

Tratamento de efluentes de branqueamento de polpa celulósica em reator anaeróbio seguido de processo oxidativo avançado.

ADELA TATIANA RODRIGUEZ CHAPARRO

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Ciências – Engenharia Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Professor Titular **EDUARDO CLETO PIRES**

São Carlos

2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

R696t Rodriguez Chaparro, Adela Tatiana
 Tratamento de efluentes de branqueamento de polpa
 celulósica em reator anaeróbio seguido de processo
 oxidativo avançado / Adela Tatiana Rodriguez Chaparro ;
 orientador: Eduardo Cleto Pires. -- São Carlos, 2010.

 Tese (Doutorado-Programa de Pós-Graduação e Área de
 Concentração em Hidráulica e Saneamento) -- Escola de
 Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo,
 2010.

 1. Tratamento biológico anaeróbio. 2. Ecotoxicologia.
 3. Ozônio. 4. Espectrofotometria. 5. AOX. 6. Água
 residuária industrial. I. Título.

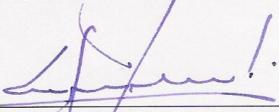
FOLHA DE JULGAMENTOCandidato(a): Ingeniero Civil **ADELA TATIANA RODRIGUEZ CHAPARRO**.

Tese defendida e julgada em 07/01/2010 perante a Comissão Julgadora:



Prof. Titular **EDUARDO CLETO PIRES (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovada



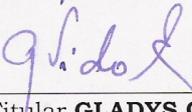
Prof. Titular **EUGENIO FORESTI**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

APROVADA



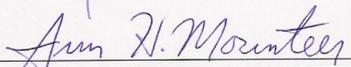
Prof. Associado **MARCELO ZAIAT**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovada



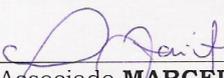
Profª. Titular **GLADYS CECILIA VIDAL SAEZ**
(Universidad de Concepción)

APROVADO

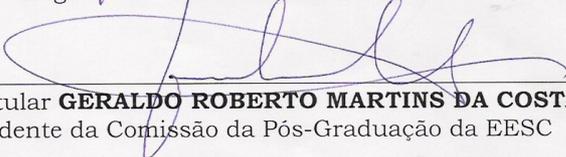


Profª. Drª. **ANN HONOR MOUNTEER**
(Universidade Federal de Viçosa/UFV)

Aprovada



Prof. Associado **MARCELO ZAIAT**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Hidráulica e Saneamento



Prof. Titular **GERALDO ROBERTO MARTINS DA COSTA**
Presidente da Comissão da Pós-Graduação da EESC

Aos meus grandes amores.....

Minha mãe, Alida, pelo grande amor, pela dedicação durante a vida toda, paciência, amizade, carinho, apoio incondicional em todos os momentos da minha vida e pelo exemplo de luta, valentia, coragem que formaram meu caráter. Fico grata por tudo, mãe, pelo resto da minha vida.

Minha irmãzinha a “quase” médica da família, Andréa, Bola, pela amizade, pelo ânimo em todos esses anos fora do meu país, pelo bate-papo no MSN, apenas com smiles nas horas vagas.

Meus dois anjos que estão no céu, meu querido pai Beto e meu grande, grande, grandíssimo amigo Miguel Alberto, El gato, pela companhia permanente em todos os momentos da minha vida. Sei que de lá vocês sempre estarão comigo até nos encontrarmos novamente. Sempre os guardarei dentro do meu coração.

Meu querido e amado esposo Fredy E., El coris, pelo amor incondicional, pelo carinho imenso, pela paciência!!, pela companhia nas provas da vida que cada dia nos fazem seres humanos mais fortes, pela grandíssima!! colaboração na realização deste sonho. Sem sua ajuda, coris, teria sido bem mais difícil concluí-lo.

A todos esses amores dedico esta Tese.....

AGRADECIMENTOS

A Deus, por guiar meus passos, e me manter no seu colo nos momentos difíceis, agradeço hoje e sempre.

À minha mãe, Alida, minha Irma Andrea, pelo imenso amor que me brindam, pelos esforços e sacrifícios para me ajudar a conquistar meus sonhos, pela malas cheias de comida e roupa Colombianas!! que me mandaram nesses anos todos fora do meu país, e pela grande amizade que nos une para a vida toda.

À minha pequena família, meu esposo Fredy, coris, pelo amor, pelo incentivo nas horas difíceis, obrigada por me acordar cedo para ir ao CHREA e Rio Claro (SP), pelos diálogos nas horas vagas e não vagas, pelos sorrisos e pela força para seguirmos juntos nesse caminho, e minha linda mascote, Lupita, sempre companheira e disposta em alegrar a casa.

Ao meu querido orientador e amigo o Dr. Eduardo Cleto Pires, pela sua inteira disposição, orientação, paciência, pela grande confiança que sempre depositou em mim, pela bondade e finura de trato. Fico grata hoje e sempre.

À minha grande amiga Brasileira a professora Elizabeth Mattos de Moraes e seu esposo Don Pedro, pela sua imensa bondade, linda amizade que me ofereceu e guardarei no meu coração, pela paciência, inteira colaboração na realização de ensaios, na revisão da tese, pela companhia nos momentos tristes e nos momentos alegres nessa etapa da minha vida, pelos conselhos de culinária (em especial sobremesas!!!!) e pela confiança que sempre depositou em mim.

Ao meu amigo e colega de pesquisa Diego Ruas e sua esposa Ana Flavia, pela paciência, companhia nas duras jornadas de laboratório, pelas discussões de como salvar o mundo e pelo cuidado compartilhado do “RAHLFINHO”.

Aos colegas de pesquisa Daniel Medeiros e Thiago Momenti pelas sugestões, e pela ajuda no início do trabalho.

À Universidad Militar Nueva Granada (Bogotá- Colômbia) pela grande oportunidade de estar hoje aqui, e em especial à Geóloga Adriana Cárdenas e à Eng^a. Catalina Morales Rodriguez pela sempre grande colaboração e disposição em todas as tarefas encomendadas.

Ao pessoal técnico do Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada (CRHEA), em especial à professora Clarice, Amandio, Danilo Barbosa, pela sua imensa colaboração e paciência na hora de colocar as *Daphnias* nos copos da montagem e por me ensinar um pouquinho de ecotox.

Ao pessoal do Laboratório de Mutagênese do Instituto de Biociências da UNESP de Rio Claro, em especial à Dr. Maria Aparecida Marin Morales pela colaboração nos testes com *Allium cepa*, pela paciência e disponibilidade. À Bióloga Jacqueline Bianchi por me ensinar a fazer a primeira lâmina da minha vida e pela paciência na leitura dos ensaios.

Ao pessoal do Laboratório de Processos Biológicos (LPB), em especial a Maria Ângela Tallarico Adorno, “Janja,” pela sua disposição e ajuda indispensável.

Ao pessoal do Laboratório de Saneamento, em especial a Júlio, Paulo, Cidinha e Juliana pela colaboração no andamento desta pesquisa.

Aos professores presentes na banca examinadora da qualificação e da defesa, Professor Eduardo Cleto Pires, Professor Marcelo Zaiat, Professora Clarice Maria Botta, Professor Luiz Antonio Daniel, Professor Eugenio Foresti, Professora Ann Mounteer, Professora Gladys Vidal, pelas valiosas sugestões e críticas na avaliação desta pesquisa.

Aos funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento, programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de São Carlos, Rose, Jaque, Pavi, Sá e Roberto, sempre dispostos em ajudar.

A Sirley e Beth, pela companhia no Laboratório, pelo cafezinho da manhã e pelas conversas nas horas vagas.

À FAPESP pela bolsa de estudo concedida e suporte financeiro investido nesta pesquisa.

Às empresas fornecedoras dos efluentes para a realização desta pesquisa, Indústrias Votorantim Celulose e Papel e RIPASA Celulose e Papel.

E a todos os que me encontrei neste caminho, e me ajudaram a atingir esse sonho, agradeço hoje e sempre....

We are such stuff. As Dreams are made on....

William Shakespeare.

RESUMO

CHAPARRO R,T. (2009). *Tratamento de efluentes de branqueamento de polpa celulósica em reator anaeróbio seguido de processo oxidativo avançado.* Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, Brasil.

A remoção da matéria orgânica biodegradável e não biodegradável presente em efluentes de branqueamento de polpa celulósica kraft foi investigado utilizando processos biológicos anaeróbios seguidos de processos de oxidação avançada (POA) baseados em ozônio. Os experimentos foram realizados utilizando-se efluentes da planta de branqueamento de polpa celulósica kraft de duas indústrias. O reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) em escala de bancada operou em regime contínuo durante 418 dias e o efluente biotratado era submetido à oxidação avançada aplicando ozônio e ozônio/UV em regime de batelada. Os resultados demonstraram que a sequência de tratamento Anaeróbio + POA baseados em ozônio, favoreceu satisfatoriamente a remoção da matéria orgânica (biodegradável e não biodegradável) presente no efluente de branqueamento de polpa celulósica Kraft, medida como DQO, COd, AOX, lignina solúvel em ácido (LSA), e valores da absorbância em comprimentos de onda na região UV-VIS do espectro (UV₂₁₅, UV₂₅₄, UV₂₈₀, VIS₃₄₆). Verificou-se com testes de ecotoxicologia aquática utilizando *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia sp*, que os efluentes de branqueamento são tóxicos aos organismos aquáticos. Do mesmo modo, ensaios de genotoxicidade utilizando células da região meristemática da raiz do *Allium cepa L* (cebola comum), revelaram que esses efluentes apresentam atividade mutagênica, genotóxica e citotóxica. No entanto, observou-se que tantos os efeitos tóxicos bem como os genotóxicos e mutagênicos, estão estreitamente relacionados com o conteúdo da matéria orgânica biodegradável, uma vez que, após o processo anaeróbio apresentaram-se remoções estatisticamente significativas para todos os efeitos já mencionados (até 100%) com concomitante remoção da demanda química de oxigênio (até 55±9%) e do carbono orgânico dissolvido (até 57±7%). Ainda, verificou-se que após a aplicação do ozônio/UV, embora, o

teste de biodegradabilidade aeróbia pelo método de Zahn Wellens revelasse que esse efluente era o mais biodegradável, tanto a toxicidade crônica como a genotoxicidade e a citotoxicidade resultaram estatisticamente significativas em relação ao controle negativo. Este resultado indica que, efetivamente a matéria orgânica biodegradável de set tipo de efluentes pode se relacionar com a presença de efeitos tóxicos e genotóxicos. Tal fato não foi verificado no caso do tratamento apenas com ozônio.

Palavras-chave: AOX, ecotoxicologia aquática, espectro UV-VIS, ozônio, polpa celulósica, processo anaerobio, Zahn-Wellens.

ABSTRACT

CHAPARRO R, T. (2009). *Treatment of bleach plant effluent in anaerobic reactor and advanced oxidation processes.* Doctoral Thesis, Sao Carlos School of Engineering, University of Sao Paulo, Sao Carlos –SP, Brazil.

Removal of biodegradable and non biodegradable organic matter present in kraft pulp mill effluent was investigated integrating an anaerobic biological process and advanced oxidation processes based on ozone. The experiments were carried out using two different Brazilian pulp mill. The bench scale Horizontal Anaerobic Immobilized Sludge Bioreactor (HAIS) was operated during 418 days; subsequently the biotreated effluent was oxidized applying ozone and ozone/UV in batch regime. The results show that the treatment sequence, anaerobic process + advanced oxidation processes based on ozone, results in removal of both organic matter biodegradable and non-biodegradable measured as chemical oxidation demand (COD), dissolved organic carbon (COD), adsorbable organic halides (AOX), acid soluble lignin (ASL) and absorbance values in the UV-VIS spectrum (i.e. UV₂₁₅, UV₂₀₅, UV₂₈₀, VIS₃₄₆). Ecotoxicological tests using *Daphnia similis* and *Ceriodaphnia sp.* confirmed that bleached kraft pulp mill is toxic to aquatic organisms. Moreover, genotoxicity tests with meristematic cells of *Allium cepa* (i.e. common onion) roots show that this type of effluent results in mutagenic, genotoxicological and citotoxicological activities. It is to be highlighted however that both toxicological and genotoxicological effects are closely related to the biodegradable organic matter, thus, after the anaerobic processes the removal of these effects occur, concomitant to reductions is chemical oxygen demand (55±9%) and dissolved organic carbon (57±7%). It was also observed that after ozone/UV application, both the chronic toxicity and genotoxicity activity were statically significant if compared with the negative control, although the Zahn Wellens test revealed that this effluent had the highest biodegradability. These results confirmed that biodegradable organic matter could be related

with toxic and genotoxic effects. In the case of ozone application alone this behavior was not observed.

Key words: Anaerobic process, AOX, aquatic ecotoxicity, UV-VIS spectrum, ozone, cellulosic pulp, Zahn-Wellens.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Contribuição dos clorofenóis aos AOX.....	8
Figura 2.2	Fluxograma típico de uma indústria de papel e celulose.....	10
Figura 2.3.	Cargas contaminantes nos diferentes estágios da produção de papel e celulose.....	12
Figura 2.4	Esquema geral de processos empregados no tratamento de efluentes das indústrias de papel e celulose.....	13
Figura 2.5	Degradação anaeróbia de compostos orgânicos complexos.....	14
Figura 2.6.	Destino dos compostos presentes nos efluentes da indústria de papel e celulose no tratamento anaeróbio mesofílico.....	16
Figura 2.7	Faixas de aplicação dos processos de oxidação avançada.....	24
Figura 2.8	Mecanismos de decomposição do ozônio em meio aquoso.....	27
Figura 2.9	Mecanismos radiculares no processo ozônio/UV.....	29
Figura 2.10	Esquema dos mecanismos de degradação em reações com ozônio/UV.....	30
Figura 4.1	Processo de branqueamento da Indústria 1	42
Figura 4.2	Processo simplificado de branqueamento da Indústria 2.....	42
Figura 4.3	Montagem do reator RAHFL e seus componentes.....	44
Figura 4.4	Diagrama do Reator anaeróbio horizontal de leito fixo e seus Componentes.....	45
Figura 4.5	Montagem do Reator POA e seus componentes.....	47
Figura 4.6	Diagrama do Reator POA e seus componentes.....	47
Figura 4.7	<i>Daphnia similis</i>	60
Figura 4.8	Esquema da metodologia para determinar a toxicidade aguda para <i>Daphnia similis</i>	61
Figura 4.9.	Esquema da metodologia para determinar a toxicidade crônica para <i>Ceriodaphnia sp.</i>	63
Figura 4.10	Divisão de testes de biodegradabilidade.....	69

Figura 4.11	Esquema resumido da metodologia seguida no teste de biodegradabilidade.....	70
Figura 4.12	Montagem do teste de biodegradabilidade aeróbia – Zahn-Wellens.....	71
Figura 5.1	Variação temporal da DQOb no RAHLF –I.....	75
Figura 5.2	Variação temporal da eficiência de remoção de DQOb no RAHLF – I....	76
Figura 5.3	Variação temporal da DQO no RAHLF-II.....	77
Figura 5.4	Variação temporal na eficiência de remoção de DQO no RAHLF-II.....	78
Figura 5.5	Variação temporal da Alcalinidade parcial no RAHLF – I.....	81
Figura 5.6	Variação temporal da Alcalinidade total no RAHLF – I.....	81
Figura 5.7	Variação temporal da relação AI/AP no RAHLF - I.....	82
Figura 5.8	Variação temporal da relação AVT/AT no RAHLF - I.....	83
Figura 5.9	Variação temporal da Alcalinidade parcial no RAHLF-II.....	84
Figura 5.10	Variação temporal da Alcalinidade total no RAHLF-II.....	84
Figura 5.11	Variação temporal da relação AI/AP no efluente do RAHLF-II.....	85
Figura 5.12	Variação temporal da relação AVT/AT no efluente do RAHLF-II.....	85
Figura 5.13	Valores médios de absorvância em diferentes comprimentos de onda nas regiões UV-VIS do afluente e efluente do RAHLF	87
Figura 5.14	Eficiência média de remoção de compostos organoclorados e derivados da lignina no RAHLF.....	92
Figura 5.15	Comparação do ácido húmico precipitado em ácido no afluente e efluente do RAHLF-II.....	97
Figura 5.16	Valor da unidade toxicológica aguda e crônica.....	100
Figura 5.17	Exemplos de aberrações cromossômicas, micronúcleos e ciclo mitótico observados nas células meristemáticas da raiz de <i>Allium cepa L.</i>	103
Figura 5.18	Variação da intensidade de radiação UV na profundidade da lâmina Líquida.....	106
Figura 5.19	Massas removidas de DQOd e AOX para diferentes massas aplicadas de ozônio.....	107
Figura 5.20	Eficiência média de remoção DQO por ozônio e BIO+Ozônio-I nos diferentes consumos específicos.....	108
Figura 5.21	Comparação da eficiência média de remoção da DQO e COD, aplicando ozônio -I para os diferentes consumos específicos.....	109
Figura 5.22	Massas removidas de DQO e COD no BIO+POA-II.....	111

Figura 5.23(a) Valores médios de absorvância na região UV-VIS para consumo específico de ozônio de 0,15mgO ₃ /DQOin.....	113
Figura 5.23(b) Valores médios de absorvância na região UV-VIS para consumo específico de ozônio de 0,29mgO ₃ /DQOin.....	113
Figura 5.23(c) Valores médios de absorvância na região UV-VIS para consumo específico de ozônio de 0,45mgO ₃ /DQOin.....	113
Figura 5.23(d) Valores médios de absorvância na região UV-VIS para consumo específico de ozônio de 0,74mgO ₃ /DQOin.....	113
Figura 5.24 Valores médios de absorvância na região UV-VIS para consumo específico de ozônio de 0,74mgO ₃ /mgDQOin no tratamento aplicando ozônio/UV.....	116
Figura 5.25 Comparações entre os valores das eficiências médias de remoção nas absorvâncias dos comprimentos de onda no espectro UV-VIS pela aplicação de ozônio e ozônio/UV-I.....	117
Figura 5.26 Valores médios de absorvância na região UV-VIS para o tratamento BIO +POA-II.....	118
Figura 5.27 Eficiência média de remoção de AOX pelo tratamento ozônio e BIO+ozônio-I, nos diferentes consumos específicos.....	122
Figura 5.28 Eficiência média de remoção da Cor por ozônio e BIO+ozônio, nos diferentes consumos específicos.....	123
Figura 5.29. Eficiência média de remoção de AOX, fenóis totais, cor e LSA aplicando ozônio/UV no consumo específico de 0,74mgO ₃ /mgDQOin.....	125
Figura 5.30 Comparação das eficiências médias de remoção de AOX, fenóis totais, LSA e a cor aplicando ozônio e ozonio/UV no consumo especifico de 0,74mgO ₃ /mgDQOin.....	126
Figura 5.31 Valor da unidade toxicológica aguda e níveis de confiança (Maximo e mínimo para 95%) no BIO+POA-II.....	129
Figura 5.32 Valor da unidade toxicológica crônica e níveis de confiança (máximo e mínimo para 95%) no BIO+POA-II.....	130
Figura 5.33 Curvas de degradação pelo método de Zahn – Wellens.....	135
Figura 5.34 Modelos cinéticos da degradação de AOX aplicando ozônio.....	141
Figura 5.35 Modelos cinéticos da degradação de AOX aplicando ozônio/UV.....	142
Figura 5.36 Modelos cinéticos da degradação da LSA aplicando ozônio.....	143

Figura 5.37 Modelos cinéticos da degradação da LSA aplicando ozônio/UV.....	143
Figura 5.38 Modelos cinéticos da degradação de DQOd aplicando ozônio.....	144
Figura 5.39 Modelos cinéticos da degradação de DQOd aplicando ozônio/UV.....	145
Figura D1 Vista geral do inoculo.....	180
Figura D2 Vista geral da montagem do teste de Zahn- Wellens.....	180
Figura G1 Sensibilidade para <i>Ceriodapnia silvestrii</i> (substância teste: NaCl).....	210
Figura G2 Sensibilidade para <i>Ceriodapnia dubia</i> (substância teste: NaCl).....	210
Figura H1 Decaimento da absorbância na região do espectro após aplicação com ozônio.....	211
Figura H2 Decaimento da absorbância na região do espectro após aplicação com ozônio/UV.....	211
Figura H3 Decaimento da absorbância em 205 nm aplicando ozônio.....	212
Figura H4 Decaimento da absorbância em 205 nm aplicando ozônio/UV.....	212
Figura H5 Decaimento da absorbância em 215 nm aplicando ozônio.....	213
Figura H6 Decaimento da absorbância em 215 nm aplicando ozônio/UV.....	213
Figura H7 Decaimento da absorbância em 254 nm aplicando ozônio.....	214
Figura H8 Decaimento da absorbância em 254 nm aplicando ozônio/UV.....	214
Figura H9 Decaimento da absorbância em 272 nm aplicando ozônio.....	215
Figura H10 Decaimento da absorbância em 272 nm aplicando ozônio/UV.....	215
Figura H11 Decaimento da absorbância em 280 nm aplicando ozônio.....	216
Figura H12 Decaimento da absorbância em 280 nm aplicando ozônio/UV.....	216
Figura H13 Decaimento da absorbância em 436 nm aplicando ozônio.....	217
Figura H14 Decaimento da absorbância em 436 nm aplicando ozônio/UV.....	217
Figura H15 Decaimento da absorbância em 346 nm aplicando ozônio.....	218
Figura H16 Decaimento da absorbância em 190 nm aplicando ozônio/UV.....	218

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Propriedades químicas da lignina“kraft”	6
Tabela 2.2. Poluentes produzidos em cada etapa do processo.....	9
Tabela 2.3 Valores máximos admissíveis no efluente final no setor papelero.....	11
Tabela 2.4 Agentes oxidantes e seus potenciais de oxidação.....	20
Tabela 2.5 Classificação dos processos de oxidação avançada de acordo com os tipos de agentes oxidantes.....	21
Tabela 2.6 Solubilidade do ozônio em água.....	25
Tabela 2.7 Estudos selecionados da aplicação de POA em efluentes de celulose e papel publicados no período 1988 – 2008.....	31
Tabela 2.8 Estudos selecionados da aplicação de POA integrados com processos biológicos, publicados no período 1999 e 2007.....	36
Tabela 4.1 Características operacionais do sistema de produção do ozônio.....	46
Tabela 4.2 Condições operacionais da aplicação de ozônio e ozônio/UV - Indústria 1..	53
Tabela 4.3 Condições operacionais da aplicação de ozônio e ozônio/UV - Indústria 2...	53
Tabela 4.4 Características estudadas ao longo do estudo.....	54
Tabela 4.5 Critérios de análise da SUVA.....	58
Tabela 4.6 Resumo dos requisitos dos ensaios de toxicidade aguda e crônica.....	64
Tabela 4.7 Metodologia seguida no teste de <i>Allium cepa L.</i>	66
Tabela 5.1 Características iniciais do efluente de branqueamento das indústrias estudadas.....	73
Tabela 5.2 Eficiência média de remoção de matéria orgânica no RAHLF –I.....	76
Tabela 5.3 Eficiência média de remoção de matéria orgânica RAHLF –II.....	78
Tabela 5.4 Caracterização e eficiências médias de redução de compostos orgânicos medidos em diferentes comprimentos de onda no espectro UV-VIS dos efluentes do RAHLF.....	88

Tabela 5.5. Valores médios relativos e específicos da absorbância no espectro UV-VIS para o tratamento no RAHLF.....	89
Tabela 5.6 Caracterização e eficiência média de remoção de compostos organoclorados e derivados da lignina no RAHLF.....	93
Tabela 5.7. Valores do CE ₅₀ para efeito tóxico agudo e do IC _{p25} para o efeito tóxico crônico no RAHLF –II.....	99
Tabela 5.8 Comparação das frequências de índice mitótico, Aberrações cromossômicas e Micronúcleos em células meristemáticas de <i>A.cepa</i> , após exposições nos tratamentos.....	101
Tabela 5.9 Massa aplicadas de ozônio e valor médio de massa removida de DQO e COd –I.....	109
Tabela 5.10 Eficiência média de remoção de DQO e COd no BIO+POA-II.....	111
Tabela 5.11 Eficiência média de remoção da absorbância nos diferentes comprimentos de onda para o tratamento com Ozônio e BIO+ Ozônio-I.....	114
Tabela 5.12 Valores relativos e específicos da absorbância no espectro UV-VIS para o tratamento BIO+ozônio-I.....	115
Tabela 5.13. Caracterização e eficiência média de remoção da absorbância em diferentes comprimentos de onda do espectro UV-VIS. BIO+Ozônio/UV-I.....	116
Tabela 5.14. Valores médios relativos e específicos da absorbância no espectro UV-VIS para o tratamento Ozônio/UV – I.....	117
Tabela 5.15 Eficiência média de remoção da absorbância nos diferentes comprimentos de onda no BIO+POA-II.	119
Tabela 5.16 Valores relativos e específicas da absorbância no espectro UV-VIS para o tratamento. BIO+POA-II.....	119
Tabela 5.17 Eficiência média de remoção de fenóis totais e % de descloração no tratamento com Ozônio –I.....	122
Tabela 5.18 Eficiência média de remoção de lignina solúvel em ácido aplicando ozônio no tratamento integrado BIO+POA-I.....	124
Tabela 5.19 Eficiência média de remoção de AOX, fenóis totais e lignina solúvel em ácido no tratamento BIO+POA-II.....	127

Tabela 5.20	Valores do CE ₅₀ para efeito tóxico agudo e do IC _{p25} para o efeito tóxico crônico no BIO+POA –II.....	129
Tabela 5.21.	Comparação das frequências de índice mitótico, Aberrações cromossômicas e Micronúcleos em células meristemáticas de <i>A. cepa</i> , após exposições nos tratamentos BIO+POA-II.....	132
Tabela 5.22.	Porcentagem de degradação Zahn-Wellens para o efluente do RAHFL-II....	133
Tabela 5.23.	Porcentagem de degradação Zahn-Wellens para o efluente do ozônio-II.....	133
Tabela 5.24.	Porcentagem de degradação Zahn-Wellens para o efluente do ozônio/UV-II.....	134
Tabela 5.25	Eficiência média de remoção de compostos organoclorados, da lignina e seus derivados nos tratamentos aplicados nos efluentes das Indústrias 1 e 2.	138
Tabela 5.26	Resultados ANOVA no tratamento integrado BIO+POA aplicado nos efluentes das Indústrias 1 e 2.....	139
Tabela 5.27	Resumo dos parâmetros cinéticos da aplicação de ozônio e ozônio/UV ao efluente biotratado no RAHLF.....	146
Tabela 5.28	Constantes de decaimento de primeira ordem e coeficiente de correlação na região do espectro UV-VIS após aplicação de ozônio e ozônio/UV.	148
Tabela 5.29	Valores do EE/O na região do espectro UV-VIS após aplicação de ozônio e ozônio/UV.	148
Tabela 5.30	Custo do consumo de energia elétrica para aplicação de ozônio e ozônio/UV ao efluente do RAHLF na região do espectro UV-VIS.	149
Tabela C1	Registro fotográfico das etapas do ensaio com <i>Allium cepa</i> L.....	176
Tabela D1.	Condições experimentais finais adotadas durante o ensaio ZW.....	179
Tabela E1	Produção estimada de ozônio no gerador EAGLESAT PXZ3507.....	182
Tabela F1.	Dados experimentais da Demanda química de oxigênio – RAHLF-I.....	183
Tabela F2	Dados experimentais do pH – RAHLF-I.....	184
Tabela F3	Dados experimentais da Alcalinidade – RAHLF-I.....	185
Tabela F4	Dados experimentais dos Ácidos voláteis totais – RAHLF-I.....	186
Tabela F5	Dados experimentais do Cloreto – RAHLF-I.....	187
Tabela F6	Dados experimentais – RAHLF + Ozônio- I.....	188

Tabela F7	Dados experimentais das absorvâncias em diferentes comprimentos de onda na região do espectro UV-VIS – RAHLF + Ozônio- I.....	189
Tabela F8	Dados experimentais – RAHLF + Ozônio/UV- I.....	190
Tabela F9	Dados experimentais das absorvâncias em diferentes comprimentos de onda na região do espectro UV-VIS – RAHLF + Ozônio/UV- I.....	190
Tabela F10	Dados experimentais da Demanda química de oxigênio – RAHLF-II.....	191
Tabela F11	Dados experimentais do pH – RAHLF-II.....	192
Tabela F12	Dados experimentais da Alcalinidade – RAHLF-II.....	193
Tabela F13	Dados experimentais dos Ácidos voláteis totais – RAHLF-II.....	194
Tabela F14	Dados experimentais – RAHLF + Ozônio- II.....	194
Tabela F15	Dados experimentais das absorvâncias em diferentes comprimentos de onda na região do espectro UV-VIS – RAHLF + Ozônio- II.....	196
Tabela F16	Dados experimentais – RAHLF + Ozônio/UV- II.....	197
Tabela F17	Dados experimentais das absorvâncias em diferentes comprimentos de onda na região do espectro UV-VIS – RAHLF + Ozônio/UV- II.....	198
Tabela F18	Dados experimentais do estudo cinético aplicando Ozônio – II.....	199
Tabela F19	Dados experimentais do estudo cinético aplicando Ozônio/UV – II.....	200
Tabela F20	Caracterização inicial da mistura ácido-alcalino sem ajuste de pH do efluente de branqueamento da Industria 2.....	201
Tabela G1	Dados da análise de sensibilidade para <i>Ceriodaphnia dúbia</i> e <i>Ceriodaphnia silvestrii</i>	209

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

AP	Alcalinidade Parcial (mgCaCO ₃ /L)
AI	Alcalinidade Intermediária (mgCaCO ₃ /L)
AT	Alcalinidade Total (mgCaCO ₃ /L)
ANOVA	Análise de variância
AOX	Adsorbable organic halogen (halogênio orgânico absorvível) (mg Cl ⁻ /L)
AGV	Ácidos graxos voláteis
AVT	Ácidos voláteis totais (mg/ L)
BIO	Tratamento biológico
BPM	Boas práticas de manufactura
BRS	Bactérias redutoras de sulfato
CE₅₀	Concentração efetiva mediana (%)
COd	Carbono orgânico dissolvido (mg/ L)
COT	Carbono orgânico total (mg /L)
COV	Compostos orgânicos volateis
CMTP	Chemithermomechanical pulps
CPPA	Canadian Pulp and Paper Association
DBO₅	Demanda bioquímica de oxigênio medida em 5 dias (mg/ L)
DBO₅/DQO	Razão de biodegradabilidade aeróbia
Da	Dalton (massa molar, 1Da = 1 g/mol)
Dap	Dosagem aplicada (W.h/m ³)
DQOb	Demanda química de oxigênio bruta (mg /L)
DQOd	Demanda química de oxigênio dissolvida (mg/L)
DQO_{in}	Demanda química de oxigênio inicial (mg/L)
ECF	Elementary Chlorine Free ou Livre de Cloro Elementar
EE/O	Consumo de Energia Elétrica por ordem (kWh/m ³ .ordem)
EOX	Extractable organic halides (organohalogenos extraíveis)

FAC	Frequência de aberrações cromossômicas
FMUT	Frequência de atividade mutagênica
HMW	High molecular weight (alta massa molar)
HRH	Radical orgânico (produto da reação entre o radical hidroxila e os compostos orgânicos).
IC_{p25}	Concentração de inibição (%)
IM	Índice mitótico
LMW	Low molecular weight (baixa massa molar)
LSA	Lignina Solúvel em Ácido (mg /L)
MOR	Matéria orgânica recalcitrante
MOD	Matéria orgânica dissolvida
MON	Matéria orgânica natural
OH•	Radical hidroxila
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development
POA	Processo de oxidação avançada
PSA	Pressure Swing Adsorption
RAHLF	Reator anaeróbio horizontal de leito fixo
Sc	Scavengers (espécies inibidoras)
SMP	Soluble Microbial Products
ST	Sólidos totais (mg/L)
SDT	Sólidos dissolvidos totais (mg/L)
SST	Sólidos suspensos totais (mg /L)
SUVA	Specific Ultraviolet Absorption (L/mg.m)
RA	Resinas ácidas
TAML®	Catalisador + peróxido de hidrogênio
TCF	Total Chlorine Free ou Totalmente Livre de Cloro
TDH	Tempo de detenção hidráulica
TPS	Tonelada de polpa seca
TiO₂	Dióxido de titânio
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UNT	Unidade nefelométrica de turbidez
U.C	Unidade de cor
UT_a	Unidade toxicológica aguda
UT_c	Unidade toxicológica crônica

US	Ultrassom
UE	União Européia
UV	Radiação ultravioleta
WAO	Wet air oxidation
Z	Ozônio
ε	Porosidade do leito (%)
λ	Comprimento de onda (nm)
k_o	Velocidade específica de reação
$^{\circ}\text{C}$	Graus Centígrados
$^{\circ}\text{K}$	Graus Kelvin
ΔH_f°	Energia livre (KJ/mol)
M	Molaridade (mol/L)
O_2	Oxigênio
O_3	Ozônio
O_3^{\bullet}	Radical ozonida
O_2^{-}	Íon superóxido

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações iniciais	1
1.2 Definição do problema	2
REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Produção de polpa celulósica	5
2.2 Tratamento de efluentes.....	10
2.1.1 Processos biológicos anaeróbios	13
2.1.1.1 Aplicação de processos biológicos anaeróbios em efluentes da indústria de.....	
celulose e papel.....	15
2.1.2 Processos de oxidação avançada	18
2.1.2.1 Ozônio	25
2.1.2.2 Ozônio/UV.....	28
2.1.2.3 Aplicação de processos de oxidação avançada em efluentes da indústria de.....	
celulose e papel.....	30
2.1.3 Integração de processos de oxidação avançada com processos biológicos.....	35
OBJETIVOS	39

MATERIAL E METODOS.....	41
4.1 Água residuária	41
4.2 Projeto do sistema de tratamento	43
4.2.1 Reator Anaeróbio de Leito fixo (RAHLF).....	43
4.2.2 Reator para os processos de oxidação avançada (RPOA).....	45
4.3 Projeto experimental	48
4.3.1 Processo biológico anaeróbio – reator RAHLF	48
4.3.2 Oxidação avançada – reator POA.	49
4.3.3 Características físico-químicas.....	54
4.3.4 Características Ecogenotoxicológicas.....	59
4.3.5 Biodegradabilidade Aeróbia – Zahn Wellens modificado.....	67
RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
5.1 Caracterização dos efluentes das indústrias de celulose kraft branqueada	73
5.2 Desempenho do reator anaeróbio horizontal de leito fixo	74
5.2.1 Efeitos na DQO, COd e DBO ₅ /DQO.	74
5.2.2 Efeitos do pH, da alcalinidade e de ácidos voláteis totais.....	80
5.2.3 Efeitos nas absorções de comprimentos de onda nas regiões do espectro UV e VIS..	86
5.2.4 Efeito nos AOX, cloreto, cor, lignina solúvel em ácido e fenóis totais.	91
5.2.5 Efeito na toxicidade aguda e crônica	97
5.2.6 Efeito na citotoxicidade, mutagenicidade e genotoxicidade.....	101
5.2.7 Considerações finais sobre o desempenho do RAHLF.....	104

5.3	Aplicação de ozônio e ozônio/UV ao efluente do reator RAHLF.....	105
5.3.1	Efeitos na DQO e COd	108
5.3.2	Efeito nas absorções de comprimento de onda nas regiões UV e VIS.....	111
5.3.3	Efeito em AOX, cloreto, cor, lignina solúvel em ácido e fenóis totais.	121
5.3.4	Efeito sobre as toxicidades aguda e crônica.	127
5.3.5	Efeito na citotoxicidade, mutagenicidade e genotoxicidade	131
5.3.6	Efeito na biodegradabilidade aeróbia.	132
5.4	Considerações finais do desempenho do tratamento BIO+POA.....	137
5.5	Estudos cinéticos da aplicação de ozônio e ozônio/UV.	140
5.5.1	Efeito nos AOX	140
5.5.2	Efeitos na Lignina solúvel em ácido.....	142
5.5.3	Efeito na DQO _d	144
5.6	Consumo de energia elétrica para aplicação de ozônio e ozônio/UV.	146
	CONCLUSÕES.....	151
	RECOMENDAÇÕES.....	153
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155
	APENDICES	171
A.	Metodología para a determinação de AOX no DEXTAR Vertical 1600	171
B.	Rotina para a calculo do CE ₅₀ e do IC _{p25}	174
C.	Registro fotográfico da montagem do ensaio com Allium cepa L.	176
D.	Metodologia do ensaio de Zahn Wellens (Adaptado de OECD-302B).....	178

E.	Resultados da produção de ozônio.....	182
F.	Resultados experimentais.....	183
G.	Resultados da análise da toxicidade aguda, crônica e sensibilidade dos organismos -teste.....	202
H.	Decaimento dos valores da absorbância na região do espectro UV-VIS após.....	211
	aplicação de ozônio e ozônio/UV.	211

INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

A fabricação de polpa celulósica baseia-se em uma série de processos que tem a finalidade de remover lignina e compostos responsáveis pela coloração do produto. O processo de polpação kraft utiliza produtos como o sulfeto de sódio e hidróxido de sódio para separar esses compostos. Como resultado das reações entre esses reagentes e os constituintes da madeira, são formados vários subprodutos que podem, eventualmente, estar presentes no sistema de tratamento de águas residuárias da indústria. A polpa celulósica oriunda dos cavacos de madeira apresenta coloração marrom intensa e para aplicações nobres precisa ser branqueada. *Elemental Chlorine Free* (ECF) e *Total Chlorine Free* (TCF) são duas técnicas diferentes utilizadas atualmente no branqueamento de polpa celulósica.

A técnica ECF incorpora uma ampla fase de cozimento, deslignificação com oxigênio, aplicação de dióxido de cloro no primeiro estágio do branqueamento, seguido de aplicação de oxigênio, extração alcalina e, no final, duas aplicações de dióxido de cloro, com estágio intermediário de extração alcalina, visando maior alvura da polpa.

Na técnica de TCF, combina-se a deslignificação com oxigênio, com aplicação de peróxido de hidrogênio, em diferentes estágios durante o tratamento. Algumas vezes, para melhorar o processo de branqueamento, são utilizadas enzimas (xilose). No final, é adicionado um agente quelante, como EDTA, para prevenir os efeitos adversos de íons metálicos na polpa.

O branqueamento da polpa é realizado em vários estágios (ácido e alcalino). Como resultado do desempenho do branqueamento, a lignina residual e outros compostos que causam a cor são removidos com lavagens posteriores e dispostos no sistema de águas residuárias. Embora os processos de branqueamento ECF e TCF minimizem a formação de

compostos orgânicos recalcitrantes, ainda pode ser verificada a presença de alguns compostos não biodegradáveis produzidos nesses estágios.

Para efeito de cumprimento de limites de emissão, a matéria orgânica recalcitrante (MOR) presente nesses efluentes deve ser transformada e o teor de orgânicos presentes, reduzido significativamente. Nesse sentido, esta tese pretende propor um método para modificar a porção não biodegradável do efluente real do branqueamento de polpa celulósica kraft aumentando a remoção dos compostos orgânicos totais.

Os processos oxidativos avançados (POA) são conhecidos como tecnologias promissoras no tratamento de uma ampla faixa de poluentes orgânicos contendo porções não biodegradáveis. Esses processos envolvem reações químicas nas quais radicais oxidantes, como o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), são as principais espécies reativas. A capacidade já conhecida dos POA de modificar a estrutura molecular de compostos orgânicos tem levado à idéia de integrá-los com tratamentos biológicos convencionais e, dessa maneira, reduzir, além da quantidade de oxidante aplicado, como no caso BIO+POA, também a coloração de diversos efluentes industriais com estas características.

O tratamento anaeróbio de efluentes de branqueamento tem mostrado resultados promissores, além de vantagens quando comparado com tratamentos aeróbios, principalmente na decomposição de compostos organoclorados.

A capacidade de reduzir quantidades significativas de compostos orgânicos das águas residuárias utilizando POA, em combinação com processos biológicos anaeróbios, requer maiores conhecimentos dos desempenhos destes processos, para assim, a contribuição de cada um deles ser devidamente entendida. Em virtude do exposto, espera-se que o enfoque deste trabalho permita identificar as vantagens e desvantagens de integrar processos biológicos com POA na redução, prioritariamente, da porção orgânica recalcitrante.

1.2 Definição do problema

Com a evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de inúmeros produtos que rapidamente se tornaram de primeira necessidade, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea. Embora a sua importância seja indiscutível, a atividade industrial costuma ser responsabilizada, na maioria dos casos, pela contaminação ambiental (FREIRE et al. 2000).

Não obstante, é importante ressaltar que nesta época, de forma geral, as empresas estão muito mais preocupadas com os níveis de emissão que no passado. O mercado, já sensível às

questões ambientais, exige muito mais do que o cumprimento de limites de emissão requerido na legislação ambiental.

Atualmente existe o interesse na remoção efetiva de compostos orgânicos dos efluentes das indústrias de polpa celulósica. Como mencionado anteriormente, os efluentes dessas indústrias contêm quantidades significantes de compostos orgânicos de difícil remoção com tratamentos biológicos. Além de ser biologicamente recalcitrantes, também são responsáveis pela coloração característica desses efluentes. Em razão dessas considerações é importante que esses compostos orgânicos sejam degradados e a cor efetivamente reduzida, melhorando assim a qualidade do efluente antes de ser vertido no ambiente.

A aplicação de um pré-tratamento anaeróbio seguido da aplicação de processos de oxidação avançada baseados em ozônio em um efluente real de branqueamento de polpa celulósica kraft terá a capacidade de remover compostos recalcitrantes, não aumentando a toxicidade e preparando a água residuária para um tratamento final por processo aeróbio.

Por fim, ressalta-se que as informações encontradas na literatura a respeito de tecnologias simples e combinadas para tratar águas residuárias industriais estão mais enfocadas no estudo de características físicas e químicas globais (DQO e DBO₅). Informações sobre os efeitos de suas características ecotoxicológicas (toxicidade aguda, toxicidade crônica, mutagenicidade) são escassas. Adicionalmente, a maioria dos estudos foi feita analisando-se determinadas substâncias isoladas e não efluentes reais. Em virtude disso, a realização de estudos ecotoxicológicos com um efluente real de branqueamento de polpa celulósica kraft, permite muito maior aproximação com a realidade dos ecossistemas receptores.

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Produção de polpa celulósica

O papel é feito essencialmente a partir de fibra de celulose, sendo a madeira a principal matéria prima. A madeira contém aproximadamente 50% de água e a fração sólida é composta tipicamente por 45% de celulose, 25% de hemicelulose, 25% de lignina e 5% de outros materiais orgânicos e inorgânicos.

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais. Dependendo do tipo de planta, os teores de celulose situam-se entre 40% e 50%, para a madeira, atingindo até 99%, para o algodão. Sua principal função nas plantas é formar a base da parede celular, agindo como seu suporte estrutural. É um polissacarídeo linear, formado por unidades do monossacarídeo β -D-glucose, unidos entre si por ligações glicosídeas através dos carbonos 1 e 4 (FENGEL e WENEGER ,1989; SMOOK, 1992).

A hemicelulose, também um polissacarídeo, difere da celulose por ser constituída por vários tipos de açúcares, além de ser um polímero ramificado de cadeia curta. A lignina é uma macromolécula fenólica ramificada, que forma parte dos materiais lignocelulósicos, como o caso da madeira, das plantas e dos resíduos agrícolas.

A lignina é considerada como um dos produtos renováveis com maior abundância na natureza, porém, em relação à sua composição química e estrutura molecular, é considerada o polímero natural mais complexo e a maior fonte de compostos aromáticos. É formada nos vegetais por polimerização des-hidrogenativa de três monômeros fenilpropânicos denominados: álcool p-cumárico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (BROWNING ,1967; FENGEL e WENEGER, 1989). Também apresenta um amplo conteúdo de grupos funcionais que influenciam suas propriedades e posterior tratamento, entre eles: grupos carbonilas, metoxila, hidroxila, éteres, ésteres e sulfonatos, além das insaturações.

É importante ressaltar que as ligninas das espécies madeireiras apresentam diferenças dependentes da região de origem, das espécies, parte e idade da planta, embora sua estrutura e

composição seja sempre uma unidade de fenil-propano (FENGE e WENEGER,1989). A principal fonte industrial de lignina é a fabricação de polpa celulósica e papel, principalmente no processo de polpação.

Polpação é um processo através do qual as ligações da estrutura da madeira são rompidas. Essa operação pode ser realizada mecanicamente, quimicamente, termicamente, ou por combinação desses processos. O processo químico, chamado kraft, é o que domina a produção mundial.

Esse processo consiste no aquecimento (160 °C - 180 °C) da madeira, em reator em batelada ou contínuo, em solução de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (NaS₂) (SMOOK, 1992). No processo kraft, as águas residuárias, as emissões atmosféricas e o consumo de energia são pontos de grande interesse. Como resultado das reações ocorridas durante o aquecimento, grupos cromóforos presentes na lignina residual são liberados, tornando a polpa celulósica de coloração marrom intensa. O processo de polpação antecede o processo de branqueamento da polpa.

O branqueamento refere-se à sequência de tratamentos físicos e químicos impostos à polpa celulósica para melhorar algumas de suas propriedades tais como: alvura, limpeza e pureza química. Entre os tratamentos incluem-se a aplicação de cloro elementar, dióxido de cloro, ozônio, oxigênio e peróxido de hidrogênio, conforme a seqüência empregada em cada indústria (IPPC, 2001; SPRINGER, 2000)

Como neste trabalho as águas residuárias são oriundas de processo de polpação kraft, na Tabela 2.1 estão resumidas algumas das características mais importantes da lignina kraft.

Tabela 2.1 - Propriedades químicas da lignina “kraft”. Adaptado de GLASSER (1981).

Lignina kraft	
<i>Composição elementar</i>	
C (%)	66,0
H (%)	5,8
S (%)	1,6
<i>Grupos funcionais</i>	
OH – fenólico (%)	4,0
OH – alifático (%)	9,5
HS ⁻ (%)	3,3
OCH ₃ (%)	14,0
<i>Solubilidade</i>	Meio básico - solventes orgânicos
<i>Massa molar (g/mol)</i>	2000
<i>Ligações predominantes entre unidades</i>	Ligações C-C (tipo poliestireno) com cadeias laterais e anéis aromáticos e dialquil- éteres.

A planta de branqueamento é considerada como a principal fonte de poluição hídrica no processamento da polpa celulósica. Nos efluentes gerados nesse processo encontram-se compostos clorados derivados da lignina e dos constituintes da madeira, chamados compostos organoclorados, quantificados como AOX (organoalógenos adsorvíveis em carbono). O AOX tem sido relacionado como contribuinte à toxicidade aguda e crônica, bem como à mutagenicidade em organismos vivos (ALI e SREEKRISHNAN, 2001; RANA et al. 2004; SAVANT et al. 2006).

Autores como YAN e ALLEN (1994), OAHN et al. (1999) e SAVANT et al. (2006) alertaram que os compostos com baixa massa molar (LMW), menores que 1000 g/mol, são os que apresentam os maiores riscos toxicológicos, mutagênicos e carcinogênicos, devido à facilidade de penetrar a membrana celular.

No entanto, vários dos compostos organoclorados presentes nos efluentes de branqueamento são de alta massa molar (>1000 g/mol). Embora contribuam com a toxicidade, mas em menor proporção, são compostos que persistem no ambiente (OAHN et al. 1999; SPRINGER, 2000).

A crença é que os compostos organoclorados são tóxicos, porém, é importante ressaltar que compostos não clorados, como os ácidos graxos e as resinas ácidas, entre muitos outros, são também tóxicos (OAHN et al. 1999; SPRINGER, 2000). A Figura 2.1 mostra a contribuição relativa de clorofenóis aos AOX.

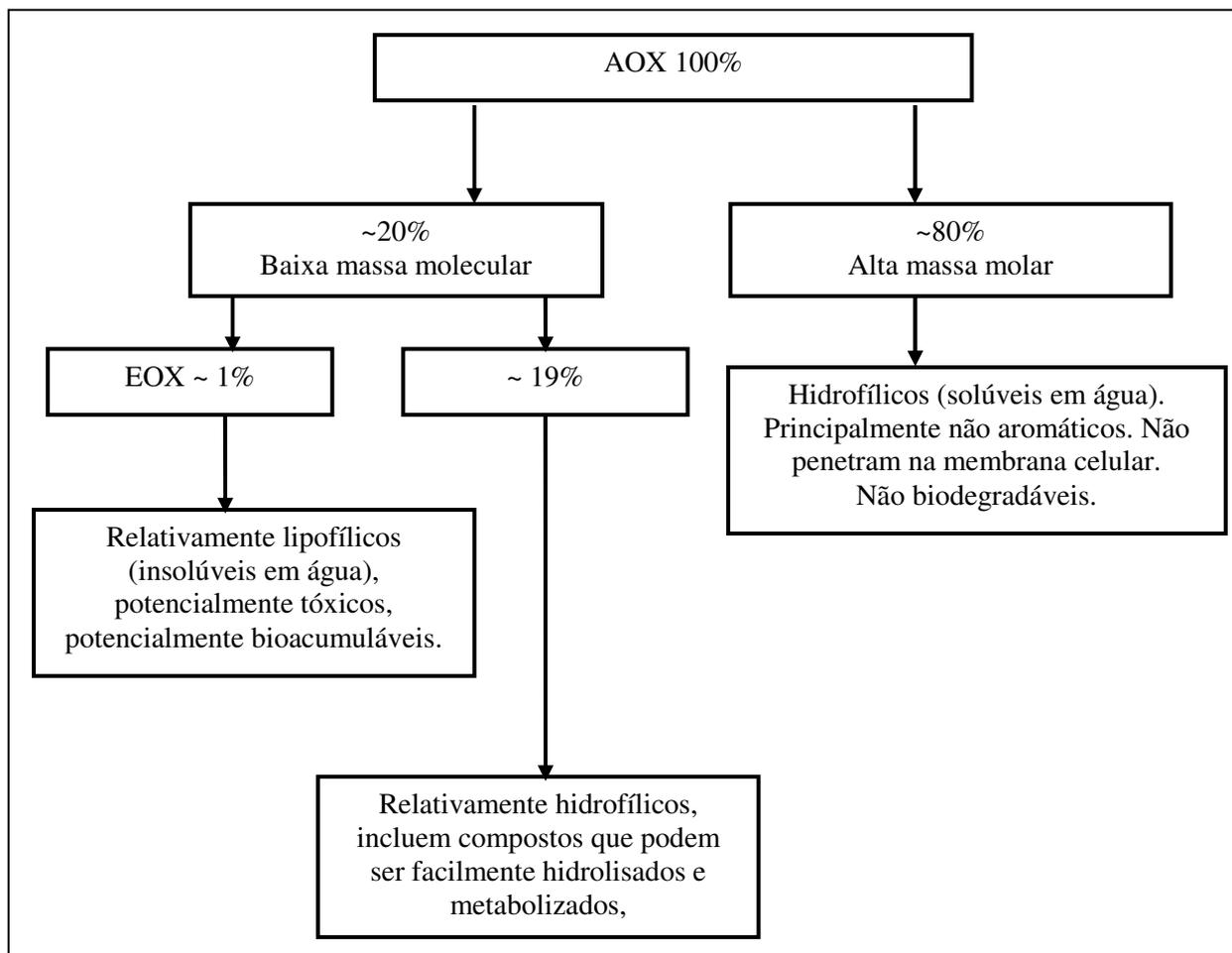


Figura 2.1 Contribuição relativa dos clorofenóis aos AOX. (adaptado de CPCB, 2007) (EOX: *extractable organic halides- halogénios orgânicos extraíveis*).

A presença das substâncias tóxicas depende da matéria prima, do processo escolhido na produção, dos aditivos usados e do tipo de combustível empregado em caldeiras, uma vez que os gases são tratados em meio aquoso (LACORTE et al. 2003). É evidente que, devido aos diferentes tipos de efluentes que são gerados durante o processo (Tabela 2.2), os despejos de duas indústrias podem ser diferentes. Como resultado, as tecnologias de tratamento serão diferentes para cada caso.

Diante desse panorama, o conhecimento dos contaminantes presentes, suas origens, graus de toxicidade e os subprodutos formados pelos tratamentos aplicados, são os grandes problemas a serem superados.

Tabela 2.2 - Poluentes produzidos em cada etapa do processo (POKHEREL e VIRARGHAVAN, 2004).

Etapa do processo	Poluentes gerados.
Preparação da madeira	A madeira é separada das cascas e transformada em cavacos. A água usada para lavar a madeira gera efluente contendo sólidos suspensos, areia e fibras.
Polpação	O efluente da polpação, chamado “licor negro”, geralmente é recuperado no processo, com geração de energia em sua queima. O “licor negro” contém as substâncias utilizadas no cozimento dos cavacos, lignina e outros extrativos da madeira. O efluente contém resinas, ácidos graxos, cor, AOX, COVs (terpenos, álcoois, fenóis, metanol, acetona, clorofórmio, etc.).
Lavagem	Os efluentes da lavagem da polpa contêm alto pH, e sólidos suspensos.
Branqueamento	Os efluentes do branqueamento contêm lignina dissolvida, carboidratos, cor, AOX, compostos orgânicos clorados tais como dioxinas, furanos, clorofenóis, COVs tais como acetona, cloreto de metileno, dissulfeto de carbono, clorofórmio, clorometano, triclorometano, etc.
Papel e derivados	O efluente gerado da máquina de papel é chamado de “água branca” e contém compostos orgânicos, corantes inorgânicos, acetona e outros compostos que dependem do tipo de papel fabricado.

O Brasil é o país líder na produção mundial de polpa celulósica de fibra curta de *Eucalyptus*. O setor de celulose e papel encerrou o ano de 2008 com produções de 11,9 milhões de toneladas de celulose e de 9,0 milhões de toneladas de papel, posicionando-o como sexto produtor mundial de celulose quando se consideram todas as fontes de fibra. O setor conta com 220 empresas em 450 municípios, localizados em 17 estados e nas 5 regiões, com 1,7 milhões de hectares de área plantada para fins industriais. O consumo per capita (2007) foi estimado em 42,2 kg/hab.ano (BRACELPA, 2008).

A Figura 2.2 apresenta um fluxograma dos processos típicos em uma indústria integrada de celulose e papel.

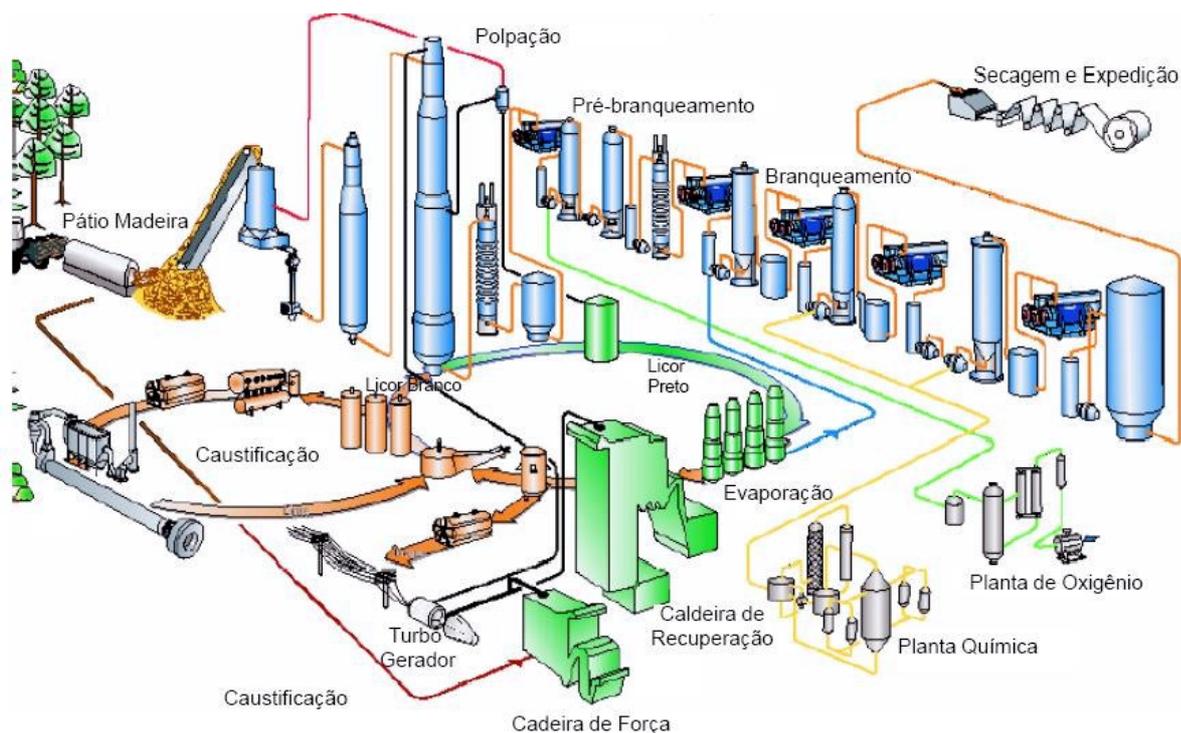


Figura 2.2 Fluxograma típico de uma indústria integrada de celulose e papel. Fonte: Empresa fornecedora do efluente para essa pesquisa.

2.2 Tratamento de efluentes

A contaminação derivada do processo de fabricação de papel e de polpa celulósica pode ser minimizada com ajustes nos processos internos na produção. DUBE et al. (2000) relatam 60% de redução na DBO do efluente final, devido ao ajuste do processo em uma fábrica no Canadá. No entanto, o tratamento externo de efluentes líquidos de vários processos se faz necessário.

Os principais parâmetros de controle da contaminação nesse tipo de indústria são: demanda bioquímica de oxigênio, demanda química de oxigênio, cor, sólidos suspensos totais, clorofenóis, dioxinas e AOX. Além disso, várias indústrias realizam também bioensaios em razão de possível toxicidade (SPRINGER, 2000). Esses parâmetros são os principais componentes na maioria das recomendações estabelecidas pelas normas ambientais. Na Tabela 2.3 observa-se uma revisão dos valores máximos admissíveis no efluente final propostos por diferentes entidades ambientais.

Tabela 2.3 - Valores máximos admissíveis no efluente final no setor papelero. (TPS: tonelada de polpa seca)

País	SST kg/TPS	DBO kg/TPS	DQO kg/TPS	AOX kg/TPS	NT kg/TPS	Fósforo kg/TPS	Cor kg/TPS	Dioxina kg/TPS	Cloratos kg/TPS	pH	Vazão m ³ /TPS
Países da UE (IPPC, 2001) Polpa branqueada	0,6 – 1,5	0,3 – 1,5	8 – 23	< 0,25	0,1 – 0,25	0,0 – 0,03					30 - 50
Países da UE (IPPC, 2001) Polpa sem branquear	0,3 – 1,0	0,2 – 0,7	5 – 10		0,1 – 0,2	0,01-0,02					15 -25
USA (EPA, 2000)				0,2				31 pg/l (TCDF)			
FINLÂNDIA (RPDC, 2007)	2,6	2,0	20	0,2			42	< 10/ pg (2,3,8 TCDD)	< 10 mg/L		
CANADA (World Bank Group, 1998)			300 mg/L 15 kg/TPS (polpa Kraft)	0,2	0,4	0,05				6 - 9	
BRASIL	<p>Não há regulamentação específica com relação ao lançamento de efluentes líquidos no setor papelero. A resolução no 357 do CONAMA de 2005 estabelece uma série de restrições ao lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora. O CONSEMA (Conselho Estadual de Meio Ambiente do estado de Rio Grande do Sul), nas resoluções 128 e 129 de 2006, estabeleceu disposições de padrões de emissão de efluentes líquidos introduzindo novas exigências relativas a toxicidade aguda, crônica e mutagenicidade. Outras instituições como o Instituto do Meio Ambiente (IBAMA), Companhia Estadual de Tecnologia Ambiental (CETESB-SP), Fundação estadual de Engenharia e Meio Ambiente (FEEMA-RJ), Instituto Ambiental do Paraná (IAP-PR) e a Companhia Pernambucana de Meio Ambiente (CPRH-PE) recomendam a utilização da análise de toxicidade dos efluentes lançados no ambiente, usando vestes padronizados com organismos.</p>										

A Figura 2.3 mostra as diferentes cargas contaminantes considerando um fluxograma típico de produção de celulose e papel, no qual a polpação é realizada pelo processo kraft.

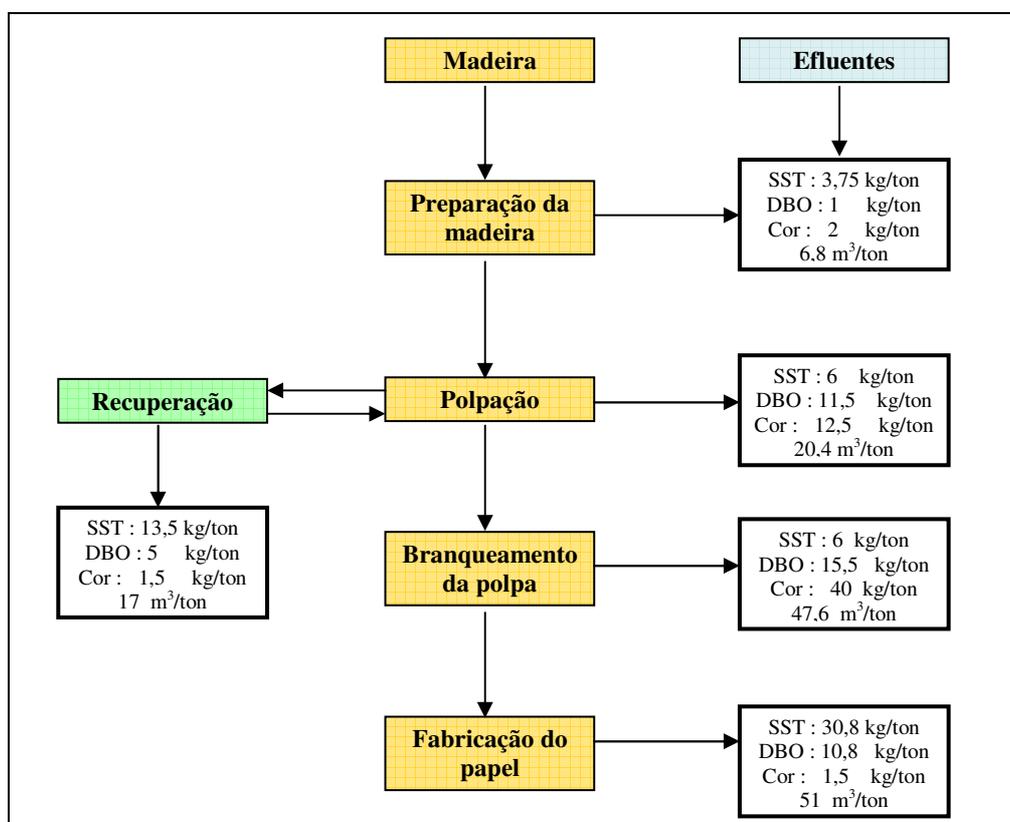


Figura 2.3. Cargas contaminantes nos diferentes estágios da produção de celulose e papel (adaptada de SPRINGER, 2000).

A análise dessa figura permite observar que, apesar de a fabricação de papel descartar volumes consideráveis de água, a planta de branqueamento produz quase o mesmo valor. Portanto, a implementação de programas de redução de consumo de água deve ser feita considerando-se os dois processos.

Observa-se que a planta de branqueamento gera as maiores concentrações de cargas contaminantes.

Devido à diversidade na composição das descargas nas indústrias de papel e celulose, várias tecnologias no tratamento de efluentes são empregadas. Na Figura 2.4 observa-se um esquema geral dos diferentes processos no tratamento desses efluentes.

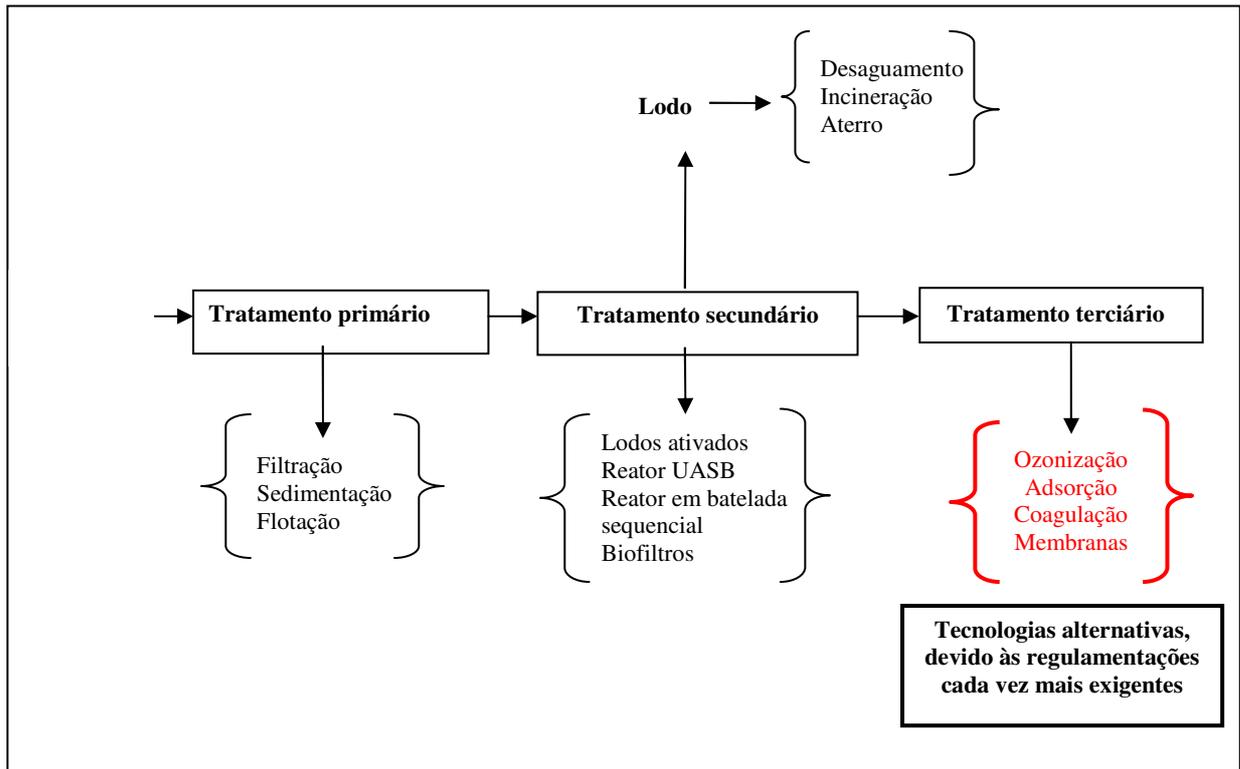


Figura 2.4 Esquema geral de processos empregados no tratamento de efluentes das indústrias de papel e celulose. (adaptada de DOBLE e KUMAR, 2005).

As principais formas de tratamento de efluentes das indústrias de papel e celulose têm sido os processos aeróbios, sendo o predominante, o de lodos ativados. Porém, segundo LEUNBERGER et al.(1985), os processos aeróbios tradicionais, como o de lodos ativados, não se mostram totalmente eficientes na degradação de compostos organoclorados, comprovadamente presentes nesses efluentes.

As indústrias de papel e celulose vêm, portanto, investindo bastante na tecnologia de tratamento anaeróbio, processo favorecido pelas altas concentrações de matéria orgânica geralmente presentes nos efluentes (POKHEREL e VIRARGHAVAN, 2004).

2.1.1 Processos biológicos anaeróbios

A digestão anaeróbia é um processo biológico natural que ocorre na ausência de oxigênio molecular, no qual as populações bacterianas interagem estreitamente para promover a fermentação estável e auto-regulada da matéria orgânica, da qual resulta como principais produtos gasosos, o metano e o gás carbônico.

Em razão de sua já reconhecida capacidade de degradar certos compostos tóxicos, a biotecnologia anaeróbia tem, atualmente, sido convertida em umas das mais procuradas

alternativas no tratamento de efluentes líquidos industriais (SPEECE, 1996; SPRINGER, 2000).

A biodegradação anaeróbia é um processo de múltiplas etapas que envolvem três grupos básicos de microrganismos. Os compostos orgânicos complexos são convertidos seqüencialmente em compostos intermediários, como se ilustra na Figura 2. 5

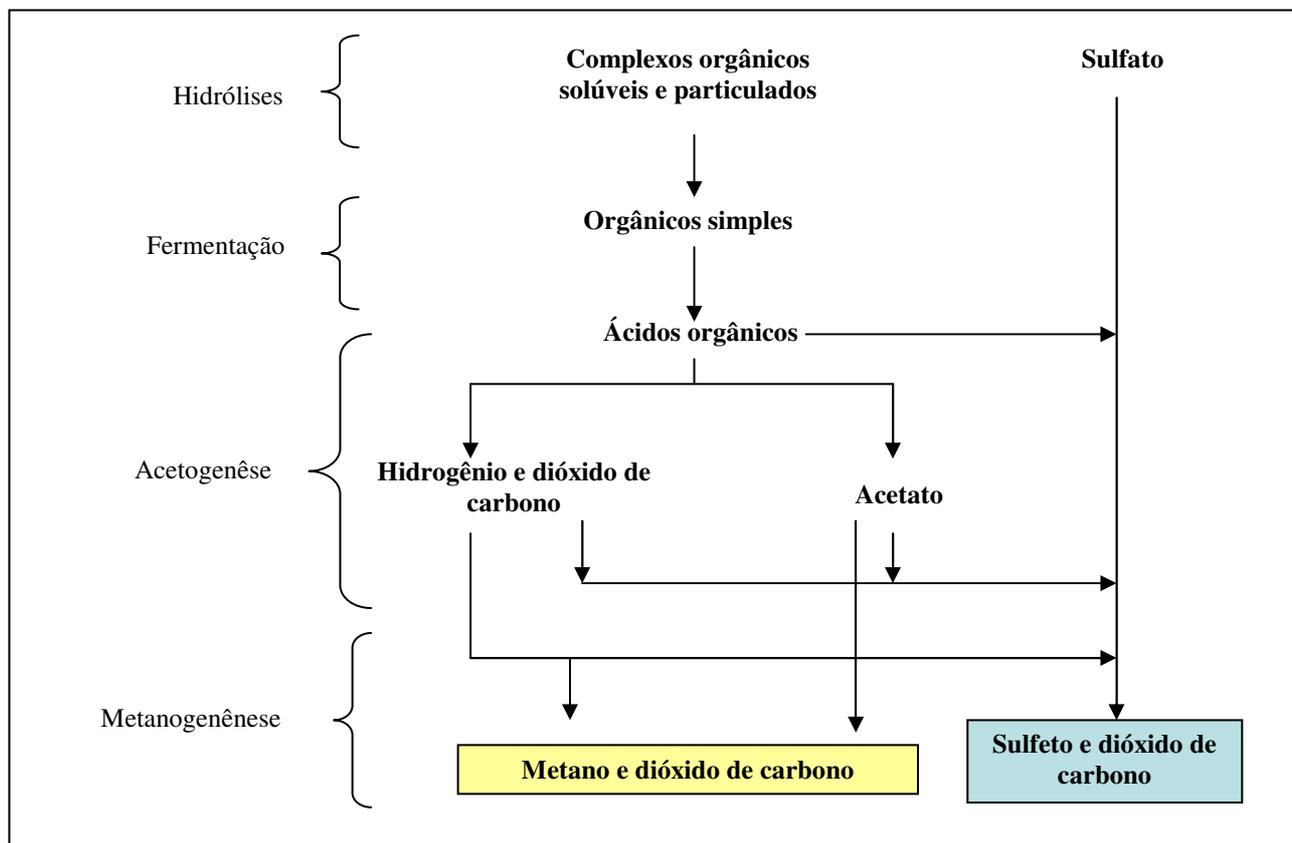


Figura 2.5 Degradação anaeróbia de compostos orgânicos complexos (adaptado de SPRINGER, 2000).

É importante ressaltar que na maioria dos efluentes da fabricação de papel e celulose, o sulfato e o sulfito presentes são utilizados pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) como receptor de elétrons. Esse grupo de bactérias compete com outros grupos pelos mesmos substratos orgânicos. Como consequência disso, a produção de metano, por unidade de substrato produzido, se reduz (SPRINGER, 2000).

Vale salientar que a toxicidade devida à presença de compostos de enxofre incrementa-se na ordem de: sulfato < tiosulfato ≤ sulfito ≤ sulfeto. Concentrações até 5000 mg/L de sulfato são ainda toleráveis para os processos anaeróbios, enquanto que concentrações de H₂S solúvel acima de 50 mg/L podem ser inibitórias (SPRINGER, 2000).

RINTALA e PUHAKKA (1994) salientam que os compostos inorgânicos de enxofre presentes nos efluentes da fabricação de papel e celulose, são efetivamente reduzidos a

sulfeto, porém, existem evidências que indicam que os compostos orgânicos sulfurados, principalmente os lignosulfonatos não são degradados sob condições anaeróbias.

2.1.1.1 Aplicação de processos biológicos anaeróbios em efluentes da indústria de celulose e papel.

O reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodos (UASB) já foi amplamente estudado. Entretanto, BUZZINI (2000) relata que, para efluentes de polpação, os grânulos desintegram-se. Além disso, como o tempo de detenção hidráulica (TDH) requerido é elevado, a velocidade ascensional torna-se muito baixa, dificultando os processos de transferência de massa.

Reatores de biomassa imobilizada em matrizes, como o reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), desenvolvido por ZAIAT et al. (1994), podem apresentar vantagens em relação às limitações do reator UASB, diminuindo consideravelmente o tempo de detenção hidráulica. Além disso, com a biomassa imobilizada, podem ser utilizadas maiores velocidades de escoamento, não acarretando o arraste da biomassa, como no caso do reator UASB.

SPEECE (1996) afirmou que os microrganismos efetivamente responsáveis pela biodegradação de substâncias de natureza recalcitrante apresentam cinética relativamente lenta de crescimento microbiano. Portanto, a imobilização da biomassa pode ser a chave do sucesso para o tratamento desses efluentes. Desse modo, a baixa taxa de degradação, que caracteriza o tratamento de substâncias recalcitrantes, pode ser compensada com altas concentrações da biomassa e prolongados tempos de residência celular.

BUZZINI e PIRES (2005) estudaram o desempenho de um reator horizontal de leito fixo, em escala de bancada, tratando licor negro diluído, contendo etanol como fonte adicional de carbono. Nesse estudo, os tempos de detenção hidráulica foram impostos entre 18 e 36 horas. A eficiência na remoção de DQO, de 86%, após o reator atingir o equilíbrio dinâmico não apresentou alterações significativas ao longo do estudo mesmo quando o tempo de detenção aplicado foi mais baixo.

Os resultados também indicaram uma vez adaptada a biomassa, a concentração de substâncias recalcitrantes dentro do reator e na interface de contato grânulo/suporte, são as características de maior interesse, em comparação com a concentração das substâncias recalcitrantes afluentes ao sistema.

Portanto, com uma apropriada configuração do reator e uma boa adaptação da biomassa, os compostos tóxicos presentes no afluente podem ser metabolizados satisfatoriamente por processos anaeróbios

SIERRA-ALVAREZ (1990) indica que, devido à limitada habilidade dos microrganismos anaeróbios em degradar estruturas cromóforas da lignina, o tratamento anaeróbio não é efetivo na remoção da cor desses efluentes. Nesse caso, de acordo com o mesmo autor, os sistemas de tratamento biológico podem ser combinados com outras tecnologias de tratamento, com o objetivo de remover e transformar os compostos recalcitrantes.

Destacam-se, ainda, na literatura, os seguintes trabalhos:

RINTALA e PUHAKKA (1994), revisando mais de 50 estudos, confirmaram as vantagens da tecnologia, e mostraram como os diferentes constituintes desses efluentes (lignina, celulose, hemicelulose, resinas e clorofenóis) interagem na degradação anaeróbia. A Figura 2.6 mostra o destino desses constituintes no metabolismo anaeróbio, conforme o exposto por esses autores.

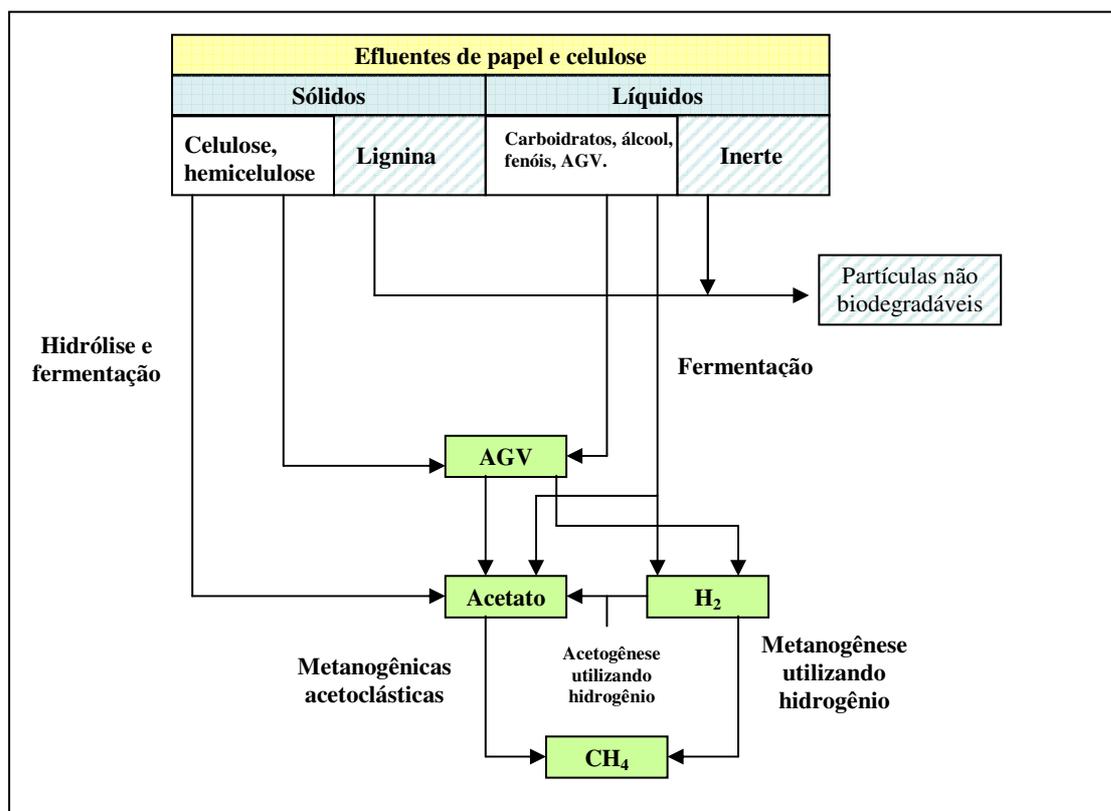


Figura 2.6. Destino dos compostos presentes nos efluentes da indústria de papel e celulose no tratamento anaeróbio mesofílico (adaptado de RINTALA e PUHAKKA, 1994). (AGV- ácidos graxos voláteis).

YU e WELANDER (1994) estudaram a remoção de compostos organoclorados e a demanda bioquímica de oxigênio do efluente da planta de branqueamento kraft de uma indústria de celulose, tratado em reator anaeróbio de leito fixo, em escala de bancada. Encontraram maiores eficiências de remoção dos compostos organoclorados medidos como AOX quando o tempo de detenção hidráulica foi maior que 10 horas; a mesma resposta foi obtida no caso da remoção da DBO₇. Relatam eficiências de 60% de redução para os AOX e de 70% de redução para a DBO₇.

ALI e SREEKRISHNAN (2001) avaliaram a influência da adição de glicose como fonte externa de carbono, adicional ao licor negro, no tratamento dos efluentes de uma planta de branqueamento de agrosresíduos em reator anaeróbio convencional, em escala de bancada para redução de DQO. A adição de 1% de glicose (m/v) produziu 80% de metano e concomitante redução de 71% na DQO. Na ausência de glicose, a redução da DQO caiu para 43%.

BUZZINI e PIRES (2002) estudaram o desempenho de um reator UASB, em escala de bancada, no tratamento de licor negro diluído, onde foi adicionado etanol como fonte externa de carbono. A eficiência média de remoção de DQO ao longo do estudo foi de 86%. Ressaltaram que, durante a realização do experimento, houve um período no qual ocorreu um choque térmico acidental, com elevação da temperatura de 30°C para cerca de 60°C durante 8h, que, após retorno às condições normais, não alterou significativamente o desempenho global do reator. Em virtude disso, esse estudo demonstrou a capacidade do consórcio microbiano de se adaptar a condições operacionais, sobretudo quando se tem um período considerável de adaptação do lodo.

VIDAL e DIEZ (2005) realizaram um estudo comparativo da inibição metanogênica de três efluentes de indústrias de papel e celulose. Também foi avaliada a influência do tipo de lodo utilizado na adaptação. Observaram que todos os efluentes estudados inibiram as arqueias metanogênicas, porém o efeito foi menor no caso da biomassa adaptada a partir de lodo floculento. As reduções de DQO no efluente do processo que utilizou madeira dura de fibra longa oscilaram entre 10% e 30%. Não foi observado, em nenhum dos casos, remoção da cor. Esse resultado foi explicado pela presença considerável de compostos com elevada massa molar nos efluentes, após o tratamento anaeróbio.

SAVANT et al. (2006) relataram resultados de vários estudos aplicando processos anaeróbios no tratamento de efluentes da fabricação de papel e celulose, com especial atenção na degradação de AOX. Ressaltaram que, apesar da já conhecida inibição das arqueias metanogênicas nesse tipo de efluentes, é possível atingir reduções consideráveis de DQO e

dos AOX pelo consórcio microbiano acidogênico. Além disso, sugeriram três mecanismos pelos quais os microrganismos anaeróbios metabolizam os AOX, a saber: utilização do composto como fonte de carbono e energia, utilização do composto como um cometaólito (a desalogenação não confere nenhum benefício para o microrganismo) e a utilização do composto como receptor de elétrons (dealo respiração).

Como visto, os tratamentos anaeróbios apresentam-se como uma tecnologia viável no tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose. Porém, na maioria dos estudos observa-se que existe uma divergência nos resultados em relação à degradação dos compostos organoclorados. Além disso, a baixa remoção de resinas, ácidos graxos e extrativos da madeira, faz com que essa tecnologia não seja suficiente na detoxificação dos efluentes.

Nesse sentido, os tratamentos anaeróbios são utilizados prioritariamente como tratamento primário. Em virtude disso e para cumprir com as normas ambientais cada vez mais exigentes, o tratamento anaeróbio deve ser associado a outros processos, que incluem: biológicos aeróbios, físicos (membranas, adsorção) e químicos (processos de oxidação avançada).

2.1.2 Processos de oxidação avançada

A oxidação química surgiu, nas últimas décadas, como uma alternativa tecnicamente viável no tratamento de resíduos perigosos e de difícil tratamento por métodos convencionais. Tradicionalmente, a oxidação biológica recebe a maior atenção na degradação dos contaminantes orgânicos, devido, principalmente, à questão econômica e à facilidade de operação. Porém, a presença de substâncias de natureza não biodegradável e seus subprodutos levam ao surgimento de inúmeros problemas operacionais, principalmente nas estações de tratamento de resíduos líquidos. Adicionalmente, os longos tempos de detenção somados ao lento início de operação do reator, fazem com que essa tecnologia não seja atrativa para o tratamento de alguns efluentes de natureza recalcitrante. ANDREOZZI et al. (1999) observaram que compostos químicos com alta estabilidade química e de difícil mineralização não são susceptíveis de ser tratados biologicamente.

Diante desse panorama, nos últimos anos têm surgido tecnologias inovadoras capazes de reduzir satisfatoriamente ou mesmo remover compostos orgânicos de diferentes tipos de águas residuárias industriais (SUTY et al. 2004).

Um conjunto de processos que pode ser apropriado ao tratamento desses compostos é conhecido como POA (Processos de Oxidação Avançada) ou TOA, (Tecnologias de Oxidação Avançada).

Os POA são métodos para uso na remediação de águas residuárias contendo poluentes orgânicos de natureza recalcitrante (OLLIS e AL-EKABI, 1993; HUANG et al. 1993; BELTRAN et al. 1997; GOGATE e PANDIT, 2004). No entanto, ainda não encontram aplicação em estações de grande porte para tratamento de águas residuárias, principalmente devido ao custo operacional elevado.

Segundo conceito estabelecido por GLAZE et al. (1987), os POA são definidos como a série de processos de oxidação que têm a capacidade de gerar radicais hidroxila ($\text{OH}\bullet$) em quantidade suficiente para melhorar o tratamento da água. O primeiro POA, descoberto por Fenton em 1894, foi a reação que recebeu seu nome (VOGELPHOL, 2007). Desde então, inúmeros processos químicos e não químicos têm sido desenvolvidos para produzir radicais hidroxila.

O radical hidroxila ($\text{OH}\bullet$) é um agente com alto poder de oxidação, tempo de vida curto, e ataca as moléculas orgânicas, não seletivamente, com velocidades constantes, na ordem de $10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (HUANG et al. 1993; ANDREOZZI et al. 1999; GOGATE e PANDIT, 2004). Seu potencial de oxidação (Tabela 2.4) é maior que outros oxidantes incluindo ozônio e peróxido de hidrogênio (LEGRINI et al. 1993).

Como resultado das reações do radical hidroxila com os compostos orgânicos, suas estruturas e propriedades químicas são alteradas: desalogenação, quebra de ligações e adição de oxigênio nessas moléculas são as maiores consequências (HUANG et al. 1993; LEGRINI et al. 1993; MARCO et al. 1997).

Compostos orgânicos contendo sistemas aromáticos ou múltiplas ligações carbono-carbono sofrem reações de adição com ($\text{OH}\bullet$), (HUANG et al. 1993), como no exemplo.



Porém, alguns dos compostos mais simples, como ácidos acético, malêico e oxálico e derivados clorados, como clorofórmio e tetracloreto, não são atacados pelo radical hidroxila (BIGDA, 1995).

Tabela 2.4 - Agentes oxidantes e seus potenciais de oxidação (HUANG et al. 1993).

Reação Redox	Potencial de Oxidação
$F_2 + 2e \rightarrow 2F^-$	2,87
$OH \bullet + H^+ + e \rightarrow H_2O$	2,33
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightarrow O_2 + H_2O$	2,07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_3O_2$	1,76
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1,68
$HClO_2 + 3H^+ + 4e \rightarrow Cl^- + 2H_2O$	1,57
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,49
$HOCL + H^+ + 2e \rightarrow Cl^- + H_2O$	1,49
$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$	1,36
$HBrO + H^+ + 2e \rightarrow Br^- + H_2O$	1,33
$O_3 + H_2O + 2e \rightarrow O_2 + 2OH^-$	1,24
$ClO_{2(gas)} + e \rightarrow ClO_2^-$	1,15
$Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^-$	1,07
$HIO + H^+ + 2e \rightarrow I^- + H_2O$	0,99
$ClO_{2(aq)} + e \rightarrow ClO_2^-$	0,95
$ClO^- + 2H_2O + 2e \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	0,90
$H_2O_2 + H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$	0,87
$ClO^{2-} + 2H_2O + 4e \rightarrow Cl^- + 4OH^-$	0,78
$BrO^- + H_2O + 2e \rightarrow Br^- + 4OH^-$	0,70
$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$	0,54
$I_3 + 3e \rightarrow 3I^-$	0,53
$IO^- + H_2O + 2e \rightarrow I^- + 2OH^-$	0,49

Vários processos podem ser classificados nessa família, a maioria deles baseada na combinação de oxidantes fortes como, por exemplo, ozônio e peróxido de hidrogênio, fotocatalise, irradiação, entre outros. Na Tabela 2.5 observa-se uma classificação dos POA mais frequentemente relatados na literatura.

Tabela 2.5 Classificação dos processos de oxidação avançada de acordo com os tipos de agentes oxidantes (adaptado de BACARDIT, 2007).

Famílias	Classes
Fotólise	UV
	UV- Vácuo
POA baseados em ozônio	Ozônio/OH ⁻
	Ozônio+UV ou H ₂ O ₂
	Ozônio+ catálise
POA baseados em peróxido de hidrogênio	Fenton
	Fotofenton
	H ₂ O ₂ /UV
	Electro-fenton
Fotocatálise	Catalisador/UV
POA de oxidação hidrotérmica	Água supercrítica
	Ar úmido
	Peroxidação com ar úmido
POA de alta energia	Ultrassom
	Feixe de elétrons
	Oxidação eletroquímica

A seguir, são explicados vários tipos dos POA com o objetivo de oferecer uma visão geral das principais características.

Processos baseados em Ozônio

Ozônio é um agente com alto potencial de oxidação (Tabela 2.4), capaz de participar em grande número de reações com compostos orgânicos e inorgânicos. Entre os agentes oxidantes, o ozônio somente é superado pelo flúor e pelo radical hidroxila.

A química da ozonização é complexa e se caracteriza pela atuação através de dois mecanismos: reação direta, com ozônio molecular dissolvido (O_3) e reação indireta, com espécies radiculares ($HO_3^\bullet, HO_2^\bullet$) formadas quando o ozônio se decompõe na água (HOIGNE e BADER, 1975, 1976).

A combinação dos dois mecanismos na remoção de substâncias depende de suas naturezas, do pH do meio e da dosagem aplicada de ozônio (BELTRAN et al. 1997).

A ozonização de compostos dissolvidos em água é considerada como POA quando o radical hidroxila for o agente oxidante (HUANG, et al. 1993; ALVARES et al. 2001; EL DIN e SMITH, 2002), isto é, quando o meio apresentar condições alcalinas. Nessas condições, três moléculas de ozônio produzem dois radicais OH^\bullet , de acordo com a equação 2.2, (GOTTSCHALK et al. 2000).



O poder do ozônio pode ser melhorado em presença de peróxido de hidrogênio e irradiação UV, de cátions metálicos como os íons férrico e ferroso, de alumina ou de catalisadores como o dióxido de titânio (PERA-TITUS et al. 2004; AGUSTINA et al. 2005).

Como nesse trabalho o objetivo é estudar os POA baseados em ozônio, explicações detalhadas sobre ozônio e ozônio/UV são apresentadas nas seções 2.2.2.1 e 2.2.2.2, respectivamente.

Processos baseados em peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é considerado um oxidante versátil, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Ácido fraco, incolor, com valor de pKa de 11,75 a 293°K, coeficiente de absorção molar de 19,6 M⁻¹ cm⁻¹ a 253,7 nm. A densidade de uma solução a 35% de peróxido de hidrogênio é 1,113 kg/m³ a 293°K e o valor da constante de Henry é de 1 Pa. L. mol⁻¹ (MATTOS et al. 2003).

Como o peróxido de hidrogênio aplicado isoladamente não é o oxidante ideal para vários compostos orgânicos, recomenda-se combiná-lo com outras substâncias, tais como, sais metálicos e ozônio ou irradiação com UV. Entre esses processos, o fenton, fotofenton, UV/H₂O₂ são reconhecidos e amplamente reportados na literatura em diversas aplicações (LEGRINI et al. 1993; ARSLAN-ALATON et al. 2002; GOGATE e PANDIT, 2004; AGUSTINA et al. 2005; SCHRANK et al. 2005., LINDEN, 2006; MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2006; RUAS, 2008).

Os POA O₃/UV, O₃/UV/H₂O₂ e UV/H₂O₂ têm demonstrado ser efetivos na descontaminação de solos e águas subterrâneas, bem como de resíduos industriais (HUANG et al. 1993).

Porém, esses processos apresentam desvantagens. Primeiramente, quando o processo inclui ozônio, a transferência de massa entre ozônio na fase gasosa e a solução aquosa representa o fator limitante; em segundo lugar, embora H₂O₂ possa eliminar essa limitação na transferência de massa, a decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de UV tem sido provada ser pouco eficiente, uma vez que seu coeficiente de absorção molar de somente 19,6 M⁻¹cm⁻¹ é muito menor que o do ozônio, de aproximadamente 3300 M⁻¹cm⁻¹. Finalmente, se a solução a ser tratada apresenta uma absorbância significativa, esta poderá

competir com o peróxido pela radiação. Como a velocidade da reação é diretamente proporcional à intensidade luminosa, a turbidez e a cor de águas contendo compostos que absorvem a radiação UV poderiam diminuir o rendimento quando tratadas por esse processo.

Processos baseados em fotocatalise

A fotocatalise refere-se à foto-excitação de um semicondutor (dióxido de titânio) como resultado da absorção de radiação. A foto-excitação tem a habilidade de induzir reações de oxiredução não somente com a água, como também com compostos orgânicos, resultando na formação dos radicais hidroxila (LEGRINI et al. 1993; HUANG et al. 1993; TEIXEIRA e JARDIM, 2004). A maior vantagem desse processo é a possibilidade de usar efetivamente a radiação solar ou a irradiação no espectro UV, o que resultará em redução dos custos operacionais em sistemas de escala real (GOGATE e PANDIT, 2004).

Entre as tecnologias promissoras e com maior aplicação, está a combinação TiO_2 /UV e TiO_2 /radiação solar (LEGRINI et al. 1993; SATTLER et al. 2004; MANSOURI et al. 2007; BAYARRI et al. 2007). Diversas aplicações na indústria e compostos específicos são relatadas na revisão feita por KARANFIL et al. 2006.

Processos baseados em oxidação com ar úmido (*wet oxidation*)

Conhecidos também como processos de oxidação hidrotérmica são considerados tecnologias diferentes dos outros POA, não somente pelas condições operacionais, mas também pela concentração dos contaminantes presentes nas águas residuárias. Na maioria das ocasiões, são utilizadas em águas residuárias concentradas que permitem aproveitar a energia gerada e, portanto, reduzir custos operacionais. Por exemplo, a oxidação com água supercrítica, isto é acima do ponto crítico da água ($T > 375$ °C e $P > 22.1$ MPa), SILVA et al. (2004), GARCIA-MOLINA et al. (2005), KARANFIL et al. (2006), tem relatado diversos exemplos desses processos.

Processos de oxidação de alta energia

É conhecido que o ultrassom (US) tem a habilidade de oxidar compostos orgânicos pelo fenômeno da cavitação, produzido pelo colapso do gás e o vapor saturado de borbulhas

em um líquido (HUANG et al. 1993). Algumas aplicações do ultrassom são relatadas por GOGATE e PANDIT, 2004; KARANFIL et al. 2006; MENDEZ-ARRIAGA et al. 2008.

Já os processos baseados em feixe de elétrons têm como princípio a interação de Coulomb para acelerar elétrons que, colidindo com átomos ou moléculas de gases, líquidos ou sólidos, provocam a formação de radicais (MARTIN et al. 2005).

O potencial dos processos de oxidação avançada pode ser ainda mais explorado integrando-se essas tecnologias com as dos processos biológicos, principalmente quando a finalidade é melhorar a biodegradabilidade de águas contendo compostos não biodegradáveis e substâncias tóxicas. Na literatura, encontram-se vários estudos que combinam processos biológicos com POA, aplicados em diversas indústrias (TUIN e BOS, 2004; VIDAL et al. 2004; MOMANI et al. 2004; BIJAN e MOHSENI, 2004, 2005; RIED et al. 2007; RUAS et al. 2007). Na seção 2.2.2.4, essa alternativa será explicada com detalhes.

Na Figura 2.7 observam-se as possibilidades de aplicação dos POA em relação aos conteúdos de carbono orgânico total (COT) e às vazões tratadas. De acordo com essa figura, para altos conteúdos de COT, os POA baseados em oxidação com ar úmido seriam os mais favoráveis. Porém, essas aplicações são somente um guia, e a seleção da tecnologia será diferente para cada caso.

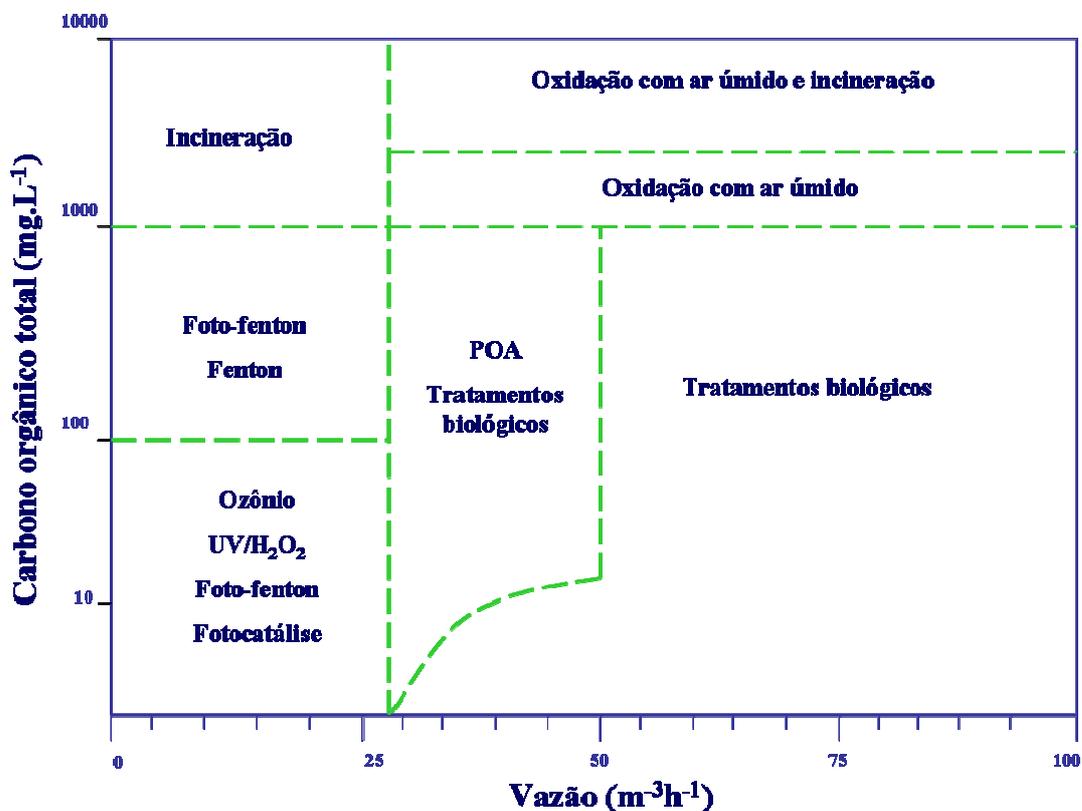


Figura 2.7 Faixas de aplicação dos processos de oxidação avançada (adaptado de HANCOCK, 1999 e BACARDIT, 2007).

2.1.2.1 Ozônio

O ozônio foi descoberto em 1840, pelo químico Alemão C.F SCHONBEIN (1799-1868) que concluiu que o odor produzido durante uma faísca era causado por um composto que denominou como ozônio, do grego *ozein* (cheirar).

Quase vinte anos depois, Thomas Andrews mostrou que o ozônio é formado somente por oxigênio. Em 1863, Soret estabeleceu a relação entre o oxigênio e o ozônio, determinando que três volumes de oxigênio produzem dois volumes de ozônio, isto é: $3O_2 \Leftrightarrow 2O_3$ ($\Delta H_f^\circ (1atm) = +284,5KJ.mol^{-1}$).

O ozônio é um gás azul, com odor característico, detectável a 0.01ppm (v/v). É uma substância capaz de oxidar uma ampla faixa de compostos orgânicos, em especial compostos insaturados. Além disso, pode reagir com íons simples como S^{-2} , formando oxiânions como SO_3^{-2} e SO_4^{-2} . Essas reações são simples e os mecanismos somente requeram contacto do íon com o ozônio (GOGATE e PANDIT, 2004).

O coeficiente de absorção molar do ozônio a 253.7 nm é $3300 \pm 52 M^{-1}cm^{-1}$ a (273°K), o coeficiente de difusividade é de $1,3*10^{-9} m^2 s^{-1}$ e a constante de Henry é $6,08*10^6 Pa.L/mol$.

A estabilidade do ozônio é influenciada pela presença de cátions de metais pesados, óxidos metálicos, bem como por temperatura e pressão. Um incremento na pressão ou um decréscimo na temperatura melhoram a solubilidade do ozônio na fase líquida. Na Tabela 2.6 observam-se os valores da solubilidade do ozônio em relação à temperatura.

Tabela 2.6 - Solubilidade do ozônio em água.

Temperatura (°C)	Solubilidade (kg/ m ³)
0	1,09
10	0,78
20	0,57
30	0,40
40	0,27
50	0,19
60	0,14

Devido ao seu poder oxidante, o ozônio tem recebido atenção especial na indústria. É utilizado no branqueamento da polpa celulósica e na indústria têxtil para remover compostos

promotores da cor, bem como no tratamento de esgotos e de águas residuárias industriais para redução de concentrações de substâncias tóxicas e não biodegradáveis. Também é usado para melhorar a qualidade da água de abastecimento, eliminando sabor, odor e microrganismos. (ALMEIDA et al. 2004; GOGATE e PANDIT, 2004; POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004).

Decomposição do ozônio em fase líquida

A decomposição do ozônio é influenciada pelo pH, temperatura, radiação UV, concentração e presença de inibidores (HOIGNE e BADER, 1983). Segundo GOGATE e PANDIT (2004), se o pH de operação for superior ao valor do pK do composto, isto é, se o composto não estiver em estado molecular, a probabilidade de que a velocidade de degradação aumente será baixa. JEWORSKI e HEINZLE (2000) em uma ampla revisão de processos combinados, que incluía processos biológicos e oxidação química, indicam que, aparentemente a oxidação com ozônio em pH altos é mais rápida, porém a eficiência do processo é maior em pH neutro, fato observado pela quantidade de ozônio necessária para oxidar moléculas orgânicas. Ressaltam que esse comportamento é favorável na combinação do ozônio com processos biológicos, uma vez que não seria necessário modificar o pH entre esses dois processos.

Em solução aquosa o ozônio pode reagir com vários compostos por meio de dois mecanismos: (HOIGNE e BADER, 1979, 1978). (a) por reação direta com ozônio molecular e (b) por reação indireta com espécies radicalares formadas quando o ozônio decompõe-se na água.

No primeiro mecanismo, a oxidação direta dos compostos pelo ozônio molecular envolve reações seletivas que podem ocorrer em tempos prolongados. Já no segundo mecanismo, a oxidação dos compostos é feita pelos produtos da decomposição do ozônio, principalmente o radical hidroxila ($OH\bullet$).

A reação dependerá das características da água a ser tratada: altas concentrações de substâncias iniciadoras promoverão a rota radicalar, levando a consumos rápidos de ozônio, enquanto que, altas concentrações de espécies inibidoras (Sc) promoverão a rota direta.

LANGLAIS et al. (1991) descreveram três fases na decomposição de ozônio, a saber: iniciação, propagação (promotores) e inibição. A iniciação é a fase que determina a velocidade de decomposição, quando ozônio reage com os iniciadores ($OH\bullet$, radiação

ultravioleta e substâncias húmicas) para formar o íon O_2^- . Então esse íon reage com ozônio, aumentando a decomposição.

Como citado anteriormente, o radical hidroxila é um dos subprodutos dessas reações, e os promotores são substâncias capazes de regenerar íons O_2^- a partir desses radicais. Portanto, a decomposição do ozônio ocorrerá enquanto existir suficiente concentração de promotores na solução aquosa.

A inibição ocorre quando o radical hidroxila for consumido (grupos alquil, alcoóis terciários, HCO_3^{2-} , CO_3^{2-}), sem possibilidades de regeneração do íon O_2^- . Para maiores informações sobre a série de reações que envolvem essas transformações, o leitor pode consultar STAEHELIN et al.1984; TOMIYASU et al.1985; LANGLAIS et al.1991; LEGRINI et al.1993.

Na Figura 2.8 observa-se um esquema dos mecanismos descritos.

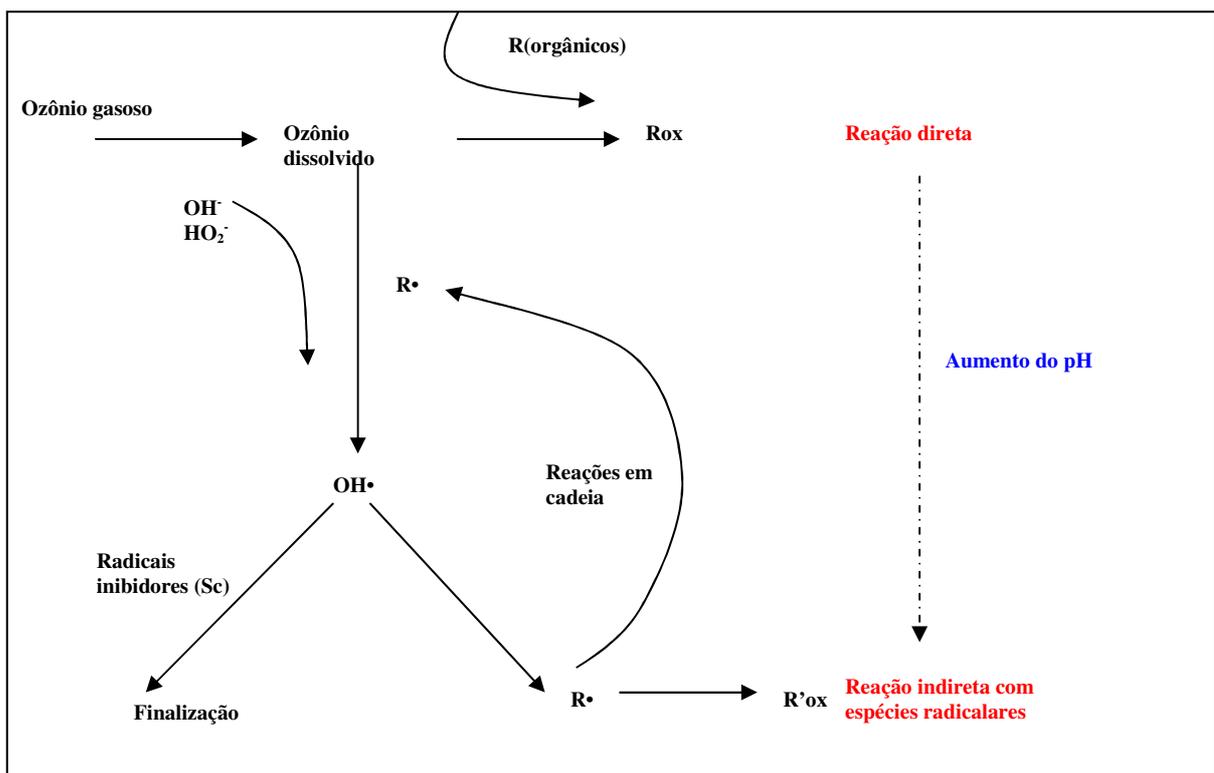


Figura 2.8. Mecanismos de decomposição do ozônio em meio aquoso (adaptado de ALVARES et al. 2001).

Visto que a química do ozônio em soluções aquosas é complexa, é evidente que essas reações formarão inúmeros subprodutos. No entanto, estudos relatados na literatura mostram que, em geral, os subprodutos são menos tóxicos que os compostos originais (BLATCHEY et al. 1996; HOSTACHY et al. 1997; PERA-TITUS, 2004; ALATON-ARSLAN e

CAGLAYAN, 2006). Autores como MATSUADA et al. (1992), ARCHIBALD et al. (1998) e MONARCA et al. (2000), constataram diminuições nas atividades mutagênicas de alguns compostos.

2.1.2.2 Ozônio/UV

Entre os métodos mais efetivos para acelerar a decomposição de ozônio está o uso da radiação ultravioleta (BELTRAN et al. 1997). O ozônio absorve UV e se decompõe rapidamente em água.

Quando a lâmpada de radiação UV é ligada, a concentração de ozônio dissolvido na solução aquosa cai instantaneamente para menos que 0,2 mg L⁻¹ (LEE, 1989).

Como observado na equação 2.3, a fotólise do ozônio em solução aquosa produz peróxido de hidrogênio (PEYTON e GLAZE, 1988; LEGRINI et al. 1991; HUANG et al, 1993).



Esse processo contém três possibilidades para produzir radicais hidroxila, a saber: radiação UV, ozônio e peróxido de hidrogênio. Portanto, os mecanismos da combinação O₃/H₂O₂ e UV/H₂O₂ estariam envolvidos nessas reações.

Considerando-se que a fotólise do peróxido de hidrogênio é lenta quando comparada com a velocidade de decomposição do ozônio pelo HO₂⁻, pode ser suposto que a reação em pH neutro entre o ozônio e HO₂⁻ seria o principal mecanismo nesse processo. Como resultado, compostos recalcitrantes, normalmente não degradados apenas com ozônio, são rapidamente convertidos a CO₂ e água. Os bifenis policlorados (BPCs), de difícil oxidação apenas com ozônio, são oxidados rapidamente até concentrações menores que 0,1 ppm (HUANG et al. 1993).

As Figuras 2.9 e 2.10 apresentam, respectivamente, as equações e mecanismos de degradação nas reações com ozônio/UV.

Diferentes estudos são relatados na literatura sobre aplicação de ozônio/UV na degradação de compostos. BELTRAN et al. (1997), por exemplo, encontraram incrementos na taxa de degradação dos ácidos vanílico, *p*-cumárico, siríngico e cafêico quando aplicaram ozônio/UV em comparação com a aplicação do ozônio ou radiação UV separadamente. Os

mesmos autores propõem que a vazão de alimentação com ozônio é o fator principal na eficácia desse processo.

A temperatura também intervém significativamente na degradação dos compostos. Por exemplo, como no processo ozônio/UV a temperatura do meio aquoso aumenta com o tempo, esses incrementos afetam o processo em duas formas: um aumento da temperatura aumenta a velocidade da reação, porém decresce a solubilidade do ozônio. Então, a capacidade global na produção de radicais livres é menor, e vice-versa. Essa situação poderá ser evitada com um arranjo apropriado de resfriamento no reator, e, dessa forma, manter a temperatura do meio aproximadamente constante.

Os inibidores como CO_3^{2-} e HCO_3^{-} somente limitaram as reações em concentrações maiores que 50 mM (BELTRAN et al. 1999), porém, os mesmos autores recomendam especial atenção com outros tipos dessas substâncias, tais como, o t-butanol, os ácidos húmicos e o íon bicarbonato. LEGRINI et al. (1991) apresentaram uma revisão detalhada de aplicações desse processo para diversos compostos.

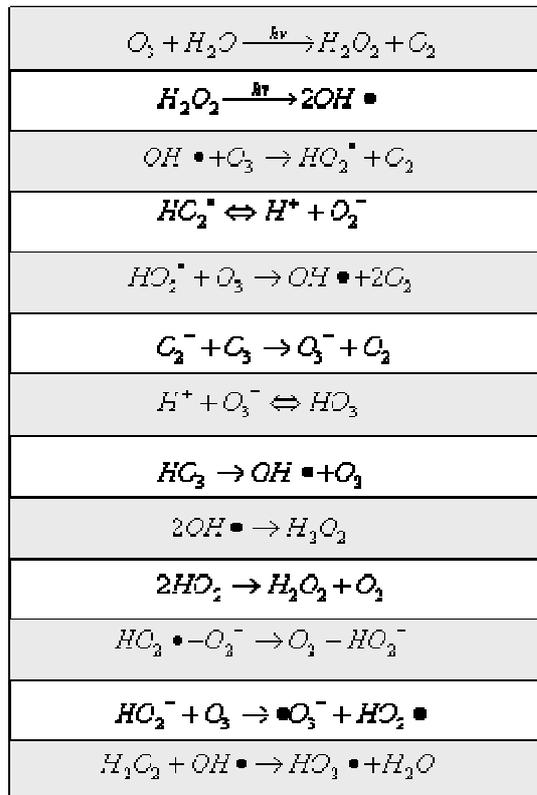


Figura 2.9 Mecanismos radiculares no processo ozônio/UV (adaptado de PEYTON e GLAZE, 1988; LEGRINI et al. 1991).

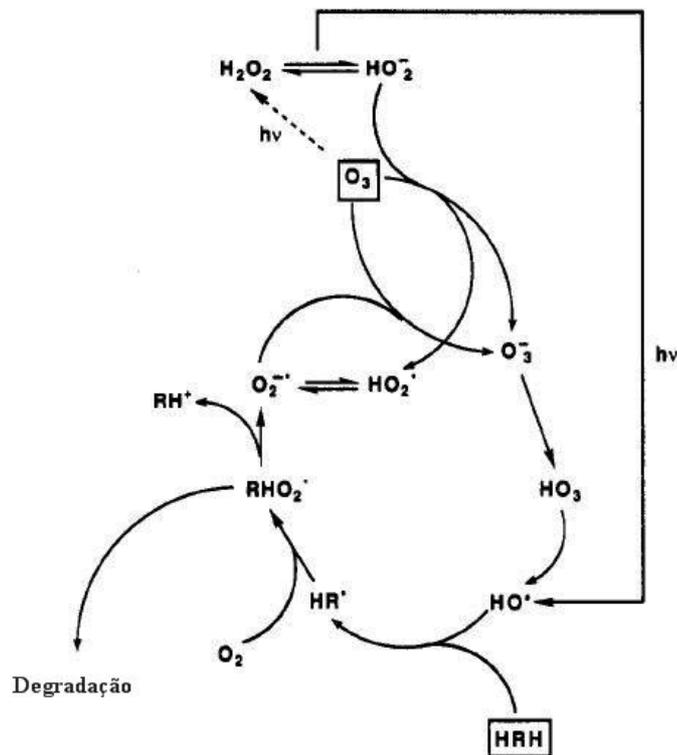


Figura 2.10 Esquema dos mecanismos de degradação em reações com ozônio/UV. (HRH: radicais orgânicos produzidos pela reação entre o radical hidroxila e compostos orgânicos) (LEGRINI et al. 1991).

2.1.2.3 Aplicação de processos de oxidação avançada em efluentes da indústria de celulose e papel.

Vários estudos têm sido conduzidos para estudar os efeitos dos POA: incluem tratamentos de águas residuárias com diferentes valores de carga orgânica e inorgânica, ou misturas complexas em águas residuárias sintéticas (compostos específicos na água), assim como efluentes industriais (MARCO et al. 1997; GOGATE e PANDIT, 2004; PERA-TITUS et al. 2004). Porém, a maioria deles ainda é limitada na escala piloto e na escala de bancada (VOGELPHOL, 2007), bem como no acompanhamento da redução de parâmetros ambientais gerais (DQO, COT, DBO).

Na Tabela 2.7 apresenta-se um resumo dos principais resultados obtidos por pesquisadores que publicaram seus trabalhos entre os anos 1988 e 2008 aplicando POA em efluentes da indústria de celulose e papel.

Tabela 2.7 – Estudos selecionados da aplicação de POA em efluentes de celulose e papel publicados no período 1988 – 2008.

Referência	Projeto experimental	Principais resultados
PRAT et al. (1988)	Escala de bancada, reator em batelada, mistura dos efluentes alcalino - ácido (1:2), POA aplicado: UV/H ₂ O ₂ em diferentes valores de pH (2,18 – 11,15). Concentração de peróxido aplicada: 0.19M. Estudo da cor.	No início da reação, o valor da absorvância diminuiu rapidamente. Após 1 hora de tratamento não foi observada mudança significativa na cor. A cinética de redução da cor é diretamente proporcional ao pH.
GULYAS et al.(1995)	Escala de bancada, efluente final de uma indústria de papel e celulose. Aplicação de ozônio (110 mg/L), reator em batelada, com volume de 6L. Acompanhamento da redução da DQO e da biodegradabilidade (DBO/DQO).	Foi observado aumento na biodegradabilidade. Após 15 minutos de reação em pH 8, a DQO apresentou redução de 30%. Ao adicionar peróxido de hidrogênio nessas condições, não ocorreu incremento significativo na redução da DQO.
ROY-ARCAND (1996)	Escala de bancada, efluente do decantador primário em uma indústria de celulose CMTP. POA aplicado: ozônio (10 -100 mg/L). Acompanhamento na redução de resinas ácidas e ácidos graxos e toxicidade aguda (Microtox e <i>Daphnia magna</i>).	Foi observada correlação direta entre as resinas ácidas, ácidos graxos e a toxicidade aguda. Com baixas concentrações de ozônio não houve degradação nas resinas ácidas. Houve parcial destoxificação, porém devida principalmente ao “stripping” dos compostos tóxicos na forma de espuma durante a ozonização. Os testes com Microtox apresentaram maior sensibilidade ao efeito das resinas ácidas. Os resultados sugerem que a alta toxicidade aguda é devida a presença de resinas ácidas e ácidos graxos (RA)
ZHOU e SMITH (1997)	Escalas de bancada e piloto, efluente final de uma indústria de celulose. Reator em batelada (4L), reator em escala piloto (70L). Acompanhamento da cor, AOX, DQO. POA aplicado: ozônio (30-240 mg/L). Estudo na transferência de massa. pH (7,62).	O ozônio removeu AOX (40%) e cor (80%) em maior proporção do que DQO e TOC. Houve incremento na DBO. A remoção da cor foi rápida no início. Recomendações: dispersores de microporos para ajudar na interação líquido-gás.
HOSTACHY et al. (1997)	Escala de bancada, reator em batelada (1L). Efluentes estudados: alcalino, ácido descarga final da ETE. Acompanhamento da toxicidade aguda (Microtox), clorofenóis e biodegradabilidade (DBO/DQO). POA aplicados: ozônio e ozônio+peróxido de hidrogênio. pH (7 e 10).	Foi observada maior toxicidade aguda no efluente do estágio ácido. Total eliminação de clorofenóis com 3kg O ₃ /Ton de polpa seca. Aumento na biodegradabilidade, pelo incremento na DBO (10-90 mg/L), esse aumento esteve correlacionado com a redução na toxicidade, porém, para certas concentrações aplicadas de ozônio, foi observado incremento na toxicidade. Esses resultados sugerem que, para certas dosagens de ozônio, novos compostos tóxicos são gerados, por exemplo, cetonas, ácidos orgânicos e aldeídos. A adição de peróxido de hidrogênio inibiu a remoção de DQO em pH altos. Recomenda-se estudar a correlação entre a remoção da toxicidade aguda e o aumento da biodegradabilidade no efluente.
YEBER et al. (1999)	Escala de bancada, efluente de branqueamento de polpa (ECF – <i>Pinus radiata</i>). POA aplicados: O ₃ , O ₃ /UV, O ₃ /UV/ZnO, O ₃ /UV/TiO ₂ , O ₂ /UV/ZnO, O ₂ /UV/TiO ₂ . Acompanhamento na biodegradabilidade (DBO/DQO), COT, e toxicidade aguda (Microtox). Produção de ozônio 2 g/h, lâmpada UV de alta pressão, 125W.	A combinação O ₂ +UV+TiO ₂ apresentou os melhores resultados na redução da toxicidade aguda (30-60%). Houve alterações significativas da biodegradabilidade, principalmente com uso de ozônio/UV, após 5min de tratamento. 51% de redução de DQO com a combinação O ₃ /UV/TiO ₂ . A redução da DQO, COT e a toxicidade aguda estiveram correlacionadas com o aumento da biodegradabilidade.

Tabela 2.7 (continuação)

Referência	Projeto experimental	Principais resultados
PEREZ et al. (2001)	Escala de bancada, reator em batelada (V = 1100 mL) efluente de branqueamento de polpa (ECF). POA aplicado: TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂ . Acompanhamento na redução de AOX, COT, DQO, cor, fenóis totais, toxicidade crônica e distribuição da massa molar. Lâmpada de alta pressão (125W) e concentração de H ₂ O ₂ de 1*10 ⁻⁴ M e TiO ₂ (1 g/L). pH (7.2)	Reduções: de AOX de 95% e 50% de COT sem adição de peróxido de hidrogênio. Observada redução da toxicidade (63%) durante os primeiros 30 min, após esse período não houve variação nesses resultados. Redução rápida da cor no início da reação, acompanhada pela redução no valor da UV ₂₈₀ . A adição de peróxido de hidrogênio não apresentou efeito positivo na redução de AOX.
FREIRE et al. (2001)	Escala de bancada, reator em batelada (V=400 mL), efluente de branqueamento kraft E1 (<i>Eucalyptus grandis</i>). POA aplicados: O ₃ /pH ₃ , O ₃ /pH ₁₁ , O ₃ /pH ₁₁ /H ₂ O ₂ , O ₃ /pH ₁₁ /UV. Acompanhamento na redução de COT, fenóis totais, cor e toxicidade aguda (<i>E.coli</i>). Concentração de ozônio: 14mg/L, tempo de contato 90min. Lâmpada UV de alta pressão.	A degradação dos fenóis totais apresentou resultados decrescentes com as aplicações: O ₃ /pH ₁₁ > O ₃ /pH ₁₁ /UV>O ₃ /pH ₁₁ /H ₂ O ₂ >O ₃ /pH ₃ . A maior descoloração foi observada com a aplicação de O ₃ /pH ₁₁ . Foi observada correlação direta entre a cor e os fenóis totais. O ₃ /pH ₁₁ /UV e O ₃ /pH ₁₁ foram eficientes na redução da toxicidade. Nenhum dos processos estudados mostrou remoções significativas de carbono orgânico total. Aproximadamente houve redução de 35% da toxicidade aguda aplicando O ₃ /pH ₁₁ em um tempo de reação de 90 min.
EL-DIN (2002)	Escala de bancada, reator semi-contínuo, efluente final de uma indústria de celulose. POA aplicado: ozônio. Tempo de contato: 47 min, concentração: 230 mg/L, pH (7,7). Acompanhamento na redução de, AOX, DQO, COT, DBO e cor. Estudo de transferência de massa.	O ozônio foi mais efetivo na redução da cor (86%) e AOX(44%). Foi observado um incremento na biodegradabilidade de 320%. O coeficiente <i>Kla</i> e o fator E foram afetados diretamente pela concentração de ozônio e a vazão de alimentação do gás.
WANG et al. (2004)	Escala de bancada, reator em batelada com recirculação (V=400 mL), efluente de branqueamento kraft E1. Acompanhamento na redução da cor e organoclorados (GC/MS). POA aplicados: UV, O ₂ /UV, O ₃ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ /UV e O ₃ /H ₂ O ₂ . Vazão de ozônio, 0,86 mmol/min., pH (11,35).	Após ozonização e O ₃ /H ₂ O ₂ /UV, foi observado acréscimo na concentração de clorofenóis monoméricos, como: 4-clorofenol, 2,4 diclorofenol, 4-cloroguaicol. Após aplicação de O ₃ /UV, houve total remoção dos organoclorados identificados no efluente bruto. Foi observada descoloração mais efetiva com uso de ozônio do que com O ₃ /UV.
WINGATE (2004)	Escala de bancada, reator em batelada (V= 50 mL). Efluente de branqueamento kraft E1. Acompanhamento na redução da cor, AOX e toxicidade aguda (Microtox). POA aplicado: TAML TM + H ₂ O ₂ .	Redução de 56% na cor. Os valores finais de toxicidade aguda não apresentaram subprodutos tóxicos para o meio ambiente. Foi observada redução de 29% nos AOX.
ASSALIN et al. (2004)	Escala de bancada, reator em batelada (V=400 mL), efluente de branqueamento kraft E1. Acompanhamento na redução de COT, cor, fenóis totais, toxicidade crônica e aguda (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>). POA aplicado: ozônio em condições alcalinas, tempo de contato = 120min, concentração = 14 mg/L.	Cor e fenóis totais foram reduzidos em 67 % e 50 % respectivamente. Após 60min de reação a redução de COT (26%) teve um decréscimo, explicado pela solubilização das partículas em suspensão presentes no efluente bruto. A toxicidade crônica e aguda diminuiu de 100% para 3.7%.
BIJAN e MOHSENI (2004)	Escala de bancada, reator em batelada (V= 7L), efluente de branqueamento do estágio alcalino. Estudo da redução da cor, da biodegradabilidade (DBO/DQO), distribuição da massa molar. POA aplicado: ozônio, concentração aplicada, 0,11 mg/mL. pH (9 e 11), temperatura (20 e 60 °C).	Em todos os experimentos ocorreram incrementos na biodegradabilidade, devidos ao decréscimo na DQO e aumento na DBO. O teste de ANOVA revelou falta de influência significativa nos resultados com as variações de pH e de temperatura. A máxima remoção da cor foi 70%. Foi observada correlação direta entre recalcitrância, cor e compostos de alta massa molar. O ozônio apresentou maior seletividade na reação com compostos de altas massas molares.

Tabela 2.7 (continuação)

Referência	Projeto experimental	Principais resultados
FONTANIER et al. (2006)	Escala de bancada, reator em batelada (V= 1000 mL), efluente de branqueamento (ECF). Acompanhamento na redução de DQO, COT, Sólidos suspensos. POA aplicado: ozônio e ozônio + catalisador (TOCCATA®). Concentrações testadas de ozônio, 400 – 1583 mg/L e 100 mg/L do catalisador.	A precipitação apresentou maior influência na redução do COT durante a ozonização. Já no caso da adição do catalisador TOCCATA® a mineralização contínua do COT prevaleceu. Reduções de DQO entre 36% e 76% no caso da ozonização simples, Em presença de catalisador, as reduções foram de 53% a 72%.
MUNOZ et al. (2006)	Escala de bancada, reator em batelada (V=130 mL), efluente de branqueamento kraft. Estudou o ciclo de vida dos processos aplicados acompanhando o comportamento do COT. POA aplicado: TiO ₂ /UV, TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂ , TiO ₂ /UV acoplado com fenton, fotofenton, O ₃ , O ₃ /UVA. Produção de ozônio = 25mg/min, tempo de contato = 180 min.	A degradação da matéria orgânica apresentou resultados decrescentes com os seguintes tratamentos: O ₃ /UVA > O ₃ > TiO ₂ /UV + fenton > fotofenton > TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂ > TiO ₂ /UV. A combinação TiO ₂ /UV mostrou ser a alternativa com menor impacto ambiental, porém, em termos de degradação do COT, produziu os resultados mais baixos. O impacto ambiental foi atribuído ao consumo de energia elétrica.
CALVO et al. (2007)	Escala de bancada, reator em batelada, efluentes dos estágios alcalino e ácido do branqueamento de polpa kraft. Acompanhamento da toxicidade, AOX, DBO, DQO e a cor. POA aplicado: hidrogenação catalítica.	Redução da toxicidade entre 70% e 98%, essa redução esteve associada com a redução nos AOX de 85% e 23% para o efluente ácido e alcalino respectivamente. A biodegradabilidade incrementou-se levemente nos dois efluentes.
KREETACHAT et al. (2007)	Escala de bancada, reator em batelada (V=1500mL), efluente final de uma indústria de papel e celulose. Estudo da biodegradabilidade e comportamento de derivados da lignina. Acompanhamento na redução do COT e da cor. Produção de ozônio, 20 – 150 mg/min, pH (5 – 7,5-10)	O ozônio foi eficiente na oxidação de derivados da lignina em compostos alifáticos. Sendo mais eficiente na redução da cor (88%) que na redução do COT (25%). A biodegradabilidade incrementou de 0,10 a 0,32 quando aplicado 150 mgO ₃ /min. Com valores de pH entre 7,5 e 8,0 o ozônio mostrou os resultados mais favoráveis.
KARGI et al. (2007)	Escala de bancada, reator em batelada (V=3L), efluente final de indústria de papel e celulose. Acompanhamento na redução de COT, AOX e da cor, variando pH, concentração de oxidante e de catalisador. POA aplicado: fenton, UV, UV/H ₂ O ₂ , Fe ²⁺ /UV/H ₂ O ₂ , O ₃ e O ₃ /H ₂ O ₂ . Produção de ozônio = 4,7 g/h. pH (3 – 7 – 11).	No caso da aplicação do ozônio, ocorreu remoção quase completa da cor em todos os valores estudados de pH. O ₃ /H ₂ O ₂ e fotofenton apresentaram as maiores reduções dos AOX (95% e 93%, respectivamente.). Os melhores resultados em redução de COT, cor e AOX foram obtidos pela aplicação de fotofenton em 5 minutos de reação.
ASSALIN et al. (2007)	Escala de bancada, reator em batelada (V= 400 mL), efluente do estágio alcalino do branqueamento de polpa kraft. Estudo da redução de DQO, fenóis totais, cor, UV ₂₅₄ , toxicidade crônica (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>), e citotoxicidade (Ácido nucléico como ponto final). POA aplicado: ozônio, tempo de contato: 60 min, concentração aplicada: 14mg/L, pH: 9,68.	Após 10 minutos de reação, 56% de redução de fenóis totais. - Redução da toxicidade crônica e da citotoxicidade, Não houve geração de novos produtos de natureza tóxica. A cor foi reduzida em 76%, a DQO em 21% e a UV ₂₅₄ em 34%.

Tabela 2.7 (continuação)

Referência	Projeto experimental	Principais resultados
MOUNTEER et al. (2007)	Escala de bancada, reator em batelada, efluente do estágio alcalino do branqueamento de polpa celulósica (V = 1000 mL e 1800 mL para T ₁ O ₂). POA aplicados: O ₃ /H ₂ O ₂ , UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ , UV/H ₂ O ₂ . Concentrações de ozônio: 10 - 1000 mg.L ⁻¹ , lâmpada de alta pressão (125W), pH: 10,7. Acompanhamento da biodegradabilidade pela relação DBO/DQO e pelo grau de oxidação AOS, lignina, cor, DQO.	Incremento na biodegradabilidade de 68% aplicando O ₃ /H ₂ O ₂ . Os processos fotocatalíticos e UV/H ₂ O ₂ não aumentaram a biodegradabilidade. Os fotocatalíticos não reduziram a cor e a lignina. O incremento na dosagem de ozônio teve maior impacto na biodegradabilidade que o peróxido de hidrogênio.
MEDEIROS et al. (2008)	Escala de bancada, reator em batelada (V=500mL), efluente do estágio alcalino do branqueamento de polpa celulósica. Estudo do incremento da biodegradabilidade e remoção da cor. Acompanhamento da DBO, DQO, cor e distribuição da massa molar. POA aplicado: ozônio, pH: 7 e 12 concentrações aplicadas: 0,2 – 1,2 mgO ₃ . mL ⁻¹ .	Maior incremento da biodegradabilidade em condições de pH neutras (210%). Nessa mesma condição há maior redução na cor (61%). A DQO foi ligeiramente reduzida (16%), porém, não significou que houve mineralização, pois a concentração de COT foi mantida. Esses resultados indicam que nos compostos orgânicos o carbono teve uma mudança no estado de oxidação. Além disso, a ozonização resultou em significativa redução da fração de alta massa molar, em especial, os compostos com massas molares >100kDa foram removidos em 80%.

Em geral, os estudos citados sugerem que os POA estão entre as tecnologias promissoras no incremento da biodegradabilidade de certos compostos orgânicos e, conseqüentemente, a sua redução nas estações de tratamento ou a minimização dos impactos ambientais quando lançados aos corpos hídricos. Esses resultados também sugerem que os POA são mais efetivos sob condições operacionais específicas.

Embora até o momento vários estudos já tenham sido feitos com esse tipo de efluente, ainda é preciso aumentar o conhecimento sobre os fenômenos de cada um dos POA, de maneira que se possa aperfeiçoar o tratamento, além de unificar critério tanto de avaliação como de operação.

Como visto, o principal enfoque da maioria da literatura atualmente disponível, é relatar o observado em relação às alterações em parâmetros gerais (DQO, Cor, COT). Mas estas informações são insuficientes para o ajuste dos parâmetros operacionais quando se pretende ajustar o desempenho da aplicação dos POA.

Em relação à análise da toxicidade, observa-se que na maioria dos estudos acompanha-se apenas a toxicidade aguda principalmente com a técnica de Microtox. No entanto, é necessário, para maior conhecimento dos efeitos dos efluentes tratados sob os organismos, complementar essas análises com ensaios de toxicidade crônica e utilizar organismos de diferente nível trófico.

Já no caso do estudo da biodegradabilidade, observou-se que a maioria dos estudos monitorava a relação DBO/DQO. Esse método, embora proporcione uma estimativa preliminar, deve ser complementado com estudos do desempenho de tratamentos biológicos em escala de bancada e piloto.

2.1.3 Integração de processos de oxidação avançada com processos biológicos.

A integração de processos de oxidação avançada com processos biológicos é reconhecida pela redução de compostos recalcitrantes em águas residuárias. Por exemplo, SCOTT e OLLIS (1995), revisando 58 estudos, a maioria em escala de bancada, identificaram 4 tipos de águas residuárias, em função do tipo de contaminante presente, que poderiam ser tratadas através de processos integrados: (a) com altas concentrações de compostos recalcitrantes; (b) com boa biodegradabilidade e baixas concentrações de compostos recalcitrantes; (c) contendo compostos inibidores e (d) contendo compostos recalcitrantes e inibidores em níveis intermediários.

O efeito da integração dos processos baseia-se no incremento da biodegradabilidade dos compostos estudados pela aplicação dos POA nos casos (a), (c) e (d). Já para o caso (b) o propósito é melhorar a qualidade da água dos efluentes biológicos (RIED et al. 2007).

Segundo BIJAN e MOHSENI (2004), é recomendável a remoção inicial da fração de baixa massa molar (LMW) em um tratamento biológico, antes da aplicação de ozônio. Dessa forma, pode-se ter um incremento na redução da porção recalcitrante de alta massa molar (HMW) quando aplicado o oxidante.

É importante mencionar que a aplicação dos POA pode gerar, em algumas ocasiões, subprodutos capazes de inibir reações biológicas. Porém, essa situação é evitada com um adequado projeto para cada caso (RIED et al. 2007).

Diferentes esquemas integrando POA e processos biológicos têm sido estudados em vários tipos de efluentes industriais, bem como em compostos específicos (HEINZLE et al. 1992; MOBIUS e CORDES-TOLLE, 1997; MARCO et al. 1997; NAKAMURA et al. 1997; JEWORSKI e HEINZLE, 2000) Entre esses, estão os efluentes da indústria de papel e celulose. Porém, a maioria desses estudos integra os processos químicos com reatores biológicos aeróbios. A Tabela 2.8 resume alguns dos estudos relatados na literatura com as principais características.

Tabela 2.8 - Estudos selecionados da aplicação de POA integrados com processos biológicos, publicados no período 1999 e 2007.

Referência	Projeto experimental	Principais resultados
HELBLE (1999)	Escala de bancada, reator em batelada, efluente final de uma indústria de papel e celulose. Esquema de combinação de processos: Ozônio + biofiltro aerado + Ozônio. Produção de ozônio: 10 – 20g/h.	Ao final do esquema proposto redução de 80% da DQO quando aplicado 0,6 – 0,8 kgO ₃ /kgDQO. Foi observado bom desempenho da combinação do ozônio com filtros biológicos.
MOBIUS e HELBLE (2004)	Escala piloto, efluente final de uma indústria de papel e celulose. Foi estudado o esquema Lodos ativados + Ozônio + reator biológico de biofilme com o objetivo de reusar o efluente na fábrica. Acompanhamento de AOX, cor, DQO, DBO.	Redução simultânea de AOX e cor. A sequência completa BIO+O ₃ +BIO atingiu redução da DQO de 85% com dosagens específicas de 0,65gO ₃ /gDQO reduzido. É de ressaltar que após o primeiro tratamento biológico ocorreu um aumento da cor, devido principalmente aos derivados da lignina residual. Após a ozonização e o segundo tratamento biológico houve uma redução significativa da cor. Calculou-se o custo de aplicação do ozônio + biofiltro em € 0,05 – 0,2 /m ³ de efluente tratado.
BIJAN e MOHSENI (2005)	Escala de bancada, reator em batelada (V=5000mL), efluente do estágio alcalino do branqueamento de polpa celulósica. Reator biológico aeróbio. Foi estudada a integração ozônio+biológico. Acompanhamento da DBO, COT, cor e distribuição da massa molar. Concentrações de ozônio: 0,7 – 0,8 mgO ₃ /mL, pH: 4,5 e 11, tempo de contato: 120 min.	Redução de 50% no total de COT após o tratamento integrado e aplicação de 0,7 mgO ₃ /L. Houve incremento da biodegradabilidade de 5% para 50% devido a 21% de redução de DQO e 13% de aumento na DBO. A Ozonização foi mais efetiva em relação ao aumento da biodegradabilidade em pH 11. A redução da matéria orgânica de alta massa molar esteve associada com o incremento da biodegradabilidade.
MOUNTEER et al. (2005)	Escala de bancada, reator em batelada (V = 1000mL), efluente de branqueamento kraft. Reator biológico simulando o processo de lodos ativados, idade celular = 10 dias. Foi estudada a influência da pré e pós ozonização no desempenho do tratamento biológico. Acompanhamento da DQO, COT, DBO, cor, AOX, lignina carboidratos e distribuição da massa molar. Produção de ozônio: 50 – 250 mg/L, pH: 2,5 – 7,4.	Grau de cloração AOX/COT não foi afetado pelo pré ou pós tratamento com o ozônio, indicando que os compostos organoclorados foram solubilizados pelo ozônio na mesma proporção que o COT. O aumento da matéria orgânica de baixa massa molar e redução da matéria orgânica de alta massa molar se refletem no aumento da biodegradabilidade após a ozonização. O maior aumento da biodegradabilidade foi de 18,5% para 100 mgO ₃ /L comprovado no reator biológico.
RUAS et al. (2007)	Escala de bancada, reator em batelada (V=1000mL), dois efluentes de branqueamento (E1-E2) de polpa kraft. Reator biológico aerado simulando o processo de lodos ativados, idade celular = 10 dias. O propósito era incrementar a redução da DQO no processo integrado ozônio+BIO. Acompanhamento da DQO, DBO, COT, AOX lignina e cor. Concentrações de ozônio: 100 – 200 mgO ₃ /L. pH: 7 -8.	Redução da cor, lignina e incremento na DBO nos efluentes que sofreram o pré tratamento com o ozônio. A matéria orgânica como DQO foi reduzida em maior proporção após o tratamento combinado. Reduções de lignina de 20% e 46% para o efluente E1 e E2, respectivamente e 40% na DBO no efluente E2 no tratamento completo. Verificou-se nesse trabalho o potencial da combinação de processos biológicos com processos oxidativos.

A combinação de processos biológicos com POA em efluentes da indústria de polpa celulósica tem sido estudada visando, principalmente, a possibilidade de aumento da biodegradabilidade, baseada na relação teórica DBO_5/DQO e a remoção da matéria orgânica em termos de DQO. Porém, estudos prévios que avaliem a biodegradabilidade real em ensaios de batelada padronizados e determinem o impacto na toxicidade, citotoxicidade, genotoxicidade e mutagenicidade dos efluentes, após esses tratamentos, ainda são inexistentes.

Visando suprir algumas das lacunas encontradas na literatura, nesta tese investigou-se a aplicação de POA associado a processos biológicos, cuidando-se para incluir na avaliação aspectos relativos à toxicidade e mutagenicidade. Este trabalho se diferencia dos demais pela sequência de tratamento utilizada e inclusão de ensaios de biotratabilidade aeróbia, não se confiando apenas na relação DBO/DQO .

OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa foi avaliar a remoção da matéria orgânica biodegradável e não biodegradável presente no efluente de branqueamento de polpa celulósica kraft, aplicando ozonização e ozonização na presença de UV (O_3 , O_3/UV), precedidas de tratamento anaeróbio em reator de leito fixo, verificando-se, em seguida, o potencial de finalizar o tratamento por meio de um processo biológico aeróbio.

Para atingir-se o objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Estudar o desempenho do reator anaeróbio de leito fixo na redução da matéria orgânica e o impacto nas variáveis ecotoxicológicas.
 - Estudar a redução da matéria orgânica e do impacto nas variáveis ecotoxicológicas no processo anaeróbio seguido da aplicação de ozônio e ozônio/UV, visando analisar suas vantagens ou desvantagens.
 - Estudar o potencial de biodegradabilidade aeróbia após aplicação de tratamento anaeróbio seguido de ozônio e ozônio/UV.
 - Estudar a cinética da degradação durante a aplicação do ozônio e do ozônio/UV de AOX, lignina solúvel em ácido e demanda química de oxigênio dissolvida.
-

MATERIAL E METODOS

4.1 Água residuária

Os efluentes do branqueamento estudados foram obtidos em duas indústrias diferentes de celulose kraft branqueada de fibra curta (*Eucalyptus*), que utilizam o processo ECF. Uma delas, a Indústria 1, empregando a sequência ZD-EOP-D (dióxido de cloro na presença de ozônio, seguidos de extração alcalina, na presença de oxigênio e peróxido de hidrogênio, seguida de dióxido de cloro), produz, aproximadamente, 400.000 toneladas de polpa/ano. A segunda indústria, aqui denominada Indústria 2, opera com a sequência de branqueamento Pré-O₂-DualD-EOP-D (deslignificação por oxigênio, seguida de dióxido de cloro a quente, e extração alcalina oxidativa com peróxido de hidrogênio e dióxido de cloro) produz, aproximadamente, 630.000 toneladas de polpa/ano, consumindo 65,45 m³ de água por tonelada de celulose seca produzida, sendo 35 m³/h o consumo de água limpa no branqueamento.

Nas Figuras 4.1 e 4.2 apresentam-se os esquemas dos processos industriais de polpa celulósica das duas indústrias descritas.

Os efluentes gerados no estágio de branqueamento são de dois tipos diferentes, a saber: efluente ácido, após a oxidação com dióxido de cloro, e efluente básico, após a extração alcalina. Os dois são descartados pelas indústrias em proporções de 60% e 40%, respectivamente. Essas proporções foram respeitadas na preparação das misturas usadas neste trabalho.

Foram realizadas três coletas durante o período de Dezembro 2006 a Dezembro 2007. Os efluentes foram coletados separadamente nas duas indústrias e armazenados em câmara escura, a 4°C. Vale a pena ressaltar que mudanças administrativas impediram que a Indústria 1 de sequência de tratamento ZD-EOP-D, fornecesse amostras para a realização da segunda e da terceira coletas.

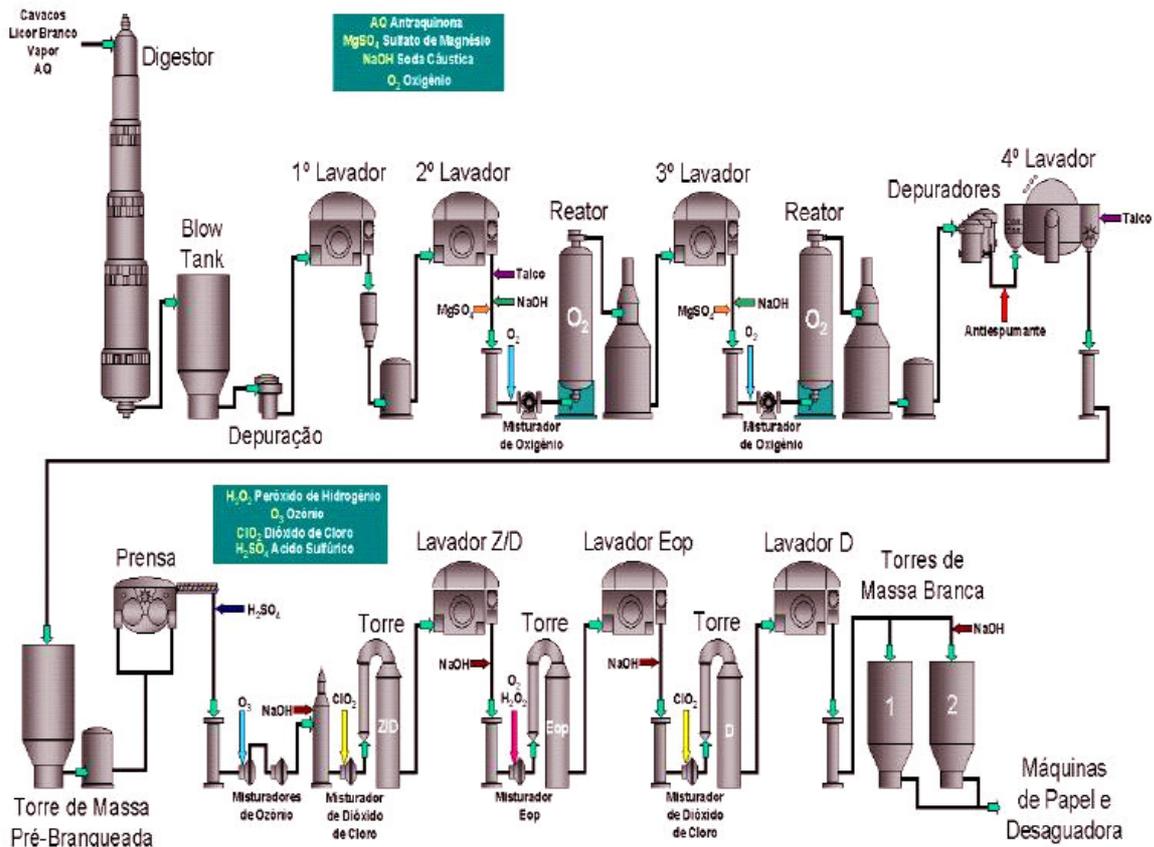


Figura 4.1 Processo de branqueamento da Indústria 1. (Fonte: Empresa fornecedora do efluente).

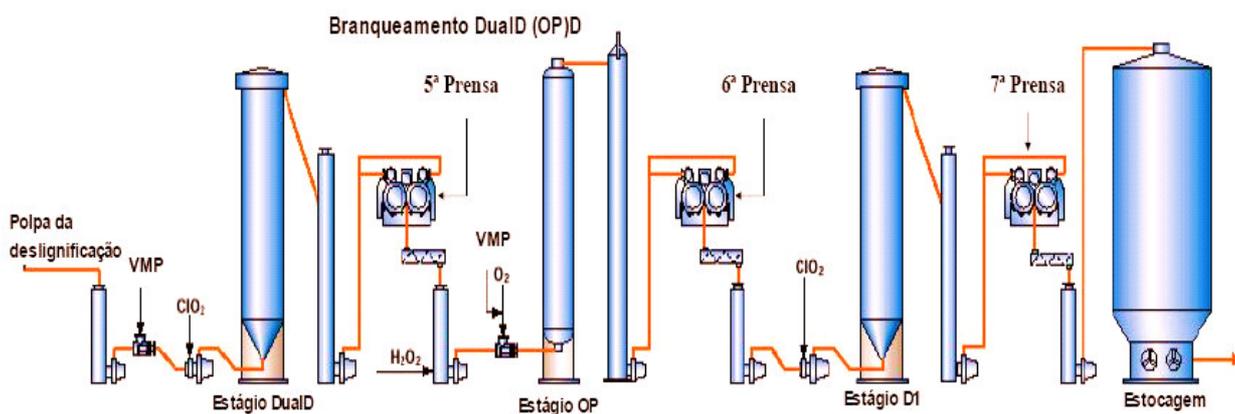


Figura 4.2 Processo simplificado de branqueamento da Indústria 2. (Fonte: Empresa fornecedora do efluente).

4.2 Projeto do sistema de tratamento

Para realização do trabalho da pesquisa, procurando cumprir com os objetivos determinados para este projeto, foi utilizado o tratamento anaeróbio em um reator horizontal de leito fixo em operação contínua e o tratamento oxidativo em um reator em batelada, ambos descritos nesta seção.

4.2.1 Reator Anaeróbio de Leito fixo (RAHLF)

Foi escolhido, para tratamento biológico, o reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) desenvolvido por ZAIAT et al. (1994). O princípio dessa tecnologia é a imobilização de células em matrizes de materiais que permitem a retenção da biomassa, aumentando, assim, o volume útil do reator através de redução do volume destinado à separação do gás gerado e escoamento da água residuária próximo ao pistonado.

A finalidade do estágio biológico foi reduzir a carga orgânica biodegradável presente. RINTALA e PUHAKKA (1994), POKHREL e VIRARAGHAVAN (2004), MOMENTI (2006), e RUAS (2008) recomendam a utilização de tratamentos anaeróbios na degradação parcial neste tipo de efluentes.

O RAHLF foi construído, inicialmente, em vidro de boros-silicato com comprimento de 100 cm e diâmetro de 5 cm, perfazendo uma relação L/D igual a 20, e volume total de aproximadamente 1964 mL, com quatro pontos de amostragem ao longo do seu comprimento e, na parte superior, pontos para captação do gás gerado. Posteriormente, esse reator foi substituído por outro construído em acrílico, respeitando-se as mesmas dimensões e relações geométricas. A troca foi devida a quebras constantes do reator de vidro.

O reator foi instalado em uma câmara revestida de isopor, termo controlada por meio de aquecedor elétrico para manter a temperatura média a 30 ± 2 °C.

Uma massa de 25 g de lodo granulado, proveniente de reator de manta de lodo de fluxo ascendente (UASB), tratando efluente da indústria de abatedouro de aves (AVICOLA Dakar- São Paulo/SP), foi imobilizada em cubos de espuma de poliuretano de 0,5 cm de aresta, com densidade aparente de 23 kg/m^3 seguindo a metodologia de imobilização da biomassa proposta por ZAIAT et al. (1994). A porosidade do leito (ϵ) foi de aproximadamente 0,4, o que resultou em volume total do líquido de 800 mL. A escolha do inóculo se deu pela experiência do grupo de pesquisa e por sua grande diversidade microbiana, constatada em

outras pesquisas realizadas no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos (MOMENTI, 2006).

O reator era alimentado com a água residuária por meio de bomba peristáltica (marca Provitec/Steck - Dosa mini-4000) com vazão regularizada considerando-se o volume do líquido para um tempo de detenção hidráulica determinado.

Nas Figuras 4.3 e 4.4 observam-se a montagem e diagrama do reator RAHLF, respectivamente.

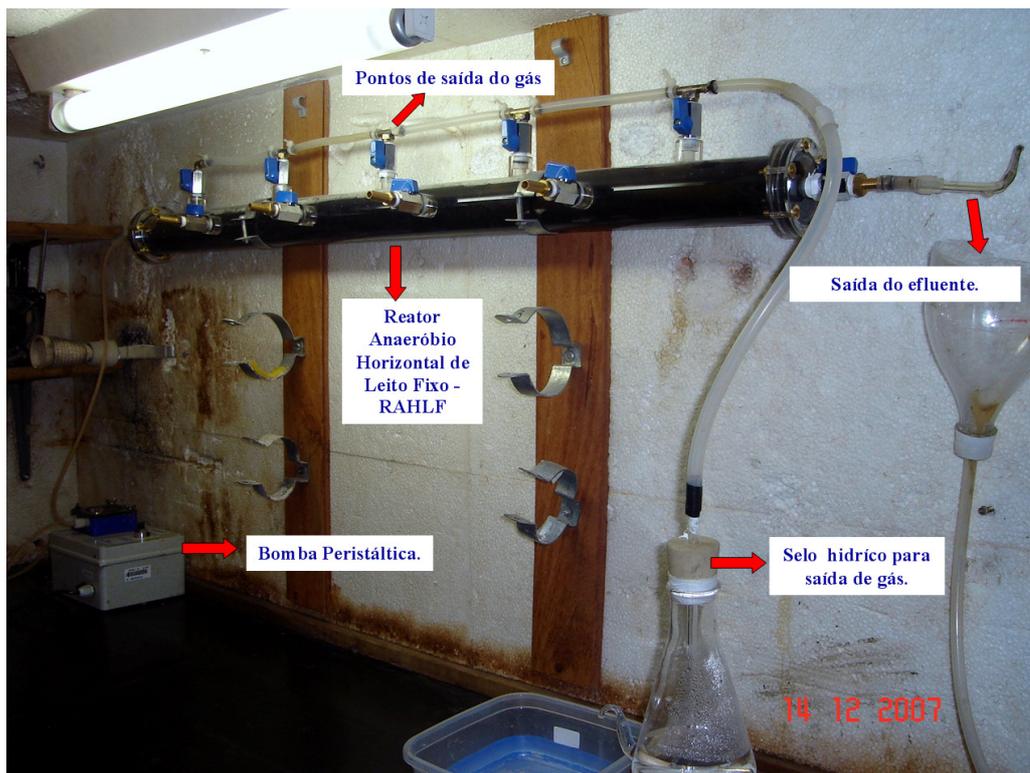


Figura 4.3. Montagem do reator RAHLF e seus componentes.

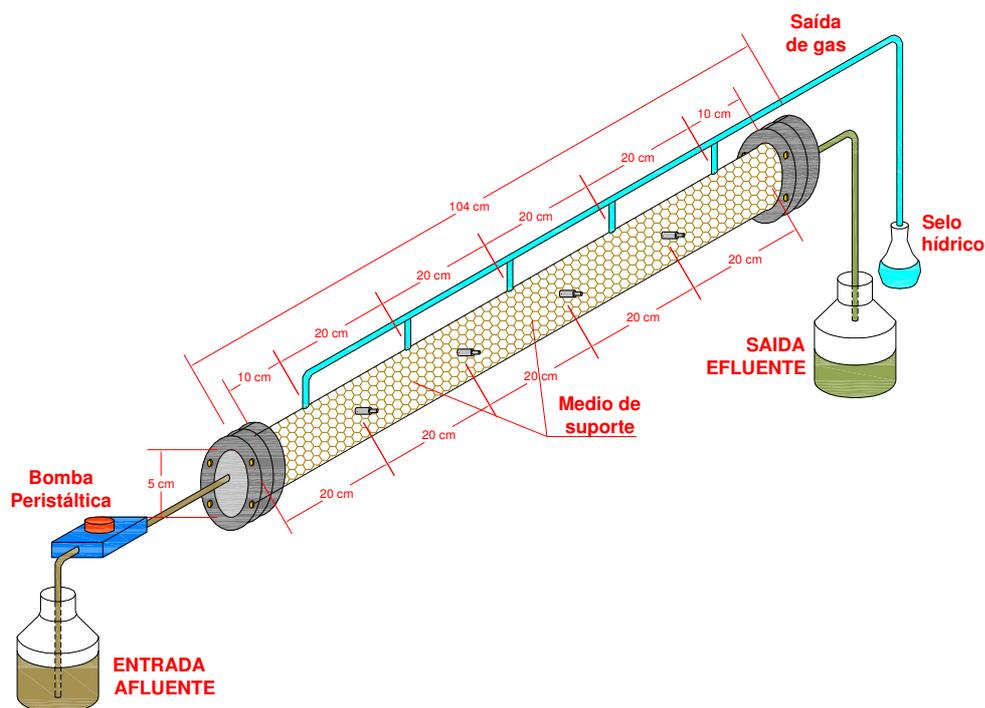


Figura 4.4 Diagrama do Reator anaeróbico horizontal de leito fixo e seus componentes.

4.2.2 Reator para os processos de oxidação avançada (RPOA)

O reator POA, utilizado para a aplicação de ozônio e ozônio/UV após o tratamento biológico, foi construído em vidro de boros-silicato 7740, com 54 cm de comprimento total, 50 cm de comprimento útil, diâmetro externo de 10 cm e diâmetro interno de 6 cm, perfazendo um volume útil de 1900 mL. O compartimento externo do reator funcionou como banho termostático, no qual circulava água à temperatura ambiente, para impedir o aquecimento do reator enquanto a lâmpada UV permanecia ligada. Na parte superior do reator, uma tampa com rosca, fabricada em polipropileno, permitia a saída e a entrada dos reagentes e do efluente. A lâmpada de radiação ultravioleta foi inserida e fixada nesta tampa, permanecendo no centro do reator.

O modelo da lâmpada UV utilizado foi *Starlux G15T8*, de vapor de mercúrio de baixa pressão, com potência nominal de 15W, potência de radiação a 254 nm de 4,7W, comprimento de 45 cm, e diâmetro de 2,6 cm. Desse modo, a lâmina de água submetida à radiação era de 2,2 cm, no total.

O ozônio era produzido por um gerador marca Eaglesat PXZ3507, consistindo de um gerador de oxigênio ($O_2/5$ LPM) que separa o oxigênio do ar pelo processo de adsorção

conhecido por PSA (Pressure swing adsorption) e um ozonizador ($O_3/ 7g$) do tipo “descarga corona”.

Este modelo apresenta uma chave seletora rotativa que permite a variação contínua da produção de ozônio de 0 a 100% do valor nominal de $7g/h \pm 10\%$. Nesse equipamento, o teor de ozônio produzido é inversamente proporcional à temperatura do gás de alimentação, (normalmente igual à ambiente), o que significa que, quanto menor a temperatura, maior a produção. Devido a essa razão, todos os experimentos foram realizados antes das 9 horas, aproveitando as temperaturas mais amenas da manhã. Algumas características operacionais do equipamento são transcritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Características operacionais do sistema de produção do ozônio.

Características	Valor
Vazão O_2 (L/min)	$5,0 \pm 10\%$
Pressão gás (kPa)	34,5
Concentração média de oxigênio (%)	90
Concentração média de ozônio (%)	$1,65 \pm 10\%$
Potência (W)	750
Frequência (Hz)	60

O ozônio produzido era encaminhado, por meio de mangueira de silicone, até um tubo de vidro que, atravessando a tampa do reator, atingia sua superfície inferior (dentro do compartimento interno). À parte inferior do tubo foi acoplada uma placa porosa de vidro sintetizado com granulometria 80 mesh (tipo médio), para dispersão do gás.

O ozônio não consumido no tratamento (“*off-gas*”) foi encaminhado por tubo de vidro para um compartimento contendo solução de iodeto de potássio a 2%, para ser destruído e quantificado.

Nas Figuras 4.5 e 4.6 observa-se a montagem e o esquema do reator POA respectivamente.

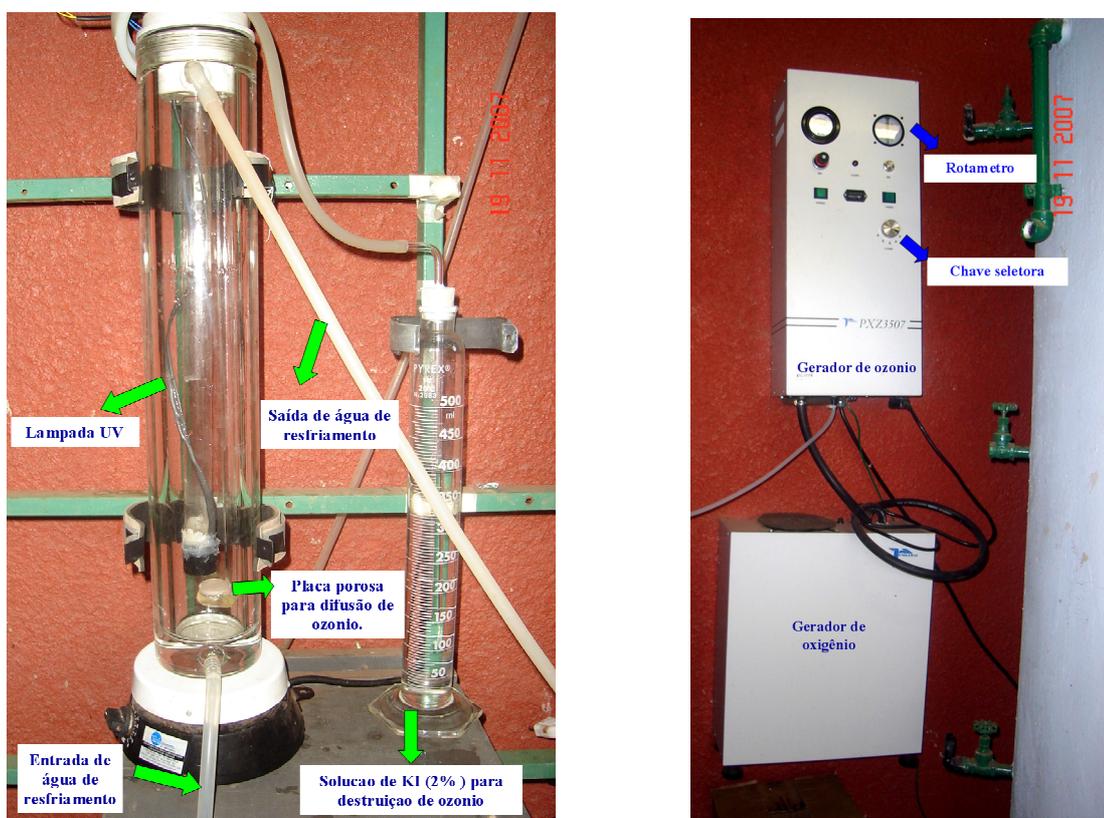


Figura 4.5 Montagem do Reator POA e seus componentes.

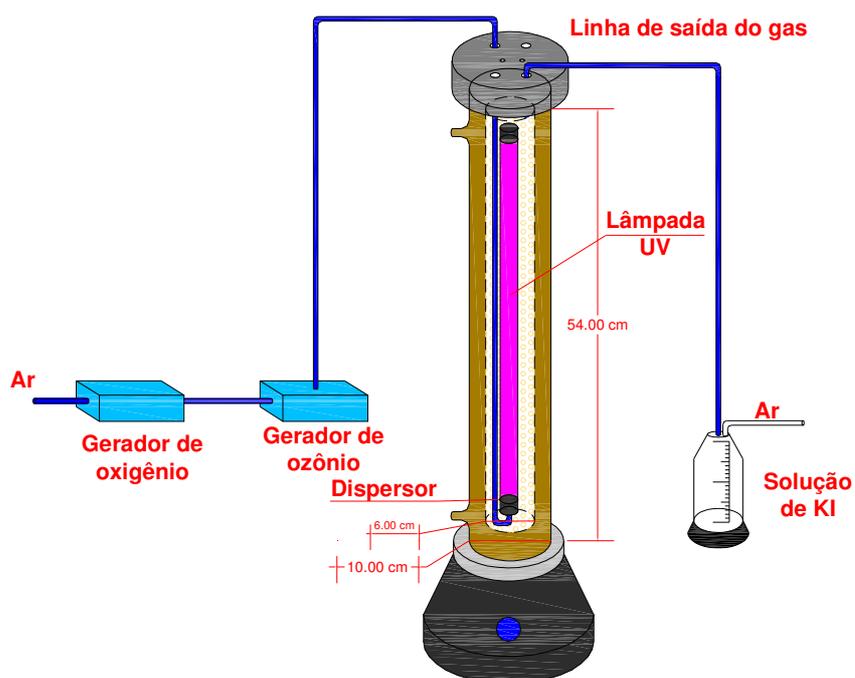


Figura 4.6 Diagrama do Reator POA e seus componentes.

4.3 Projeto experimental

O experimento foi realizado com efluentes de duas indústrias diferentes, aqui denominadas: efluente de branqueamento da Indústria 1, efluente de branqueamento da Indústria 2.

4.3.1 Processo biológico anaeróbio – reator RAHLF

O reator biológico foi alimentado com a mistura dos efluentes do estágio ácido e da extração alcalina, em proporções 60% e 40% respectivamente, para, dessa forma, manter as condições reais de descarte das indústrias. Antes de se iniciar o tratamento biológico, o pH dos efluentes de branqueamento foi ajustado entre 7,0 e 7,5, com solução alcalina (NaOH 2 mol/L), para evitar prejuízo no desempenho do RAHLF.

A suplementação de nutrientes à mistura foi realizada com uréia e fosfato monobásico de sódio, para manter a relação DQO:N:P igual a 500:5:1, sugerida pela literatura (SPEECE, 1996; AMMARY, 2004).

A mistura foi feita duas vezes por semana e mantida em geladeira, de onde era transferida, por bomba peristáltica, para o início do tratamento. Uma vez por semana eram feitas as limpezas dos sistemas de alimentação e de saída, e da tubulação da bomba, para evitar acúmulo de material sólido.

Durante o intervalo de troca dos efluentes da Indústria 1 pelos efluentes da Indústria 2, com duração de 57 dias, o RAHLF foi mantido com uma solução contendo: 1000 mg/L de bicarbonato de sódio, 500 mg/L de levedura, 39,3 mg/L de uréia, 0,025% (v/v) de etanol de 35 mg/L de fosfato de sódio monobásico de sódio e 1 mL/L de licor negro concentrado. As condições de operação foram as mesmas nas duas indústrias estudadas.

No total o reator RAHLF operou 418 dias com efluentes industriais, 112 dias tratando o efluente da Indústria 1 e 306 dias tratando o efluente da Indústria 2, com tempo de detenção hidráulica de 25 h⁻¹. No tratamento do efluente da Indústria 2, entre os dias de operação 188 a 207 a alimentação do RAHLF foi descontinuada devido a reformas no laboratório, porém, após esse período as condições normais do sistema foram recuperadas.

O efluente do RAHLF era coletado e utilizado imediatamente nos ensaios de oxidação com o ozônio e ozônio/UV. As bateladas no reator POA somente começaram quando o RAHLF mostrou estabilidade em termos de remoção de DQO. RUAS (2008), que realizou trabalhos sobre oxidação avançada utilizando o mesmo reator, a exemplo de outros autores,

sugeriu que essa estabilidade apresenta-se quando o valor da DQO variar menos que 10%, em seis coletas consecutivas separadas de pelo menos um TDH. Esse critério foi seguido para estabelecer o fim do período de adaptação no reator RAHLF.

4.3.2 Oxidação avançada – reator POA.

Calibração do gerador de ozônio

Antes de começar os ensaios com ozônio, foi testada a capacidade de produção do gerador, como recomendado pelo fabricante. O procedimento consistiu em preencher o reator POA com 1L de solução de iodeto de potássio, preparada conforme APHA (1998) e selecionar produções de 20% e de 60% de ozônio por período entre 1 e 3 minutos. Logo que o sistema era desligado, a solução ozonizada era coletada para quantificação imediata do iodo. Foram realizados dois ensaios para cada um dos valores recomendados.

Quantificação do ozônio (fase líquida- *off-gas*)

O método iodométrico descrito detalhadamente em APHA (1998) foi escolhido para se estabelecer a capacidade de produção de ozônio e para se determinar a fração *off-gas* retido na solução de iodeto. Esse método considera que 1 mol de iodo é liberado por cada mol de ozônio, conforme a equação 4.1:



A massa de ozônio que reage com o iodeto foi determinada por titulometria, com solução padronizada de tiosulfato de sódio, aproximadamente 0,0125 mol/L, e amido como indicador.

Para cada porcentagem testada, foi determinada a correspondente produção de ozônio, de acordo com a equação 4.2.

$$P = \frac{N * \Delta V * V_t * 14,4}{V * t} \quad (4.2)$$

Na qual:

P = produção de ozônio (gO_3/L);

N = normalidade da solução tiosulfato de sódio (N);

t = tempo de contato (min);

V_i = volume da solução iodeto de potássio na câmara de ozonização (mL);

ΔV = volume da solução tiosulfato de sódio consumida na titulação da amostra ozonizada menos o volume da solução tiosulfato de sódio consumida na titulação do branco (mL);

V = Volume coletado da amostra ozonizada e titulada (mL);

14,4 = Fator de conversão de unidades.

Para determinar o valor consumido no branco, apenas a solução de iodeto de potássio sem sofrer ozonização era titulada com solução padronizada de tiosulfato sódio (0,0025 mol/L) e iodo.

Como o gerador utilizado não apresentava a possibilidade de regular a vazão do escoamento da mistura gasosa, apenas foram verificadas as produções sugeridas pelo fabricante, como descrito anteriormente.

Com base nesse procedimento, foi possível determinar-se as dosagens para tempos de contato definidos. A equação 4.3 descreve a expressão que relaciona a produção e dosagem.

$$D = \frac{P * t * 100}{6 * V} \quad (4.3)$$

Na qual:

D = Dose de ozônio (mgO_3/L);

P = Produção de ozônio (gO_3/L);

t = Tempo de contato (min);

V = Volume de efluente ozonizado (L);

6 = Fator de conversão de unidades.

Para a determinação do *off-gas* foram empregadas alíquotas de 200 mL coletadas do dispositivo de destruição de ozônio.

A concentração de ozônio residual na fase líquida foi determinada pelo método índigo-blue com o kit de ampolas HACH AccuVac ® 0 – 0,25 mg/L. Esse método baseia-se na

atenuação da cor azul causada pela reação do ozônio com as ligações duplas de carbono. O resultado da concentração residual é obtido diretamente no equipamento DR2500 em mgO₃/L, previamente calibrado.

Conhecendo-se a concentração residual, a dose de ozônio efetivamente consumida pelo efluente foi calculada usando-se equação 4.4.

$$Dose\ efetiva\ (mg/L) = Dose\ aplicada - [Ozônio\ residual + ozônio\ no\ off-gas] \quad (4.4)$$

Radiação Ultravioleta

A dose de radiação é o produto da taxa de liberação de energia pela lâmpada (intensidade) pelo tempo de exposição a essa intensidade como exposto por DANIEL et al. (2001).

Como as lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio emitem a maioria da radiação (aproximadamente 85%) em comprimentos de onda de 253,7 nm, pode ser usada efetivamente para induzir reações fotoquímicas nos compostos orgânicos com insaturados.

Optou-se por calcular a dosagem aplicada por volume conforme a equação 4.5 encontrada em DANIEL et al. (2001), que considera a potencia da lâmpada a 254 nm.

$$D_{av} = \frac{P_{254} * t}{\nabla} \quad (4.5)$$

Na qual:

- D_{av} = Dose aplicada por volume (W.h/m³);
- P_{254} = Potencia da lâmpada a 254 nm (W);
- t = Tempo de exposição (s);
- ∇ = Volume tratado (m³).

Para estimar o valor da intensidade de radiação ultravioleta emitida pela fonte (I_o) e a variação da intensidade em diferentes profundidades da lâmina líquida irradiada (x), utilizou-se as equações 4.6 e 4.7, respectivamente.

$$I_o = \frac{P_{254}}{A} \quad (4.6)$$

Na qual:

I_o = Intensidade de radiação ultravioleta emitida pela fonte (mW/cm²);

A = Área da lâmpada ultravioleta (cm²);

$$I = I_o * \exp(-a * x) \quad (4.7)$$

Na qual:

I = Intensidade de radiação ultravioleta na profundidade (x) (mW/cm²);

a = Coeficiente de extinção (cm⁻¹);

x = Espessura da lâmina líquida irradiada (cm).

O coeficiente de extinção é calculado a partir da absorbância em comprimento de onda de 254nm de acordo com a equação 4.8.

$$a = 2,303 * A_{254} \text{ (cm}^{-1}\text{)}. \quad (4.8)$$

Planejamento dos experimentos

Todos os experimentos no reator POA foram realizados em condições de temperatura ambiente, em local aberto e ventilado.

Apesar de as duas indústrias de celulose kraft estudadas trabalharem com o mesmo processo industrial, os efluentes apresentam diferenças significativas tanto nas características físicas, químicas como nas ecogenotóxicológicas. Por esse motivo, o planejamento e condições operacionais da aplicação do ozônio e do ozônio/UV seguidos na Indústria 1, foram alterados para a Indústria 2.

A operação do RAHLF manteve-se igual para os efluentes das duas indústrias. Ressalta-se que o valor de pH do efluente do RAHLF foi mantido em todos os experimentos de oxidação, conforme sugerido por MOMENTI (2006) e RUAS (2008) em estudos similares.

Nas Tabelas 4.2 e 4.3 encontram-se as condições operacionais da aplicação de ozônio e ozônio/UV nas Indústrias 1 e 2, respectivamente.

Tabela 4.2 - Condições operacionais da aplicação de ozônio e ozônio/UV – Indústria 1.

Indústria 1		
<i>Ozonização</i>		
Produção de ozônio		4,2 gO ₃ /h (60%)
Tempo de contato		1, 2, 3, e 5 min
Massa de ozônio aplicada		70, 140, 210, e 350 mgO ₃
Volume tratado		800 mL
Repetições por tempo de contato		8
<i>Ozônio/UV</i>		
Intensidade de radiação emitida pela fonte I_o		22,13 mW/cm ²
Lâmina líquida irradiada		2,2 cm
Tempo de contato		15 min
Produção de ozônio		1,4 gO ₃ /h (20%)
Massa de ozônio aplicada		350 mgO ₃
Volume tratado		800 mL
Repetições		4

Tabela 4.3 - Condições operacionais da aplicação de ozônio e ozônio/UV - Indústria 2.

Indústria 2		
<i>Ozonização</i>		
Produção de ozônio		1,4 gO ₃ /h (20%)
Tempo de contato		35 min
Massa de ozônio aplicada		817 mgO ₃
Volume tratado		800 mL
Repetições por tempo de contato		8
<i>Ozônio*/UV</i>		
Intensidade de radiação emitida pela fonte I_o		22,13 mW/cm ²
Lâmina líquida irradiada		2,2 cm
Tempo de contato		35 min
Volume tratado		800 mL
Repetições		8

* As mesmas condições da ozonização.

Na Indústria 2, foi realizado um estudo estequiométrico com base na degradação dos AOX e da DQO_d (Demanda química de oxigênio da fração sóluvel), para determinar a dosagem de ozônio. Assim, por meio de observação da curva de remoção em função da massa de ozônio aplicada determinou-se o valor da massa a partir da qual não havia mais remoção significativa dos compostos citados. O estudo estequiométrico foi aproveitado para levantar os parâmetros cinéticos da degradação desses compostos.

As caracterizações físico-químicas e ecogenotóxicológicas foram feitas em quatro pontos de amostragem, a saber: afluente do RAHLF, efluente do RAHLF, efluente após

aplicação do ozônio, e efluente após aplicação do ozônio/UV. A Tabela 4.4 apresenta as características estudadas ao longo do estudo.

Tabela 4.4 – Características estudadas ao longo do trabalho.

Características estudadas	
<i>Biorreator</i>	Alcalinidade total (AT). Ácidos voláteis totais (AVT). pH Demanda química de oxigênio (DQO).
<i>Bio+POA</i>	Demanda química de oxigênio. Demanda biológica de oxigênio (DBO ₅) Carbono orgânico dissolvido (COD) Organoalogenios adsorvíveis em carbono (AOX) pH Cor Cloreto Absorbâncias nos comprimentos de onda na região do espectro entre 200 e 360 nm. Toxicidade aguda para <i>Daphnia similis</i> . Toxicidade crônica para <i>Ceriodaphnia sp.</i> * Genotoxicidade com <i>Allium cepa L.</i> * Biodegradabilidade aeróbia *

* Ensaio realizado apenas com o efluente da Indústria 2.

4.3.3 Características físico-químicas

Alcalinidade e Ácidos voláteis totais.

Foram utilizados os protocolos propostos por RIPLEY et al. (1986) e DILALLO e ALBERTSON, (1961). O cálculo para determinação de alcalinidade foi feito com base no volume gasto de ácido sulfúrico padronizado no ponto final de pH 4,3 e 5,75. Já para os ácidos voláteis a amostra foi titulada até pH 3,0, depois aquecida para remoção de CO₂, logo após o esfriamento foi titulada com hidróxido de sódio padronizado entre pH 4,0 e pH 7,0.

pH

Foi determinado usando-se o medidor de pH Qualxtron modelo 8010. Esse era calibrado diariamente na faixa de 4,0 a 7,0 com soluções padronizadas.

Demanda química de oxigênio (DQO)

A determinação da DQO baseou-se no método de refluxo fechado (5220D) descrito em APHA (1998). As amostras foram diluídas (1:4) em todos os casos. A digestão foi feita no digestor de DQO marca HACH, e a leitura de absorvância em 620nm no espectrofotômetro HACH 2500. O valor era convertido em concentração com a curva previamente calibrada empregando ftalato ácido de potássio como padrão primário. Todos os testes foram feitos em duplicata. Para a medida da demanda química de oxigênio da fração solúvel (DOQd), as amostras foram filtradas em membrana Millipore de acetato de celulose, como poro de 0,45 μm .

Carbono orgânico dissolvido (COd)

As medidas de COd foram feitas usando-se o medidor TOC-5000A, marca Shimadzu, que opera com base no método 5310B – *high temperature combustion method* (APHA, 1998). O preparo da amostra consistiu em filtrar uma quantidade mínima de 20 mL de amostra em membrana Millipore de acetato de celulose, com poro de 0,45 μm , em seguida acidificar até pH 2,0 com ácido clorídrico 2 mol/L e borbulhar com ar sintético por 5 minutos, para expelir o carbono inorgânico. O valor final registrado na tela do equipamento corresponde à média de 3 leituras. Todas as medidas foram feitas em duplicata. Em algumas ocasiões foi necessário diluir as amostras para ajustá-las às curvas de calibração do equipamento.

Demanda biológica de oxigênio (DBO₅)

Determinada de acordo com o método 5210 B (APHA, 1998). A água de diluição era preparada 24 h antes do ensaio, aerando-se a água destilada com adição de nutrientes, solução de diluição contendo esgoto, em proporção 1 mL/L. Para cada amostra foram empregadas 4 diluições e dois brancos. As concentrações de oxigênio dissolvido iniciais e após os cinco dias de incubação foram determinadas em medidor de oxigênio marca Digimed DM4.

Cor

Determinada de acordo com o método H.5 proposto pela Canadian Pulp and Paper Association (CPPA, 1993). Efluentes de polpa de celulose e solução de cobalto de platina possuem comprimentos de onda na transmissão semelhantes entre 570 – 580 nm (Cor amarela) e um comprimento de onda complementar com absorvância entre 458 – 480nm.

Portanto, o comprimento de onda de 465nm pode ser utilizado para determinação da cor nesses efluentes.

As amostras foram ajustadas para pH $7,6 \pm 0,1$ com solução de HCl 1 mol/L ou de NaOH 1M, filtradas em membrana de acetato de celulose Sartorius, com poro de $0,8\mu\text{m}$. Se necessário, o pH do filtrado era novamente ajustado. O valor da cor, expresso em U.C, foi determinado diretamente no espectrofotômetro HACH DR2500, programa 125.

Cloreto

Determinados de acordo com o método do tiocianato de mercúrio No 8113 no espectrofotômetro HACH DR2500, programa 70.

Organohalogenos adsorvíveis em carbono (AOX)

A medida de AOX é amplamente aceita e reconhecida para quantificar a concentração desses subprodutos. Neste procedimento, à amostra previamente acidificada era adicionado carvão ativado para adsorção de substâncias orgânicas presentes. Em seguida, o carvão era separado por filtração, lavado, para retirada de halogênios inorgânicos, e levado à combustão (aproximadamente $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Os gases liberados durante essa combustão eram analisados e quantificados como halogênios totais. Em geral, nos efluentes da indústria de celulose, o cloro é o halogênio (“X”).

Na literatura também é citado que a formação de AOX depende do tipo de madeira. Durante o branqueamento de polpa de madeira de fibra curta, como o eucalipto, a quantidade de AOX formada é menor que a produzida no branqueamento de polpa de madeira de fibra longa. Embora a determinação de AOX seja, na atualidade, a técnica com maior uso, apresenta algumas limitações, sendo a mais importante o fato de não oferecer informação sobre o tipo de composto, fato que permitiria conhecimentos sobre a persistência e a toxicidade, entre outras.

A determinação foi feita com base no método W9 proposto pela Scandinavian Pulp, Paper and Board (SCAN,1989), no medidor DEXTAR VERTICAL 1600 fabricado pela Thermo Electron Corporation, cujo intervalo ótimo de determinação está entre 25 e $250\mu\text{gCl}^{-}/\text{L}$, e o limite de detecção é de aproximadamente $10\mu\text{gCl}^{-}/\text{L}$. As amostras foram previamente diluídas 1:100 ou 1:200. No apêndice A, descreve-se com detalhes o procedimento para a determinação de AOX.

Valores da absorvância em comprimentos de onda na região do espectro UV-VIS.

Com o propósito de identificar grupos específicos de compostos e com base em estudos recentes relatados na literatura (THOMAS et al. 1996; ÇEÇEN, 1999; ARSLAN – ALATON et al. 2002; LANGERGRABER et al. 2004; CHAMORRO et al. 2005; LUNIDQUIS et al. 2007) foi feita a varredura no espectro UV-VIS entre 200 e 346 nm. Autores como GHOREISHI et al. (2007) ressaltam que o uso da absorção da radiação electromagnética tem sido amplamente utilizado no estudo da química da lignina e seus derivados, e afirmam que atualmente essa técnica permite identificar compostos orgânicos pela comparação com o espectro de compostos já conhecidos.

Para essas medidas, as amostras foram filtradas em membrana Millipore, de acetato de celulose, com poro 0,45µm, e diluídas em solução ácida – H₂SO₄ 3% m/m, para atingir valores de absorvância de até 0,9 cm⁻¹.

Os valores de absorvância de interesse ocorrem nos seguintes comprimentos de onda: 346nm (ácidos lignosulfônicos), 280nm (derivados da lignina), 215nm e 205nm (lignina residual), 254nm (compostos cromóforos com duplas ligações conjugadas, responsáveis pela cor destes efluentes, usado indiretamente para determinar presença de carbono aromático). Foi usado o espectrofotômetro UV-VIS DR 4000 marca HACH e cubetas de quartzo de comprimento ótico de 1,00cm.

Com base nesses valores foi possível calcular também os seguintes parâmetros:

a. *Absorção específica no UV (Specific ultraviolet absorption) – SUVA₂₅₄*

EDZWALD (1993) e EDZWALD e TOBIASON (1999) desenvolveram o fator denominado SUVA como um parâmetro operacional que indica a natureza da composição da matéria orgânica natural (MON) e a eficácia da coagulação em remover matéria orgânica de origem natural, o carbono orgânico dissolvido (COd) e os precursores de trihalometanos. Esse parâmetro é definido como a absorvância da amostra a 254 nm dividida pela concentração de carbono orgânico dissolvido. É um parâmetro que se correlaciona com a concentração de carbono aromático na molécula de ácido humico. O cálculo é feito com a equação (4.8):

$$SUVA = \frac{UV_{254}(cm^{-1})}{COd(mg / L)} * 100, \quad (4.8)$$

e os valores são expressos como $\frac{L}{mg.m}$.

Na Tabela 4.5 observam-se os critérios para a análise.

Tabela 4.5 - Critérios de análise da SUVA. Adaptado de EDZWALD e TOBIASON, (1999).

SUVA (L/mg.m)	Composição
< 2	Não húmico – altamente hidrofílico – menor aromaticidade - menor massa molar
2 – 4	Mistura húmico - não húmico – mistura hidrofílico, hidrofóbico mistura de alta e baixa massa molar.
> 4	Húmico – altamente hidrofóbico – alta massa molar.

b. *Lignina solúvel em ácido (LSA)*.

A lignina solúvel em ácido é aquela que permanece no filtrado obtido no procedimento para a determinação da lignina Klason (MORAIS et al. 2005). A concentração de lignina solúvel foi calculada conforme descrito por (GOLDSCHIMID, 1971) empregando a equação 4.9.

$$LSA = \frac{4.53A_{215} - A_{280}}{300} \quad (4.9)$$

Na qual:

LSA = Concentração de lignina solúvel em g/L;

A_{215} = Absorbância da solução a 215nm;

A_{280} = Absorbância da solução a 280nm; e

300 = Unidade de conversão a g/L.

c. *Compostos fenólicos totais*.

Calculados a partir da medida de absorbância, em comprimento de onda de 215 nm, em amostra diluída em KH_2PO_4 0,2 mol/L, e transformada a concentração usando-se curva de calibração de fenol como solução padrão. (VIDAL et al. 2001, 2005).

Além destas, foram analisadas as relações, $\text{VIS}_{346}/\text{DQOd}$, $\text{UV}_{280}/\text{DQOd}$, $\text{UV}_{254}/\text{UV}_{280}$ sugeridas por (ÇEÇEN, 1999; CHAMORRO et al. 2005; LUNIDQUIST et al. 2007)

Na caracterização do efluente de branqueamento (mistura ácido + alcalino) foram determinados, adicionalmente, parâmetros tais como, turbidez, sólidos totais, sólidos suspensos totais, sulfato, fósforo total e nitrogênio total, conforme métodos descritos em APHA (1998).

4.3.4 Características Ecogenotxicológicas.

Com a avaliação das características ecogenotxicológicas propostas nesta pesquisa pretende-se, não somente avaliar a capacidade do efluente de branqueamento de perturbar o equilíbrio entre os organismos e seu meio, mas também estudar a capacidade dos tratamentos de modificar, de forma positiva ou negativa, essas características.

Nesse contexto foram realizados ensaios de toxicidade aguda, toxicidade crônica e genotoxicidade. A seguir são descritas as metodologias e suas principais características.

Toxicidade aguda

O ensaio de toxicidade aguda avalia os efeitos, em geral severos e rápidos, sofridos pelos organismos expostos a uma substância, em curto período de tempo. Usualmente, o critério de avaliação é a mortalidade do organismo-teste. Esse critério é utilizado porque é facilmente determinado e têm significado biológico e ecológico para o ambiente (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2006).

Foi escolhido como organismo-teste a *Daphnia similis*, microcrustáceo zooplânctônico de água doce, que mede até 3,5mm de comprimento, conhecida como pulga-d'água (Figura 4.7).

Essa espécie representa uma importante fonte de alimento para consumidores secundários, e possui boa sensibilidade para diferentes substâncias. O cultivo em laboratório está padronizado e estabelecido, o que garante repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados.



Figura 4.7. *Daphnia similis*

As culturas de *Daphnia similis* utilizadas nesta pesquisa foram mantidas sob condições controladas, estabelecidas na norma NBR-12713:2004, no laboratório de Ecotoxicologia Aquática do Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada – CRHEA – NEEA, do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos-USP. Na Figura 4.8 observa-se um esquema resumido da montagem do teste.

A toxicidade aguda geralmente é expressa em concentração efetiva de efeito adverso a 50% dos organismos expostos a substância ou efluente durante 48h, isto é, CE50 ou CL50. Quanto maior esse valor, menos tóxica será a substância. A quantificação dessa unidade pode ser feita com diferentes métodos estatísticos. Neste trabalho foi usado o método Trimmed Spearman-Kärber (HAMILTON et al. 1977).

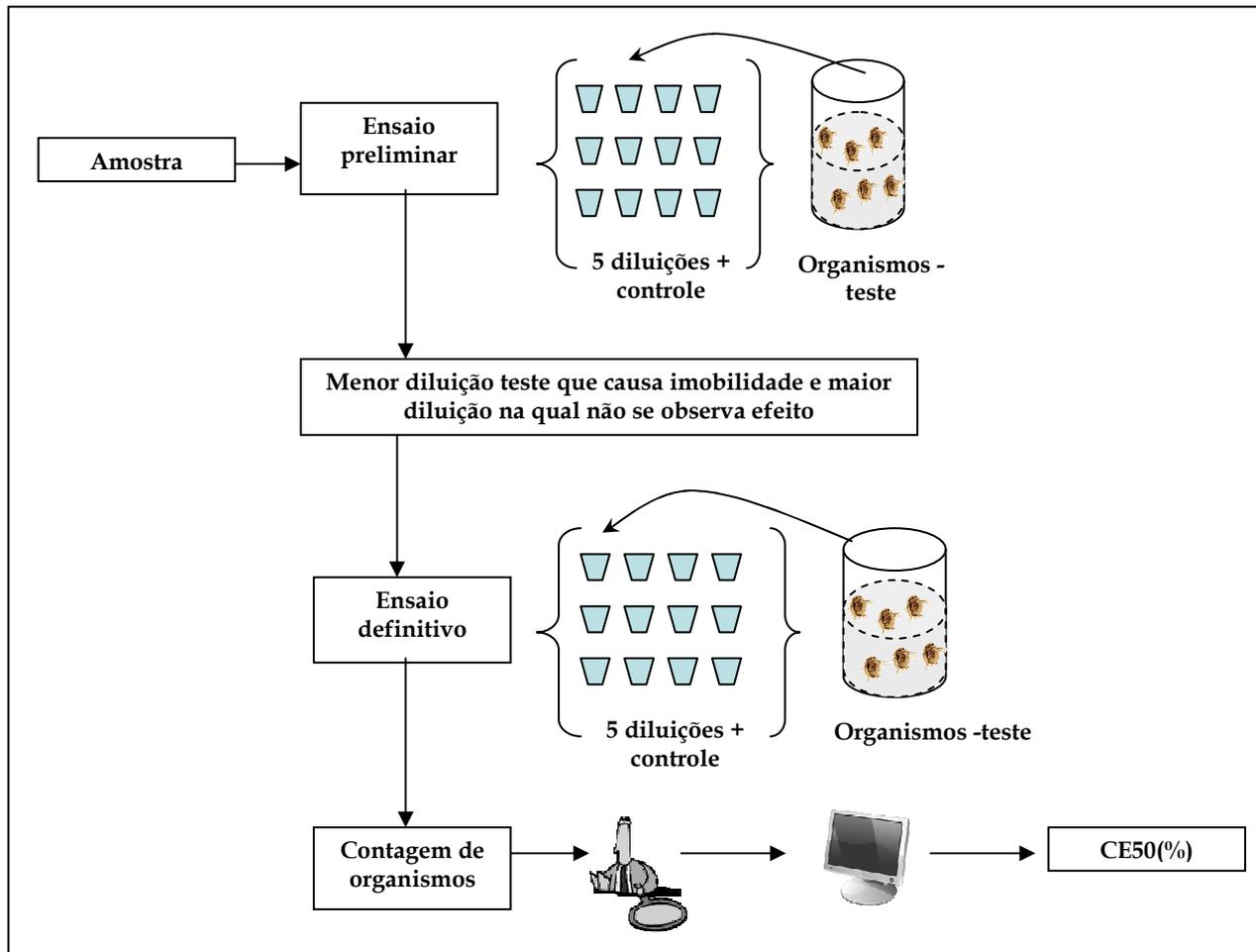


Figura 4.8. Esquema da metodologia para determinar a toxicidade aguda para *Daphnia similis*.

Toxicidade crônica

ZAGGATO e BERTOLETTI (2006) lembram que os organismos podem estar expostos a níveis subletais dos poluentes. Esta exposição pode não levar à morte do organismo, porém, pode causar distúrbios fisiológicos e comportamentais em longo prazo (inibição da reprodução). Assim sendo, são recomendados também os testes de toxicidade crônica, os quais permitem avaliar os efeitos adversos mais sutis aos organismos expostos.

As espécies de *Ceriodaphnia sp* possuem ciclo de vida mais curto, quando comparado ao de *Daphnia* e são utilizadas principalmente para testes de toxicidade crônica. Os ensaios nesta pesquisa foram feitos com *Ceriodaphnia dúbia* e *Ceriodaphnia silvestrii*.

Ceriodaphnia dúbia Richard, 1894 (Crustácea, Cladocera), é um microcrustáceo zooplânctônico, de 0,8 mm a 0,9 mm de comprimento, encontrado na Europa e na América do Norte. A *Ceriodaphnia Silvestrii* Daday, 1902 (Crustácea, Cladocera), é um microcrustáceo zooplânctônico, de 0.8 mm a 0.9 mm de comprimento, encontrado no Brasil e na Argentina.

Esses microrganismos também são conhecidos vulgarmente como pulgas-d'água e atuam como consumidor primário na cadeia alimentar aquática. Alimentam-se por filtração de material orgânico particulado.

Apesar da *Ceriodaphnia dubia* ser um organismo alóctone, ensaios de laboratório têm permitido identificar que sua sensibilidade é a mesma que da *Ceriodaphnia silvestrii* (OLIVERA – NETTO, 1999). A metodologia para manutenção das culturas assim como a montagem do teste, encontram-se padronizadas pelas normas CETESB. L5.022 e NBR 13373:2005. No Anexo G, encontram-se os resultados da análise de sensibilidade desses organismos.

As culturas de *Ceriodaphnia dubia* e *Ceriodaphnia Silvestrii* utilizadas nesta pesquisa foram mantidas sob condições controladas, no laboratório de Ecotoxicologia Aquática do Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada – CRHEA – NEEA, do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos-USP.

Tanto no teste agudo, como no crônico, foram feitas análises químicas antes e após a montagem, com o objetivo de verificar se mudanças na qualidade da água poderiam interferir nos resultados finais. Essas análises incluíam: pH, oxigênio dissolvido, condutividade, e dureza total.

Na Figura 4.9 observa-se um esquema da montagem do teste.

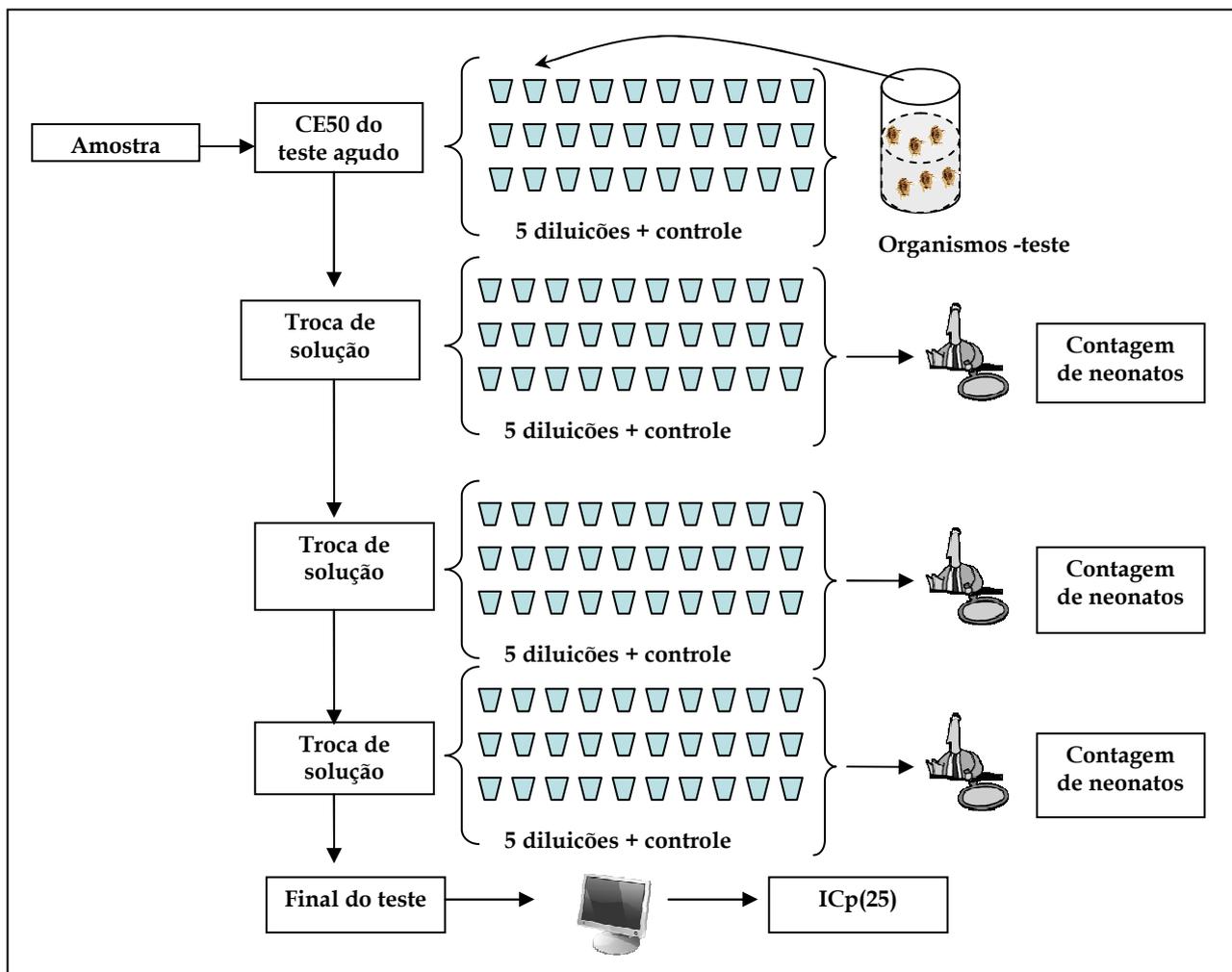


Figura 4.9. Esquema da metodologia para determinar a toxicidade crônica para *Ceriodaphnia sp.*

Para a determinação da toxicidade crônica, cujo objetivo é definir, entre as concentrações testadas, aquela que apresenta uma porcentagem determinada de redução na reprodução ou crescimento dos organismos-teste, existem também diferentes métodos estatísticos (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2006), mas o utilizado foi o de interpolação linear (NORBER-KING, 1993).

Este método permite estimar a concentração que causa uma porcentagem de redução de 25% da reprodução, em relação à registrada no grupo controle, expressa como ICp (25), utilizando a variabilidade nos tratamentos para calcular os limites de confiança (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2006).

Os valores de CE50 e de ICp (25) foram transformados em unidades toxicológicas (UT), com o objetivo de facilitar a compreensão dos resultados. Dessa forma, quanto mais tóxico o efluente mais elevada a UT. O cálculo foi feito usando as equações 4.10 e 4.11:

$$UT_a = \frac{100}{CE50} \quad (4.10)$$

$$UT_c = \frac{100}{ICp(25)}. \quad (4.11)$$

No apêndice B, encontra-se a rotina detalhada do cálculo no *software* utilizado nas análises estatísticas. Um resumo dos requisitos para os ensaios de toxicidades aguda e crônica seguidos durante o desenvolvimento da pesquisa, é observado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Resumo dos requisitos dos ensaios de toxicidade aguda e crônica. Adaptada de ZAGGATO e BERTOLETTI (2006).

Requisitos	<i>Daphnia similis</i>	<i>Ceriodaphnia dubia/silvestrii</i>
Tipo de ensaio	Estático	Semi-estático
Duração	48h	7 dias
Temperatura	20 ± 5°C	
Fotoperíodo/intensidade luminosa.	16h luz: 8 escuro 500 – 1000 lux	
Volume das soluções testes	10 mL	15 mL
Número mínimo de diluições, com réplicas	Cinco mais controles	
Número de réplicas por diluição.	4	10
Alimentação	Não	Sim
Água de diluição	Água de poço reconstituída	
Idade do organismo teste	6h – 24h	
Número de organismos por réplica	5	1
Renovação da solução teste	Não	Cada 2 dias
Critério de avaliação	Mortalidade/Imobilidade	Reprodução/sobrevivência
Critério de aceitação do teste	> 90% de sobrevivência dos organismos no controle	> 80% de sobrevivência e ≥ 15 neonatos/fêmea controle.

Mutagenicidade, Genotoxicidade e Citotoxicidade.

Os agentes genotóxicos são aqueles que interagem com o DNA, alterando sua estrutura ou função. Quando essas alterações se fixam de forma a poderem ser transmitidas, denominam-se mutações (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2006). A avaliação dos efeitos genotóxicos depende, principalmente, do organismo-teste e dos pontos finais genéticos escolhidos. O leitor interessado em conhecer mais sobre as diferentes metodologias e suas aplicações, pode consultar às seguintes referências: MEIER (1988), CLAXTON et al. (1988),

HOUK (1992), MONARCA et al. (2000), UHL et al. (2003); GUZELLA et al. (2006), MIGID et al. (2007).

CLAXTON et al. (1998) indicam que os efluentes das indústrias de papel e celulose, de aço e de produtos químicos, são considerados como potencialmente genotóxicos. Também destacam que os tratamentos, embora reduzam esses efeitos, em algumas ocasiões, têm provocado o contrário como, por exemplo, efluentes oleosos tratados por fungos têm efeito genotóxico aumentado.

Para a avaliação de amostras ambientais, assim como efluentes industriais e substâncias tóxicas, são empregados diversos ensaios. Entre esses, o teste de mutagenicidade com *Salmonella* é o mais aplicado para misturas complexas. Porém, testes utilizando plantas superiores têm sido julgados confiáveis e mais sensíveis (FISKEJO, 1985, 1988, 1994; RANK 1997, 1998, 2003; SHARMA e PANNEERSELVAN, 1990; MIGID et al. 2007; LEMES e MARIN-MORALES, 2008; CARITA e MARIN-MORALES, 2008).

O índice mitótico (IM) tem se mostrado um importante parâmetro para a avaliação dos efeitos dos agentes químicos sobre o ciclo celular (SMAKA-KINCL et al.1996; KURAS et al. 2006; TURKOGLU, 2007). As aberrações cromossômicas (AC) são reconhecidas como importantes consequências de ações genotóxicas das substâncias agressivas, às quais muitos organismos, inclusive os humanos, estão expostos. Estudos epidemiológicos têm mostrado que pessoas com elevadas frequências de AC apresentam risco significativo de desenvolvimento de câncer (NATARAJAM, 2002; OBE et al. 2002). O teste de micronúcleo vem sendo considerado, por vários autores, como uma das técnicas promissórias de avaliação de efeitos mutagênicos induzidos por substâncias tóxicas (RANK, 2003; LEMES e MARIN-MORALES, 2008). O micronúcleo (MN) é uma estrutura morfológicamente parecida ao núcleo da célula, porém, de tamanho reduzido (o diâmetro deve estar entre 1/16 e 1/3 do núcleo principal). Geralmente apresenta a mesma intensidade de coloração do núcleo.

Nesta pesquisa foi escolhido como organismo-teste a cebola comum, *Allium cepa L.* (2n=16). Esse organismo tem demonstrado boa sensibilidade na determinação de efeitos genotóxicos causados por diversas substâncias. Os estudos citológicos são relativamente simples e oferecem informação importante de efeitos na divisão celular e nos cromossomos (FISKESJO, 1994). É importante ressaltar que os efeitos nos cromossomos, tais como, as quebras, são consideradas pontos de mutação em todas as células vivas. Como o teste com *Allium cepa L.* permite avaliar essas respostas, a metodologia representa uma ferramenta útil na análise de efeitos genéticos.

Esse método é aplicável em amostras ambientais (rios, lagos, reservatórios), água de abastecimento, esgoto doméstico, efluentes industriais, lixiviados, lodos e substâncias tóxicas solúveis em água (GRANT, 1982; FISKESJO, 1994).

A Tabela 4.7 descreve, em forma resumida, a metodologia usada nesta pesquisa, conforme GRANT (1982) adaptado por (FERNANDES, 2005; LEMES e MARIN-MORALES, 2008; CARITA e MARIN-MORALES, 2008). No apêndice C encontra-se um registro fotográfico da metodologia descrita.

Tabela 4.7 - Metodologia seguida no teste de *Allium cepa* L.

Etapa	Observações
Seleção das sementes de cebola.	Sementes de Cebola comum (2n=16) variedade Baia periforme, de um mesmo lote estocado em local escuro e acondicionado a temperatura de 6 a 10°C.
Germinação	Colocar as sementes para germinar em temperatura de 20°C aproximadamente, em placas de Petri e recobrir com papel filtro umedecido com água mili-Q por 4 a 5 dias ou até que a raiz esteja entre 1,0 e 2,0 cm de comprimento.
Exposição	Transferir as sementes germinadas (aproximadamente 50 indivíduos) em novas placas de Petri recobertas com papel filtro umedecido com: água mili-Q (controle negativo), Metilmetano sulfonato MMS $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L (CAS: 66-27-3, Acros-organics- controle positivo) e com os diferentes tratamentos. No caso presente os efluentes do branqueamento, do RAHLF, do ozônio, do ozônio/UV. Deixar exposto por 48h.
Fixação*	Coletar as sementes e fixar em Carnoy (3:1 v/v) por 24h, em temperatura ambiente. Trocar o Carnoy e armazenar na geladeira até o preparo das lâminas.
Coloração das raízes	Colocar as raízes fixadas em HCL 1mol/L, a 60°C, durante 8 minutos (Hidrolise ácida). Em seguida, submeter ao reativo de Schiffi, por 2 horas, em local escuro.
Preparação da lâmina	Retirar o excesso de corante com lavagens sucessivas em água destilada, e seccionar a ponta da raiz (região meristemática). A ponta seccionada coloca-se na lâmina e, para intensificar a coloração das células, adiciona-se uma gota de Carmin acético (2%). Recobrir o material por lamínula e com auxílio de um estilete de madeira e uma leve pressão, espalhar as células sobre a lâmina. Colocar a lâmina em contato com nitrogênio líquido durante 5 minutos, retirar a lamínula e deixar secar por 24 h. Colocar uma nova lamínula e aplicar uma gota de Enthelan® (Merck), dessa forma, a lâmina pode ser analisada a qualquer momento.

* A coleta das sementes deve ser feita no meio do dia, horário no qual se tem a maior divisão celular.

As lâminas foram analisadas em microscópio OLYMPUS BX51 com aumento de 400 vezes e câmara acoplada CoolSNAP para registro fotográfico dos melhores resultados.

Foram feitas 10 lâminas para cada um dos tratamentos assim como para os controles. Em cada lâmina foram contadas 500 células para um total de 5000 células por tratamento.

Os pontos finais analisados foram: mutagenicidade (quebras cromossômicas e micronúcleos), genotoxicidade (aberrações cromossômicas – perdas, fragmentos, pontes, entre outros) e citotoxicidade (índice mitótico).

O índice mitótico (IM), assim como a frequência de aberrações cromossômicas (FAC), e a frequência de micronúcleos e quebras (FMUT), foi quantificada seguindo as equações (4.12) a (4.14).

$$IM = \frac{\text{número de células em divisão}}{\text{Total de células observadas}} * 100 \quad (4.12)$$

$$FAC = \frac{\text{número de células com aberrações cromossômicas}}{\text{Total de células observadas}} * 100 \quad (4.13)$$

$$FMUT = \frac{\text{número de células com micronúcleos e quebras}}{\text{Total de células observadas}} * 100 \quad (4.14)$$

Após a leitura das lâminas foi realizada análise estatística utilizando o método de Kruskal – Wallis. Esse método é um teste não paramétrico conhecido também como teste H, e destina-se a comparar três ou mais amostras independentes de mesmo tamanho ou desigual. É comparável com o ANOVA de um critério. O efeito foi considerado para níveis de confiança $p < 0,05$ quando comparado com o controle negativo.

4.3.5 Biodegradabilidade Aeróbia – Zahn Wellens modificado.

A tendência da suscetibilidade de um composto à ação dos microrganismos denomina-se biodegradabilidade, a qual é influenciada por: características físicas do composto (solubilidade em água e pressão de vapor); características químicas (massa molar, estrutura molecular, presença e tipos de grupos funcionais) e disponibilidade de microrganismos (presença e biomassa de microrganismos adequados) (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2006).

Com o objetivo de prever o comportamento e o impacto ambiental de substâncias químicas e diversos efluentes têm sido propostos métodos padronizados que avaliam o grau de persistência ou biodegradação. Agências internacionais como a ISO (International Organization for Standardization), MITI (Japonês Ministry of International Trade and Industry), USEPA (United States Environmental Protection) e OECD (Organization for Economic Cooperation and Development), vêm desenvolvendo e revisando tais métodos.

Os ensaios de biodegradabilidade são considerados como uma ferramenta básica e necessária para a avaliação do destino final das substâncias e misturas complexas no ambiente (GUHL e STEBER, 2006). Embora não simulem a situação ambiental específica (rios, lagos, estações de tratamento), permitem prever como seria o comportamento da biodegradação da matéria carbonácea.

Os testes de biodegradabilidade podem ser aplicados a uma grande variedade de substâncias químicas, assim como também em misturas complexas, uma vez que a base do ensaio segue parâmetros diretos e não específicos da molécula que se estuda, por exemplo, o carbono orgânico dissolvido (COd). Paralelamente ao teste, são analisados controles que asseguram que a degradação observada decorre do fato da biodegradabilidade, isolando-se, assim, efeitos de processos físicos, toxicidade e baixa atividade do inóculo.

Na Figura 4.10 observam-se os grupos em que se enquadram os testes de biodegradabilidade. Para melhor informação de cada uma dessas metodologias e os diferentes testes que as integram, recomendam-se as seguintes referências: RICHTERICH e STEBER, (2001), VASQUEZ et al. (2004), LAPERTOT e PULGARIN, (2006), OECD (2006).

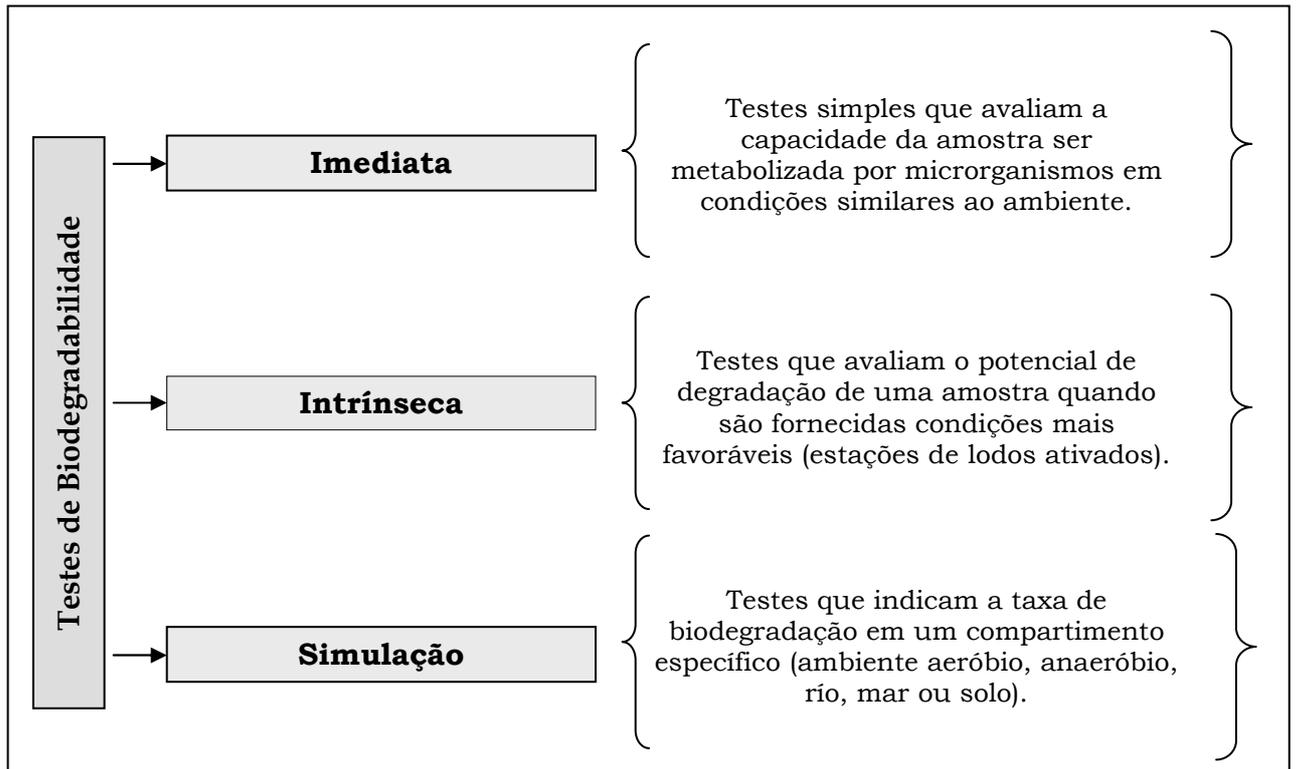


Figura 4.10. Divisão de testes de biodegradabilidade. Adaptado de OECD (2006), ZAGATTO e BERTOLETTI (2006).

O interesse nesta pesquisa foi avaliar a modificação dos compostos recalcitrantes em compostos mais biodegradáveis. Nesse sentido e com o intuito principal de estudar como seria a biodegradação dos efluentes dos tratamentos em condições experimentais similares com um sistema de lodos ativados, foi escolhido o teste de biodegradabilidade intrínseca feito pelo método de Zahn-Wellens/EMPA – 302B conforme a OECD (1992). A Figura 4.11 mostra um esquema resumido da metodologia utilizada, e na Figura 4.12 observa-se uma fotografia da montagem.

A descrição detalhada da metodologia, reagentes e características do inóculo encontram-se no apêndice D.

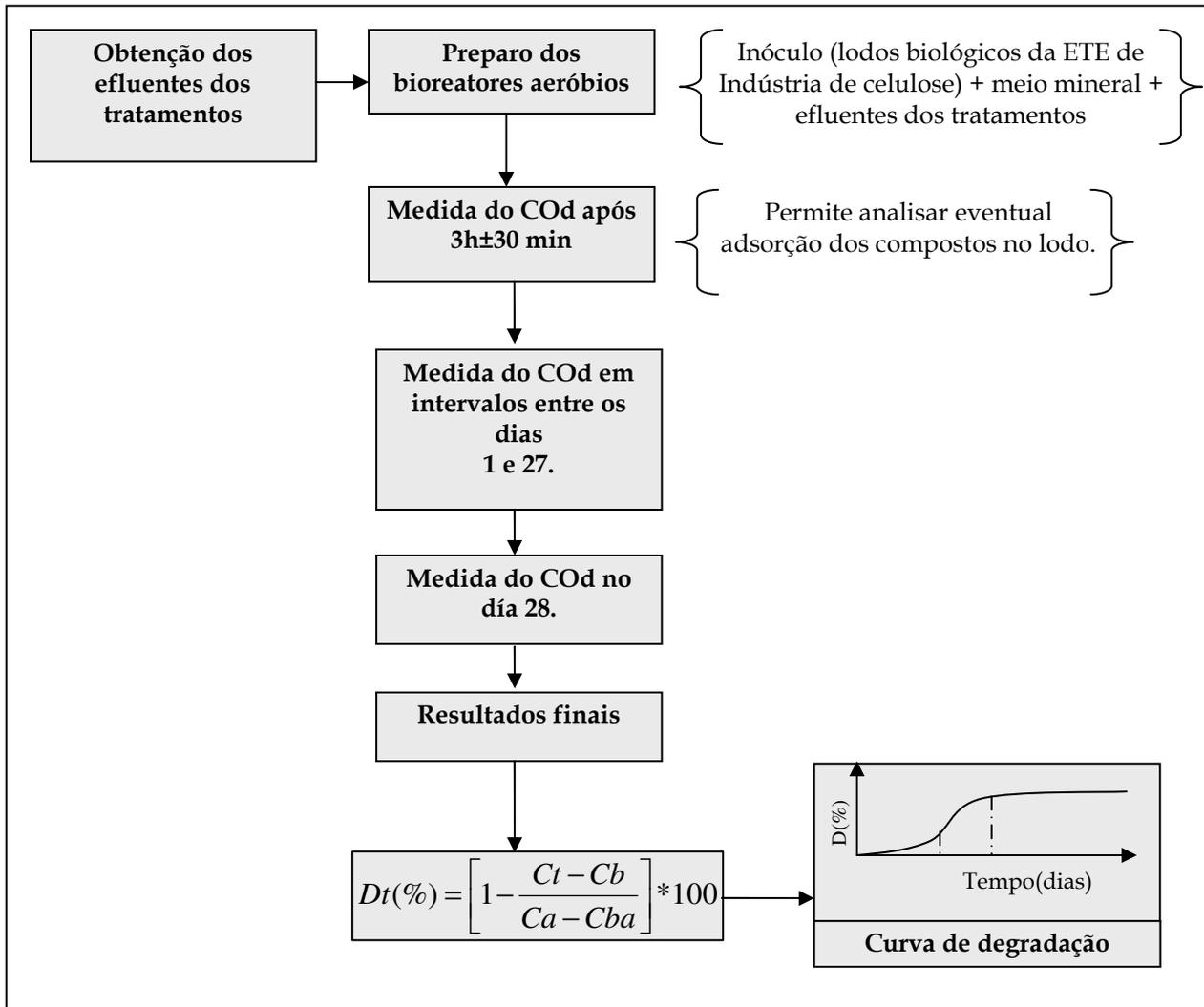


Figura 4.11. Esquema resumido da metodologia seguida no teste de biodegradabilidade. D_t (%): biodegradabilidade no tempo t , C_t : COd no licor misto no tempo t , C_b : COd no branco no tempo t , C_a : COd no licor misto após 3h±30min, C_{ba} : COd no branco após 3h±30min.



Figura 4.12. Montagem do teste de biodegradabilidade aeróbia – Zahn-Wellens.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em razão da grande quantidade de dados, optou-se para facilitar a leitura, em apresentar os resultados e a discussão em um único capítulo. Também com o intuito de auxiliar o leitor, encontram-se no início da apresentação dos efeitos dos tratamentos sobre cada um dos parâmetros avaliados neste trabalho algumas informações da literatura. Ao apresentar a informação onde ela é importante evita-se que todo momento seja necessário recorrer à revisão da literatura.

5.1 Caracterização dos efluentes das indústrias de celulose kraft branqueada

Na Tabela 5.1 são apresentadas as características iniciais da mistura dos efluentes do estágio alcalino e ácido das duas indústrias estudadas após ajustes de pH.

Tabela 5.1- Características iniciais do efluente de branqueamento das indústrias estudadas. ($n=8^a$)

Parâmetros	Unid	Indústria 1		Indústria 2	
		Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
pH		7,10	0,22	7,3	0,24
Cor	U.C	668	64	943	206
DQO	mg/L	1148	120	2379	139
DQOd	mg/L	859	80	2193	123
COD	mg/L	335	58	938	51
DBO ₅	mg/L	386	40	1039	105
DBO ₅ /DQO	adimensional	0,34	0,04	0,45	0,03
Cloreto	mg/L	417	93	696	57
AOX	mgCl ⁻ /L	15,73	5	22.10	1,85
Fenóis totais	mg/L	208	17	635	49
UV ₂₀₅ ^b	cm ⁻¹	1,41	0,11	1,87	0,12
UV ₂₁₅ ^b	cm ⁻¹	1,09	0,09	1,54	0,09
UV ₂₅₄ ^b	cm ⁻¹	0,40	0,03	0,99	0,07
UV ₂₈₀ ^b	cm ⁻¹	0,31	0,02	0,46	0,02
VIS ₃₄₆ ^b	cm ⁻¹	0,08	0,02	0,09	0,01
VIS ₄₃₆ ^b	cm ⁻¹	0,02	0,009	0,01	0,002
Toxicidade aguda	UTa	1,46	0,07	15,88	3,40
Toxicidade crônica	UTc	----	-----	19,19	1,53

^a Exceto DBO e Toxicidade aguda e crônica, para os quais, $n=3$. ^b Fator de diluição Indústria 1 (1:10), Fator de diluição Indústria 2 (1:20). UTa = unidades toxicológicas agudas.

Embora, nas duas indústrias, a sequência de branqueamento da polpa seja livre de cloro elementar (ECF), observam-se diferenças significativas na composição dos efluentes. A Indústria 1, por exemplo, apresenta valores menores em todos os parâmetros avaliados, se comparada com a Indústria 2. Vale destacar, de acordo com esses valores, que embora o valor da razão de biodegradabilidade teórica da Indústria 1 indique pouca biodegradabilidade ($DBO_5/DQO = 0,34 \pm 0,04$), ou seja, presença de compostos de natureza recalcitrante, esta apresenta valores de toxicidade aguda menor se comparada com o efluente da Indústria 2 (UTa igual a 1,46). Já no caso do efluente da Indústria 2 esse fato não foi verificado ($DBO_5/DQO = 0,45 \pm 0,03$ e $UTa = 15,88$).

Essas diferenças nas composições dos efluentes podem ser consequência dos processos internos da produção de celulose, como por exemplo, das condições da polpação, dos diferentes estágios de lavagem da polpa, ou do primeiro tratamento aplicado no estágio de branqueamento. Apenas com a análise de cada uma das correntes hídricas seria possível identificar a origem das diferenças, mas esta tarefa está além do escopo deste trabalho.

5.2 Desempenho do reator anaeróbio horizontal de leito fixo

5.2.1 Efeitos na DQO, COd e DBO_5/DQO .

Estudos de RINTALA e PUHAKKA (1994) indicam que a matéria orgânica medida como DQO em efluentes de branqueamento seja composta de 65% a 75% de polímeros de clorolignina, 1% a 25% de metanol, 1% a 5% de carboidratos e 3% de ácidos orgânicos, esperando-se que a remoção em tratamento anaeróbio esteja na faixa de 28% a 50%.

Embora esse tipo de efluente seja reconhecido como inibidor das arqueias metanogênicas, autores como ALI e SREEKRISHNAN (2001) e WELANDER (1988) relataram que a degradação da matéria orgânica pode ser feita pela cultura acidogênica. Porém, na literatura, não são encontrados resultados conclusivos nesse sentido.

Autores como RINTALA e PUHAKKA (1994) indicam que a fração biodegradada anaerobiamente compõe-se de substâncias orgânicas de baixa massa molar, tais como os ácidos graxos voláteis, açúcares e alcoóis produzidos em grande quantidade durante a polpação. Ressaltando essa observação, segundo VIDAL e DIEZ (2005), ligninas e taninos de altas massas molares são simplesmente não biodegradáveis em ambientes anaeróbios, podendo ainda causar efeitos inibitórios nos microrganismos e distúrbios metabólicos.

Vale destacar que todos os resultados (médias e desvios-padrão, dentre outros) dos efluentes das duas indústrias tratados biológica e quimicamente são referentes ao RAHLF após o período de partida.

Indústria 1.

As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam respectivamente, os resultados da variação temporal da matéria orgânica medida como DQO e as eficiências de remoção durante os 112 dias de operação do reator anaeróbico de leito fixo. Observa-se que a estabilidade do processo (variação < 10% na eficiência de remoção da DQO) foi atingida após 44 dias.

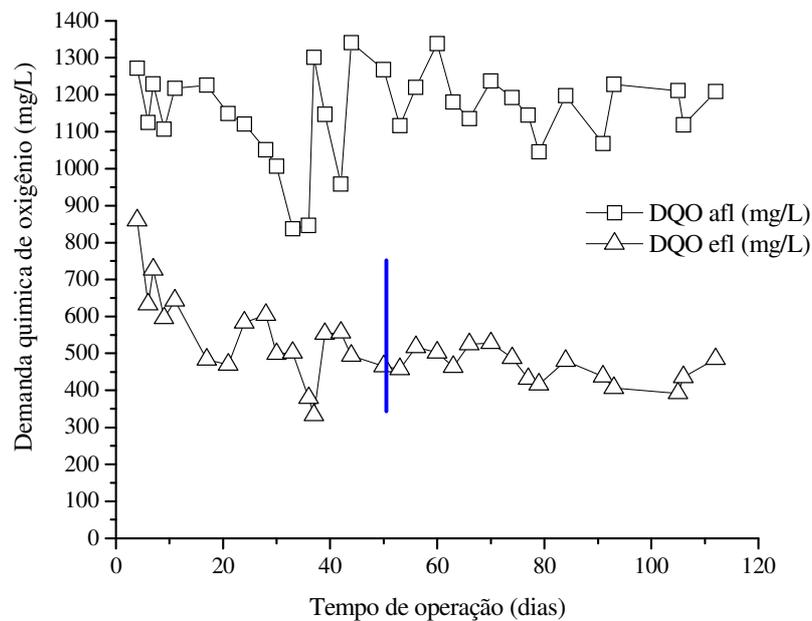


Figura 5.1. Variação temporal da DQOb no RAHLF -I. (barra azul indica final do período de adaptação)

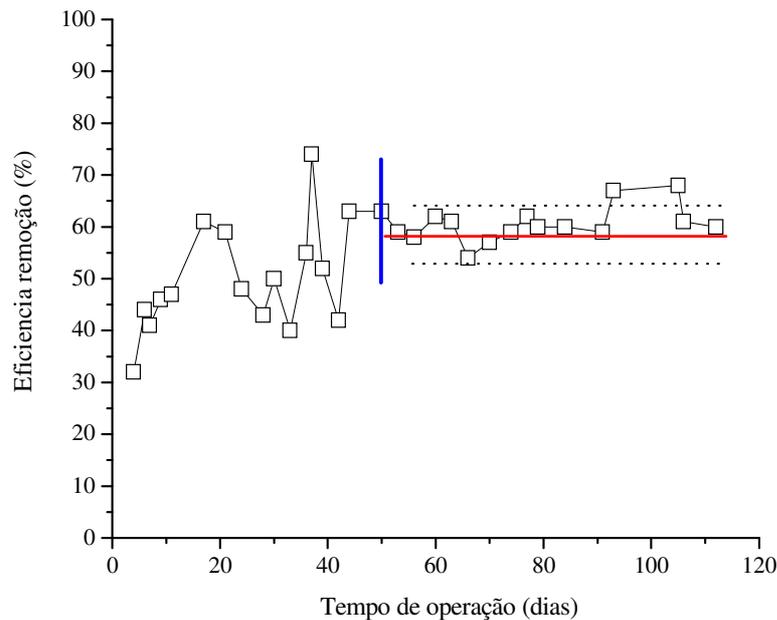


Figura 5.2. Variação temporal da eficiência de remoção de DQOb no RAHLF - I. (barra azul indica final do período de adaptação, barra vermelha indica o valor da eficiência média de remoção).

De acordo com os dados da Tabela 5.2, relacionados ao valor de remoção de DQOb, DQOd e COd, conclui-se que o RAHLF promoveu a redução do carbono orgânico presente na fração biodegradável do efluente de branqueamento. As eficiências da remoção mostraram-se próximas ou superiores às encontradas por outros autores em trabalhos semelhantes, tratando efluente de branqueamento em reatores anaeróbios.

Tabela 5.2 – Eficiência média de remoção de matéria orgânica no RAHLF –I.

Parâmetros (mg/L)	Afluente*	Efluente*	Eficiências de* remoção (%)
DQOb	1151±120	510±105	55±9
DQOd	859±80	408±56	52±6
COd	335±58	147±24	57±7

*média ± desvio padrão

MOMENTI (2006), operando um reator RAHLF com TDH de 12 horas, observou valores de remoção de DQO de 50% enquanto que VIDAL et al.(2007), em reatores anaeróbios de leito móvel, observaram que quanto maior a carga orgânica aplicada, menor a redução de DQO e maior a produção de cor, com eficiências de remoção de DQO entre 45% e 59% para cargas orgânicas entre 0,82 e 0,49 kgDQO/m³. dia, respectivamente. Portanto, a

eficiência de remoção de DQO atingida no RAHLF pode ser considerada favorável, uma vez que, com a carga orgânica aplicada de $1,27 \pm 0,21$ kgDQO/m³. dia foram obtidos valores superiores aos citados na literatura.

Indústria 2.

As Figuras 5.3 e 5.4 mostram que houve remoção da fração biodegradável, medida como DQO, durante os 306 dias de operação do reator RAHLF tratando o efluente da Indústria 2.

Observa-se nas Figuras 5.3 e 5.4 que houve estabilidade do processo ao longo do período de operação, atingido após 40 dias (variação < 10% na eficiência de remoção de DQO) apesar de o reator ter sofrido uma parada operacional de aproximadamente 50 dias, como explicado no capítulo 4.

Ainda vale destacar que, após esse período, a recuperação foi atingida em menor tempo que a estabilização do início da operação, indicando, como já citado por vários autores, que o consórcio microbiano anaeróbico consegue se adaptar às características tóxicas desse tipo de efluentes quando tem prolongados períodos de adaptação. Provavelmente, neste caso, a biomassa já imobilizada e adaptada no suporte, contribuiu para a rápida estabilidade do processo.

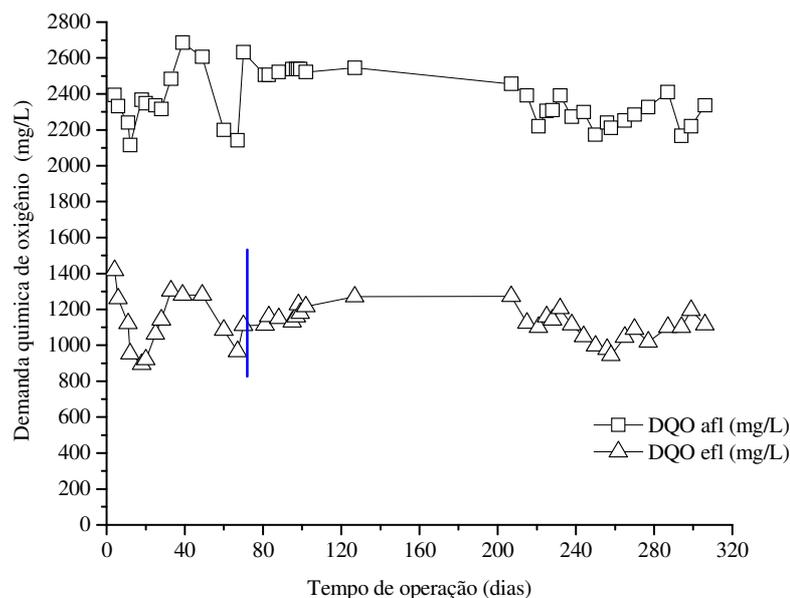


Figura 5.3. Variação temporal da DQO no RAHLF-II. (barra azul indica final do período de adaptação).

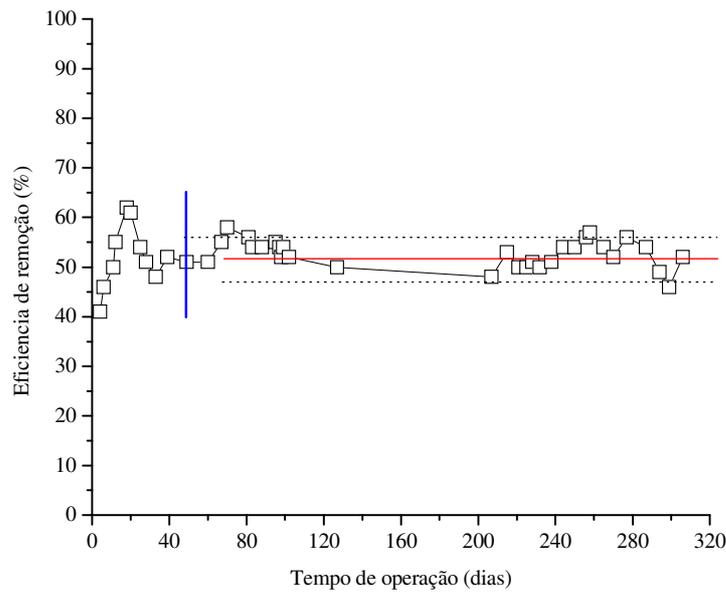


Figura 5.4. Variação temporal na eficiência de remoção de DQO no RAHLF-II. (barra azul indica final do período de adaptação, barra vermelha indica o valor da eficiência média de remoção).

A Tabela 5.3 mostra os valores das eficiências de remoções médias de DQO, DQOd e COd obtidas ao longo do tempo de operação, indicando que houve efetivamente, redução do carbono orgânico presente na fração biodegradável do efluente de branqueamento.

É de ressaltar que as porcentagens de remoção da Indústria 2 são numericamente próximas às obtidas na Indústria 1, apesar das concentrações iniciais do efluente da Indústria 2 serem maiores. Isso indica que o reator RAHLF consegue, efetivamente, remover a fração biodegradável desses efluentes, a qual, conforme o resultado é de aproximadamente 50%. VIDAL e DIEZ. (2005) salientam que a estrutura da biomassa é um fator fundamental a se considerar na operação de reatores biológicos anaeróbios, e que a biomassa imobilizada ou em camadas pode incrementar significativamente a tolerância das arqueias metanogênicas a compostos tóxicos.

Tabela 5.3 – Eficiência média de remoção de matéria orgânica RAHLF –II.

Parâmetro (mg/L)	Afluente*	Efluente*	Eficiências de remoção (%) *
DQOb	2371±146	1125±114	52±4
DQOd	2193±138	1080±102	50±6
COd	953±55	428±59	55±8

* média ± desvio padrão.

FERNANDEZ et al. (1995 e 2001) observaram remoções de DQO de 90% tratando efluentes de fabricação de celulose kraft de *Eucalyptus*, em reator anaeróbio USBF (Upflow Sludge Bed Filter). Porém, apesar desse resultado, 50% da metanogênese com 2000 mgDQO/L foi observada

Tendo em consideração os resultados da literatura, conclui-se que o desempenho do reator RAHLF foi bom, uma vez que mostrou estabilidade no processo, apesar do aumento na carga orgânica aplicada no tratamento dos efluentes da Indústria 2, que aumentou cerca de 83% (de $1,27 \pm 0,21$ para $2,33 \pm 0,19$ kgDQO/m³. dia). A biomassa imobilizada, já adaptada, aparece como um fator chave no incremento na tolerância às substâncias tóxicas, como observado por SPEECE (1996).

No pré-tratamento anaeróbio nas duas indústrias houve significativa remoção da DQO com a consequente redução na razão de biodegradabilidade, DBO₅/DQO, que diminuiu de $0,45 \pm 0,02$, no afluente do RAHLF, para $0,24 \pm 0,05$ no efluente na Indústria 2 e de $0,34 \pm 0,04$ no afluente a $0,19 \pm 0,10$ no efluente na Indústria 1. Esse resultado indica que o efluente é pouco biodegradável e suscetível de ser tratado por um processo de oxidação avançada, conforme sugerido por SCOTT e OLLIS (1995), BIJAN e MOHSENI (2005) e RIED et al. (2007).

Com o crescente interesse pelo uso de processos de tratamento com menor consumo de energia, indústrias de papel e celulose estudam o emprego de reatores anaeróbios como pré-tratamento biológico. Esta pesquisa mostra que reator anaeróbio horizontal de leito fixo cumpre esse objetivo.

Vale destacar que, como o interesse desta pesquisa é a remoção de compostos recalcitrantes por meio da integração de processos anaeróbios e de oxidação avançada, o objetivo da utilização do RAHLF foi a remoção da fração biodegradável presente nesse tipo de efluente e, provavelmente, alguma fração da matéria orgânica recalcitrante. Dessa forma, a aplicação dos POA teria como único objetivo, a transformação da fração orgânica recalcitrante. Segundo RIED et al. (2007), a integração BIO+POA corresponde à filosofia atual “...*partial oxidation as low as possible and biological oxidation as high as possible...*” (“...*oxidação parcial tão pouco quanto seja possível e oxidação biológica tão alto quanto seja possível...*”).

Porém, é importante destacar que, em estudos sobre a inibição da atividade metanogênica, a presença de íons metálicos e compostos do ciclo do enxofre, de extrativos da madeira, de resinas ácidas e de ácidos orgânicos voláteis deve ser levada em consideração para se entender melhor os fatores que limitam o metabolismo do consórcio microbiano.

Todavia, faz-se necessária a realização de estudos adicionais sobre os fatores que limitam o metabolismo do consórcio microbiano, sobre a influência do meio suporte e a configuração de reatores de leito fixo sobre a diversidade microbiana.

5.2.2 Efeitos do pH, da alcalinidade e de ácidos voláteis totais.

O valor no pH recomendado para maximizar a produção do metano está normalmente na faixa de 6,8 a 7,5. Porém, devido às diferentes mudanças operacionais e fatores externos durante o período de trabalho, é possível que essas condições não tenham sido mantidas durante todo o período experimental.

O pH ótimo também depende do tipo de microrganismo utilizado. Por exemplo, as bactérias acidogênicas são muito menos sensíveis ao pH que as arqueias metanogênicas. Dessa forma, as bactérias acidogênicas podem se mostrar mais ativas que o grupo metanogênico, resultando que a produção de ácidos em um reator pode continuar livremente, apesar da produção de metano ser praticamente interrompida. WELANDER (1988) estudando, o tratamento anaeróbico de efluentes de branqueamento de celulose, concluiu que, a DQO e os AOX poderiam ter sido degradados pela cultura acidogênica apesar da inibição das bactérias metanogênicas.

Indústria 1.

O pH do efluente de branqueamento (mistura ácido-alcalino) foi ajustado antes da alimentação do reator RAHLF, mantendo valores médios ao longo do experimento de $7,10 \pm 0,22$. Durante o processo anaeróbico ocorreu produção de alcalinidade observada pelo aumento de pH na saída do reator, para $7,96 \pm 0,20$. Esse fato foi verificado com a análise da alcalinidade parcial (corresponde aproximadamente a 80% da alcalinidade devida a bicarbonato) conforme sugerido por RIPLEY et al. (1986) e valores da alcalinidade total (Figura 5.5 e Figura 5.6). Observa-se que, ao longo do período de operação, houve o

tamponamento necessário para neutralizar os ácidos orgânicos produzidos durante a acidogênese.

FORESTI (1994) e CHERNICHARO (1997) indicam que, a alcalinidade é produzida no sistema devido às reações de decomposição biológica. Tal fato foi observado neste estudo: o valor médio da alcalinidade parcial no afluente de 270 ± 114 mg/L aumentou para 546 ± 73 mg/L no efluente e no caso da alcalinidade total, estes valores foram de 424 ± 130 mg/L no afluente e 689 ± 88 mg/L no efluente.

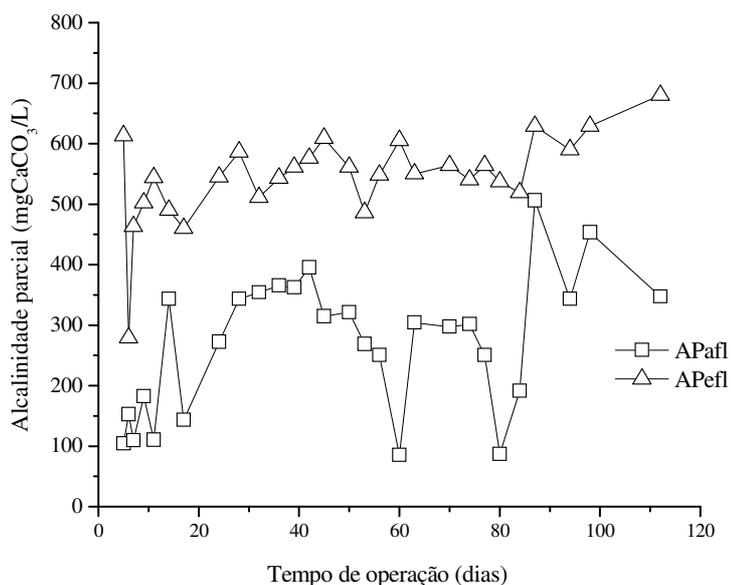


Figura 5.5. Variação temporal da Alcalinidade parcial no RAHLF - I.

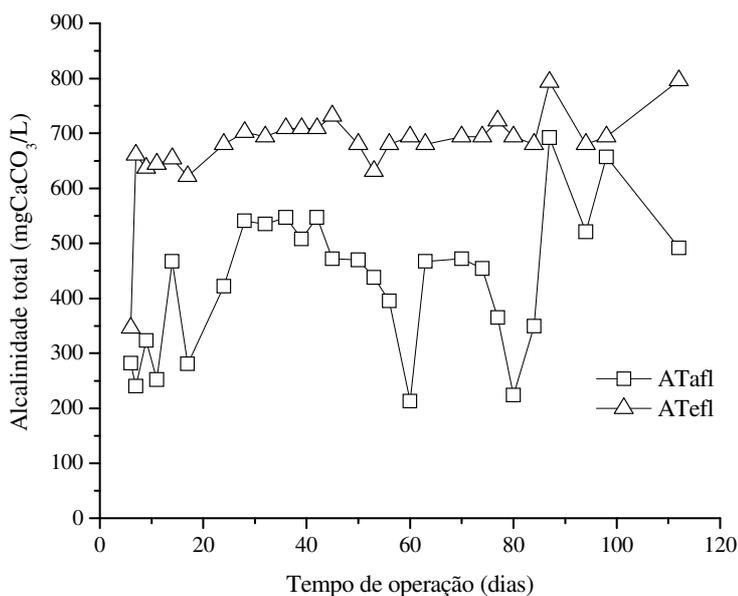


Figura 5.6. Variação temporal da Alcalinidade total no RAHLF - I.

O bom desempenho dos reatores anaeróbios depende da capacidade de neutralizar os ácidos voláteis orgânicos produzidos e um adequado tamponamento por bicarbonato. RIPLEY et al. (1986) sugerem que para a análise desse efeito seja considerado o comportamento das relações alcalinidade intermédia/alcalinidade parcial (AI/AP) e ácidos voláteis totais/alcalinidade total (AVT/AT). Esses resultados são mostrados nas Figuras 5.7 e 5.8, respectivamente.

O valor médio da relação AI/AP foi $0,26 \pm 0,02$ e no caso da relação AVT/AT obteve-se $0,07 \pm 0,02$, esse valor foi estável durante o período de operação. RIPLEY et al. (1986) sugerem que valores entre 0,1 e 0,35 dessas relações indicam estabilidade na digestão anaeróbia e bom desempenho dos reatores anaeróbios. Porém, FORESTI (1994) salienta que esses valores dependem da origem da água residuária, sendo prudente a verificação para cada caso em particular.

Comprovou-se ainda que os ácidos voláteis totais reduziram-se de 118 ± 25 mgHAc/L para 45 ± 17 mgHAc/L, portanto, houve degradação da matéria orgânica e estabilidade do processo anaeróbio. Sugere-se que essa redução do ácido pode também ter sido a causa do aumento do pH conforme já apresentado.

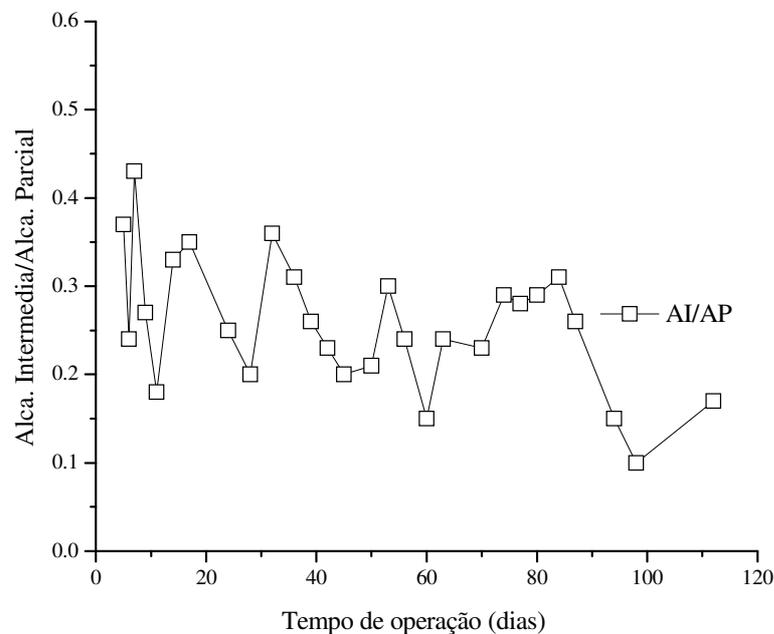


Figura 5.7. Variação temporal da relação AI/AP no RAHLF - I.

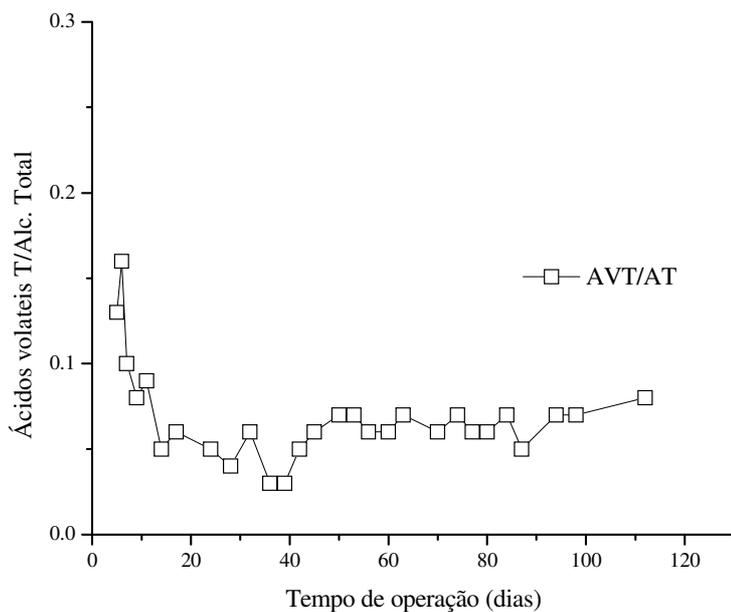


Figura 5.8. Variação temporal da relação AVT/AT no RAHLF - I.

Indústria 2.

O pH, ao longo do período de operação, foi mantido no afluente em $7,30 \pm 0,24$. Observou-se boa capacidade de geração de alcalinidade pelo aumento do pH na saída do reator RAHLF para $8,60 \pm 0,27$. Quando à formação de metano, embora não quantificada, observou-se que houve apenas um leve deslocamento no líquido do frasco coletor, provocado pelo biogás produzido, indicando que, provavelmente, a produção de metano estava sendo inibida.

A alcalinidade devida a bicarbonato, entre 1000 e 1500 mgCaCO₃/L, normalmente é adequada para manter o pH próximo da neutralidade (SPRINGER, 2000). Observou-se produção de alcalinidade como se mostra nas Figuras 5.9 e 5.10 em relação às variações temporais da alcalinidade parcial e total no reator RAHLF, respectivamente.

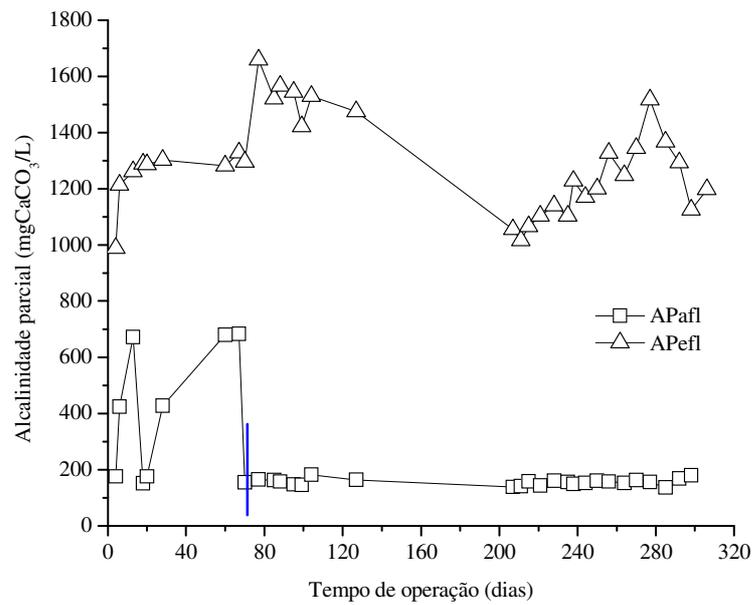


Figura 5.9. Variação temporal da Alcalinidade parcial no RAHLF-II.

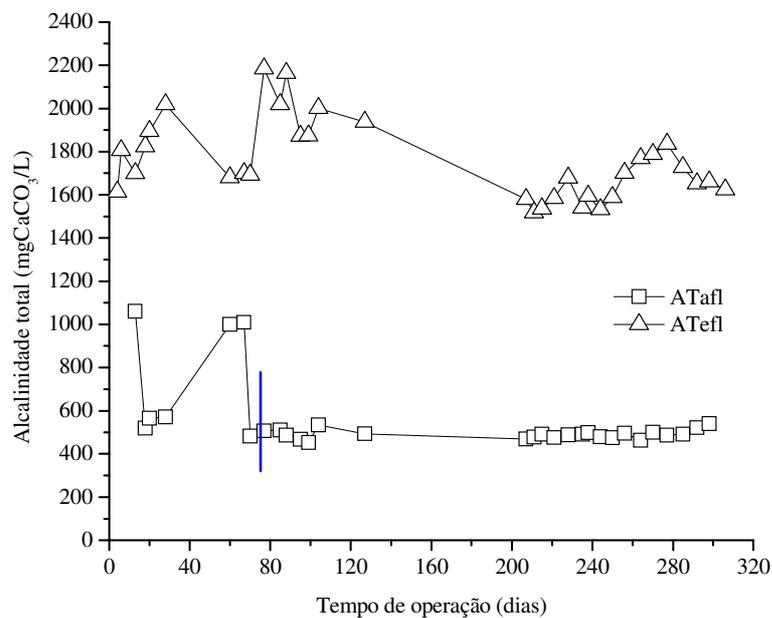


Figura 5.10. Variação temporal da Alcalinidade total no RAHLF-II.

O valor médio da alcalinidade parcial no afluente aumentou de $210 \pm 159 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$, para $1287 \pm 17 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ no efluente e no caso da alcalinidade total o aumento foi de $548 \pm 160 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ no afluente para $1754 \pm 181 \text{ mgCaCO}_3/\text{L}$ no efluente.

A estabilidade do processo foi monitorada pela análise das relações: alcalinidade intermédia/alcalinidade parcial (AI/AP) e ácidos voláteis totais/alcalinidade total (AVT/AT), mostradas nas Figuras 5.11 e 5.12.

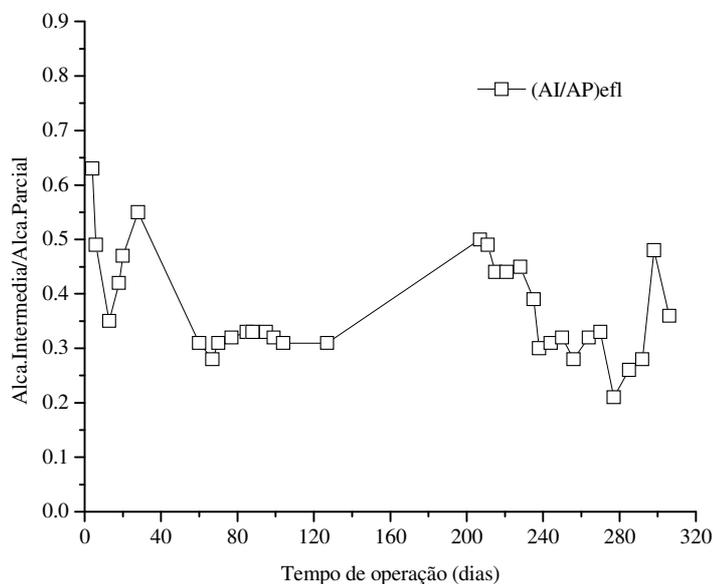


Figura 5.11. Variação temporal da relação AI/AP no efluente do RAHLF-II.

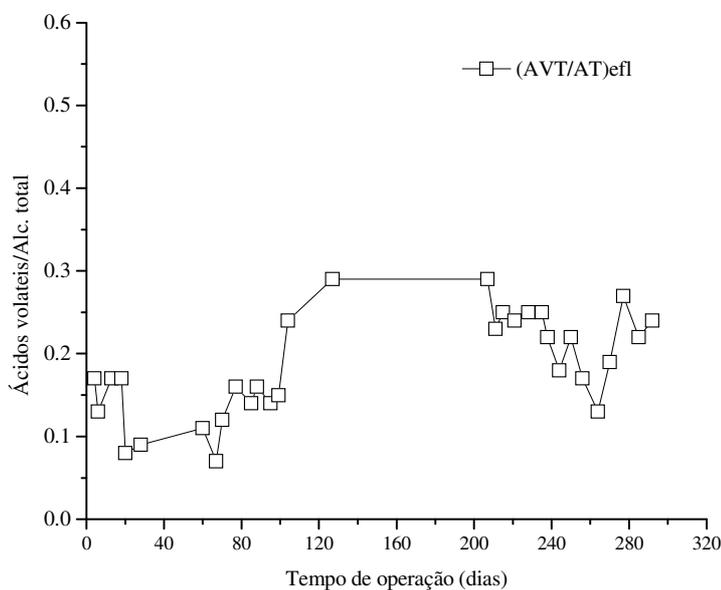


Figura 5.12. Variação temporal da relação AVT/AT no efluente do RAHLF-II.

O valor médio da relação AI/AP na saída do reator RAHLF foi $0,37 \pm 0,09$, e da relação AVT/AT, $0,18 \pm 0,06$. Comparando esse valores com os obtidos na Indústria 1 (AI/AP igual a $0,26 \pm 0,02$ e AVT/AT igual a $0,07 \pm 0,02$) observa-se que as características iniciais da água residuária influenciam consideravelmente no valor que indica estabilidade do processo

anaeróbio. Portanto, verifica-se o sugerido por FORESTI (1994) em relação à diferença que pode existir entre esses valores para águas residuárias com diversas origens.

Foi verificada diminuição dos AVT de 569 ± 130 mgHAc/L no afluente, para 301 ± 105 mgHAc/L no efluente, indicando que houve degradação da matéria orgânica hidrolisável. Relaciona-se o aumento do pH, com a diminuição observada dos AVT.

5.2.3 Efeitos nas absorções de comprimentos de onda nas regiões do espectro UV e VIS.

O estudo da absorção de UV para o controle e análise da qualidade da água é uma técnica complementar aos parâmetros clássicos (DQO, DBO₅, COT). A absorção de certos comprimentos de onda da solução estudada depende da natureza química e concentração da fração dissolvida, assim como das características físicas do material. Portanto, a forma do espectro UV relaciona-se principalmente com a presença das frações coloidal e dissolvida, partes integrantes dos sólidos suspensos totais (THOMAS, 1996).

Do ponto de vista espectroscópico, um composto é absorvente da região UV-VIS se contém grupos cromóforos, como no caso, lignina residual ou derivados da lignina presentes no efluente de branqueamento.

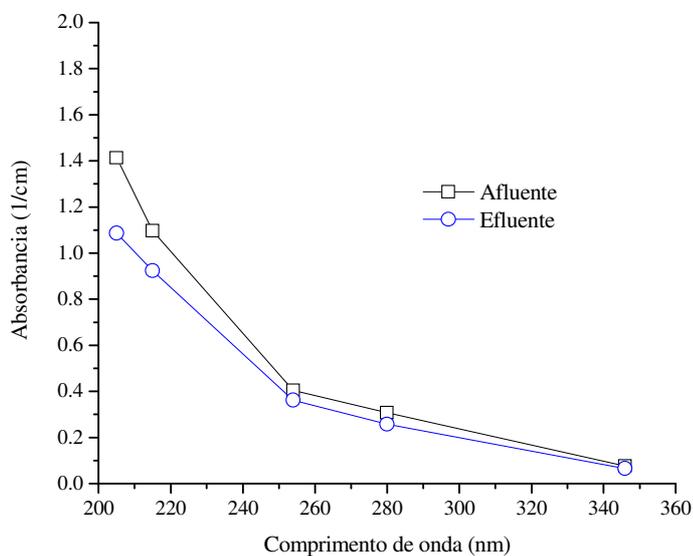
THOMAS (1996) assinala que a absorbância em geral diminui conforme o comprimento de onda aumenta e a área embaixo do espectro diminui com a melhoria da qualidade da água.

ÇEÇEN (1999) propõe os seguintes comprimentos de onda para analisar grupos de compostos específicos em efluentes de branqueamento de polpa celulósica, a saber: ácidos lignosulfônicos (VIS₃₄₆), compostos cromóforos com duplas ligações conjugadas (UV₂₅₄), derivados da lignina (UV₂₈₀), assim como as relações VIS₃₄₆/DQOd, UV₂₈₀/DQOd e UV₂₅₄/UV₂₈₀.

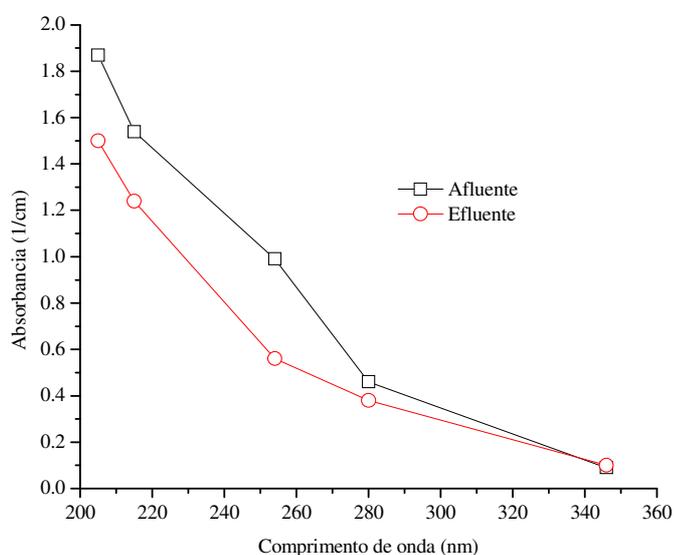
Adicionalmente, foram considerados os valores de absorbância nos comprimentos de onda 205nm e 215nm, conforme o sugerido por LIN e DENCE (1992), para determinar a lignina residual.

Como observado na Figura 5.13, no tratamento no RAHLF, os valores de absorbância nos comprimentos de onda selecionados não sofreram alterações consideráveis, embora a matéria orgânica dissolvida medida como DQOd e COd tenha diminuído respectivamente em $52\pm 6\%$ e $57\pm 7\%$ para a Indústria 1 (Tabela 5.2) e $50\pm 6\%$ e $55\pm 8\%$ para a Indústria 2 (Tabela 5.3). Esses resultados estão de acordo com as observações relatadas por ÇEÇEN (1999) e

CHAMORRO et al. (2005). Esses resultados são similares ao comportamento observado na Indústria 1 e às observações relatadas por (ÇEÇEN, 1999; CHAMORRO et al. 2005).



(a) Indústria 1 – FD 1:10



(b) Indústria 2 – FD 1:20

Figura 5.13. Valores médios de absorbância em diferentes comprimentos de onda nas regiões UV-VIS do afluente e efluente do RAHLF.

A Tabela 5.4 mostra o resumo dos valores médios do afluente, efluente e eficiências de remoção de compostos orgânicos quantificados pela absorbância na região do espectro UV-VIS. Como observado, o tratamento ocorrido no RAHLF foi responsável por pequenas

modificações nas estruturas cromóforas desses compostos e, como consequência, os valores de redução foram baixos. Porém, verificou-se que é relatado na literatura a incapacidade de bactérias anaeróbias degradarem inteiramente esse tipo de substâncias (VIDAL et al. 2001), o que significa que a DQO remanescente deveria estar composta majoritariamente pela fração de substâncias de alta massa molar presentes nos constituintes da madeira após o branqueamento da polpa celulósica (ligninas, resinas ácidas, compostos aromáticos, clorofenóis, entre outros). Essa matéria orgânica residual medida, como DQO e COd, é de natureza recalcitrante a processos anaeróbios.

Destaca-se a remoção de $44\pm 10\%$ nos compostos orgânicos medidos com UV_{254} que, em comparação com os resultados da Indústria 1, são notavelmente diferentes, indicando que, na matéria orgânica removida como DQO, provavelmente, haveria maior presença da fração de baixas massas molares de compostos com ligações duplas, absorventes dessa energia. Da mesma forma, pode-se atribuir à biomassa imobilizada, já adaptada, com maior capacidade de transformar esses compostos ou também a presença, nesse efluente de branqueamento, de um co-substrato natural que favoreceu essa degradação.

Tabela 5.4 - Caracterização e eficiências médias de remoção de compostos orgânicos medidos em diferentes comprimentos de onda no espectro UV-VIS dos efluentes do RAHLF.

Indústria 1			
Comprimento de onda (nm)	Afluente (cm^{-1})	Efluente (cm^{-1})	Eficiências de remoção (%)
UV_{205} (Lignina residual)	$1,41\pm 0,11$	$1,08\pm 0,08$	23 ± 7
UV_{215} (Lignina residual)	$1,09\pm 0,09$	$0,92\pm 0,09$	22 ± 8
UV_{254} (Cromóforos com duplas ligações conjugadas)	$0,41\pm 0,03$	$0,36\pm 0,02$	13 ± 6
UV_{280} (Derivados da lignina)	$0,31\pm 0,02$	$0,26\pm 0,02$	17 ± 7
VIS_{346} (ácidos lignosulfônicos)	$0,08\pm 0,02$	$0,06\pm 0,02$	13 ± 10
Indústria 2			
Comprimento de onda (nm)	Afluente (cm^{-1})	Efluente (cm^{-1})	Eficiências de remoção (%)
UV_{205} (Lignina residual)	$1,87\pm 0,12$	$1,50\pm 0,15$	20 ± 7
UV_{215} (Lignina residual)	$1,54\pm 0,09$	$1,24\pm 0,12$	19 ± 7
UV_{254} (Cromóforos com duplas ligações conjugadas)	$0,99\pm 0,07$	$0,56\pm 0,09$	44 ± 10
UV_{280} (Derivados da lignina)	$0,46\pm 0,02$	$0,38\pm 0,04$	17 ± 9
VIS_{346} (ácidos lignosulfônicos)	$0,09\pm 0,01$	$0,10\pm 0,01$	-10 ± 6

Indústria 1 (FD. 1:10) – Indústria 2 (FD. 1:20)

Os valores da absorvância foram relacionados com o valor da DQOd conforme mostrado na Tabela 5.5 que apresenta a média dessas relações para o período de operação. Recomenda-se revisar a pagina 58 e a Tabela 4.5 para maior informação sobre a interpretação desses resultados.

Tabela 5.5. Valores médios relativos e específicos da absorvância no espectro UV-VIS para o tratamento no RAHLF.

Indústria 1			
Relações	Unid	Afluente	Efluente
UV ₂₅₄ /UV ₂₈₀ *		1,31±0,06	1,41±0,02
VIS ₃₄₆ /DQOd	L/mg. m	0,09±0,02	0,17±0,05
UV ₂₈₀ /DQOd	L/mg. m	0,36±0,04	0,63±0,07
UV ₂₅₄ /COd (SUVA)	L/mg. m	1,28±0,24	2,36±0,50
Indústria 2			
Relações	Unid	Afluente	Efluente
UV ₂₅₄ /UV ₂₈₀ *		2,16±0,19	1,41±0,16
VIS ₃₄₆ /DQOd	L/mg. m	0,09±0,01	0,20±0,02
UV ₂₈₀ /DQOd	L/mg. m	0,42±0,04	0,73±0,07
UV ₂₅₄ /COd (SUVA)	L/mg. m	2,16±0,32	2,72±0,42

* valor relativo

A relação VIS₃₄₆/DQOd apresentou-se maior no efluente do que no afluente (Tabela 5.5), indicando que os ácidos lignosulfônicos presentes no afluente foram reduzidos em menor proporção que outros compostos orgânicos medidos como DQOd. SPRINGER (2000) indica que existem evidências de que os compostos orgânicos sulfonados, em especial os lignosulfonatos, não se decompõem sob condições anaeróbias.

Resultados semelhantes foram obtidos para relação UV₂₈₀/DQOd de 0,36 para 0,63 L/mg.m (Indústria 1) e 0,42 para 0,73 (Indústria 2), o que confirma que o processo anaeróbio tem fatores que limitam a mineralização de compostos derivados da lignina, se comparado com a mineralização de outros compostos orgânicos. . VIDAL et al. (2001) verificaram remoções de taninos e ligninas de apenas 10% a 29%, tratando efluentes de celulose branqueada em reator UASB.

SIERRA-ALVAREZ et al. (1994) relatam reduções entre 15% e 20% de compostos derivados da lignina, medidos como UV₂₈₀, em reator UASB, e salientam que a fração de lignina removida e transformada anaerobiamente corresponde aos derivados da lignina de baixa massa molar.

Analogamente, a relação UV₂₅₄/UV₂₈₀ indica o comportamento dos derivados da lignina e o grau de contribuição à aromaticidade da água; valores baixos dessa relação são

consequência de alta porcentagem de compostos aromáticos (ÇEÇEN, 1999; CHAMORRO et al. 2005). No efluente estudado há presença considerável de derivados aromáticos da lignina e uma leve modificação após tratamento no RAHLF. Os resultados na relação UV_{254}/UV_{280} indicam que, ao contrário do observado para a Indústria 1, no caso da Indústria 2 os compostos orgânicos medidos como UV_{254} foram transformados em maior proporção que aqueles medidos como UV_{280} . Esse resultado foi verificado com a análise dos valores das porcentagens de remoção: de $44\pm 10\%$ de UV_{254} e apenas de $17\pm 9\%$ de UV_{280} . Portanto, pode-se sugerir que as estruturas dos derivados da lignina após o tratamento do RAHLF-II parecem ser menos aromáticas que as observadas no RAHLF-I.

A relação SUVA indica a natureza da matéria orgânica em relação ao conteúdo de carbono orgânico dissolvido. O aumento do valor da SUVA no efluente do RAHLF indica presença de subprodutos de degradação microbiana (SMP, *soluble microbial products*) e, conseqüentemente, menores remoções da cor. Além disso, mostra a capacidade do RAHLF de mineralizar compostos orgânicos diferentes daqueles que absorvem a UV_{254} . A presença de SMP após processos biológicos anaeróbios já foi relatada por BAKER e STUCKEY (1999).

Também, conforme sugerido por EDZWALD (1993) e EDZWALD e TOBIASON (1999), os valores da SUVA indicaram que o efluente, antes e após o RAHLF, contém material húmico, compostos hidrofílicos e hidrofóbicos de alta e baixa massa molar (ver Tabela 4.5). Na Indústria 2 o valor da relação SUVA do efluente aumentou pouco em relação ao afluente, ao contrário da Indústria 1, na qual o aumento foi considerável. Esse fato sugere que a transformação de compostos com ligações duplas conjugadas, que absorvem a 254nm, foram transformadas paralelamente à mineralização de outros compostos orgânicos medidos como COd.

A relação SUVA é um parâmetro relativamente novo na análise do desempenho de tratamentos de águas residuárias, portanto, existem poucos resultados na literatura para serem comparados, porém, observou-se estreita correlação com os valores obtidos para as demais relações estudadas.

Os grupos cromóforos indicam presença de compostos presentes na lignina residual e derivados da lignina de baixas e altas massas molares. RINTALA e PUHAKKA (1994) destacam que, dos constituintes da madeira, a lignina de alta massa molar é inerentemente recalcitrante à degradação anaeróbia. Porém, VIDAL et al. (2001) ressaltam que a toxicidade às bactérias metanogênicas é mais evidente na fração de lignina de baixa massa molar.

Embora a análise das relações dos valores espectrofotométricos seja relativamente uma medida nova na avaliação do desempenho dos tratamentos, os resultados nesta pesquisa sugerem que a informação obtida oferece conhecimento adicional aos resultados dos parâmetros globais convencionais. Ressalta-se que essas medidas são rápidas, econômicas e completamente livres de resíduos agressivos ao meio ambiente.

5.2.4 Efeito nos AOX, cloreto, cor, lignina solúvel em ácido e fenóis totais.

AOX, fenóis totais e cloreto

A desalogenação de moléculas orgânicas pelo consórcio microbiano anaeróbio tem sido amplamente estudada e existem citações na literatura sobre a capacidade sulfetogênica ou de culturas mistas nesse processo (ALI e SREEKRISHAN, 2001).

A descloração de mono e policlorofenóis corresponde à primeira transformação realizada pelo consórcio microbiano, permitindo que esses compostos sejam mineralizados a metano e dióxido de carbono (RINTALA e PUHAKKA, 1994). Porém, a descloração reductiva e as transformações que derivam desse processo não são inteiramente conhecidas e mais estudos são necessários.

Três mecanismos têm sido sugeridos na literatura pelos quais as bactérias anaeróbias utilizam os compostos organoclorados: como fonte de carbono, como co-sustrato e como acceptor de elétrons, também conhecido como desalogenação reductiva (SAVANT et al. 2006). Porém não existem estudos conclusivos nesse sentido.

Na Figura 5.14 e na Tabela 5.6 observam-se as eficiências médias de remoção para AOX, fenóis totais e o grau de descloração medido, de forma indireta, com a determinação de cloreto, como sugerido por ÇEÇEN (1999).

Como observado, o RAHLF removeu compostos organoclorados medidos com AOX com um valor médio no tratamento de $39\pm 15\%$ (Indústria 1) e $46\pm 6\%$ (Indústria 2), próximo aos resultados encontrados na literatura, entre 40% e 60% (SAVANT et al. 2006). Porém, vale destacar que a maioria desses estudos foi feita sob condições de culturas metanogênicas puras e em configurações de reatores diferentes das usadas nesta pesquisa.

Outros estudos reportam eficiências de remoção de 80%, quando foram adicionados co-sustratos como glicose (RINTALA e PUHAKKA, 1994). DESHMUKH et al. (2009) em estudos recentes, tratando um efluente de branqueamento de celulose em um reator anaeróbio

de fluxo ascendente e leito fixo demonstraram que a adição de acetato e glicose incrementaram a degradação dos AOX em 93%. Os autores ressaltam que esse valor corresponde à maior eficiência de remoção de AOX para processos biológicos que já foi relatada na literatura.

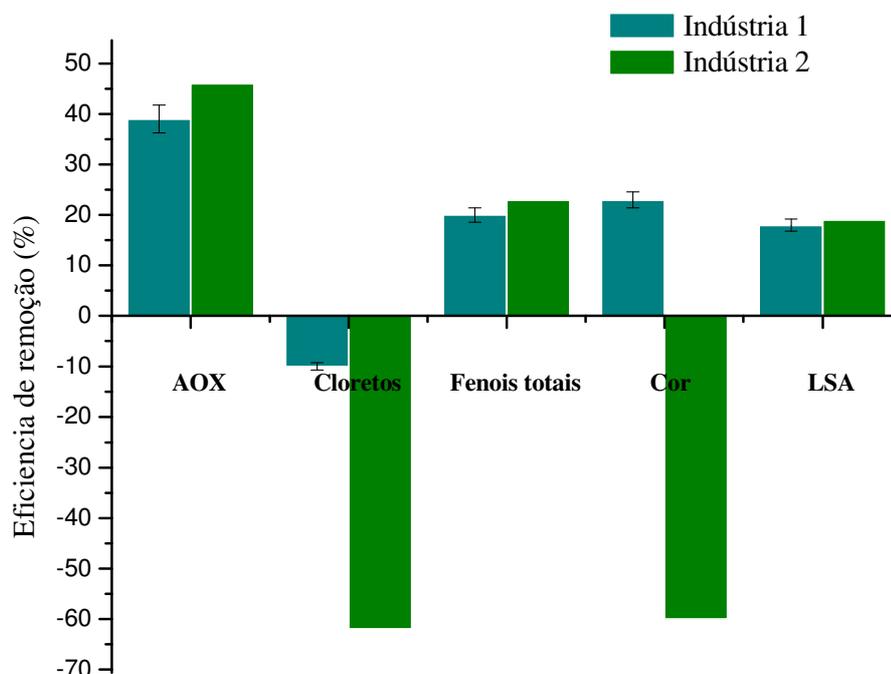


Figura 5.14. Eficiência média de remoção de compostos organoclorados e derivados da lignina no RAHLF.

Os resultados do presente trabalho indicam que possivelmente a redução dos AOX e dos compostos fenólicos totais seja consequência do fenômeno da descloração reductiva, uma vez que foi verificado um aumento de $10\pm 16\%$ para a Indústria 1 e $62\pm 18\%$ para a Indústria 2 na concentração de cloreto no efluente do RAHLF (Tabela 5.6). Essa mesma observação foi reportada por RUAS (2008).

No entanto, outras explicações podem ser consideradas. Entre elas, que exista no efluente de branqueamento um co-substrato natural (metanol ou etanol) e, dessa maneira, a descloração seria um processo cometabólico envolvendo as bactérias metanogênicas; ou pelo contrário, que exista um consórcio microbiano adaptado, não exclusivamente metanogênico, que obtenha energia a partir da descloração reductiva. SAVANT et al. (2006) afirmam que a presença de metanol e etanol como co-substrato aumenta significativamente a remoção de compostos organoclorados, em especial, os clorofenóis.

Outra alternativa tem sido mencionada em estudos realizados por RAIZER e NETO (1989) citado por SAVANT (2006), que avaliaram a remoção de organoclorados de efluentes de branqueamento de celulose, em reatores anaeróbios de leito fluidizado, utilizando cubos de espuma de poliuretano, de 2 cm de aresta e 97% de porosidade, como material de suporte, com o propósito de determinar a distribuição da DQO e dos AOX entre o meio suporte e a fase líquida no reator. Os resultados mostraram que, as concentrações dos AOX foram sempre maiores no meio de suporte do que na fase líquida.

Portanto, a adsorção no meio de suporte dos AOX poderia se considerar como uma possibilidade na remoção dos compostos organoclorados que se junta à descloração reductiva já verificada. Contudo, para verificar essa hipótese, seria necessário fazer um balanço de massas teórico. FITZSIMONS et al. (1990) observaram resultados similares aos autores já citados, em relação à maior presença de AOX no meio de suporte do que na fase líquida em bioreatores de biomassa imobilizada. Porém, o estudo dos fenômenos que influem na degradação dos AOX são ainda pouco entendidos.

Tabela 5.6 - Caracterização e eficiência média de remoção de compostos organoclorados e derivados da lignina no RAHLF.

Indústria 1				
Parâmetros	Unid	Afluente	Efluente	Eficiências de remoção (%)¹
AOX	mgCl/L	14,54±5	8,51±3	39±15
Cloreto	mg/L	406±70	443±71	-10±16*
Cor	U.C	668±64	511±56	23±10
Fenóis totais	mg/L	208±17	166±13	20±4
Lignina solúvel em ácido (LSA)	mg/L	157±11	128±13	18±8
Indústria 2				
Parâmetros	Unid	Afluente	Efluente	Eficiências de remoção (%)
AOX	mgCl/L	22,03±2	11,70±1	46±6
Cloreto	mg/L	689±72	1111±149	-62±18*
Cor	U.C	1048±164	1651±144	-60±18*
Fenóis totais	mg/L	698±54	534±8	23±7
Lignina solúvel em ácido (LSA)	mg/L	436±29	352±34	19±7

* eficiências negativas indicam que houve aumento na concentração.

¹ Propõe-se que o termo “eficiência de remoção” seja mudado para conversão relativa, principalmente nos casos para os quais o valor resulte negativo.

O resultado de remoção de AOX no tratamento anaeróbio supera em muito o valor que seria esperado se estiver correto a estimativa de SPRINGER (2000). Segundo o referido autor a fração biodegradável dos AOX corresponde a apenas 0,1% do total dos AOX e esta fração seria composta principalmente por fenóis, acetonas e ácidos organoclorados hidrofílicos, e, portanto, facilmente hidrolisáveis. As eficiências de remoção encontradas no presente trabalho e em outras referências estudadas neste texto tornam questionável essa afirmação.

Cor e lignina solúvel em ácido.

A cor nos efluentes da fabricação de papel e celulose deriva-se da presença da lignina residual, dos derivados da lignina e dos taninos polimerizados. Sabe-se que a lignina é convertida em tio e alcali-lignina no processo kraft, e que a lignina e seus derivados são resistentes à degradação biológica devido à presença de ligações duplas conjugadas com anéis aromáticos (ALI e SREEKRISHAN, 2001)

Adicionalmente ao problema da cor, vários estudos têm provado que a lignina residual e seus derivados podem estar relacionados com efeitos tóxicos e mutagênicos nesses efluentes (VIDAL et al. 2007).

O RAHLF mostrou ligeiras remoções de lignina residual e seus derivados na Indústria 2 ($19\pm 7\%$). Destaca-se que esse valor foi próximo ao obtido na Indústria 1 ($18\pm 8\%$), indicando, que esses tipos de compostos apresentam resistência à degradação anaeróbia (Tabela 5.6 e Figura 5.14). O consórcio microbiano, embora adaptado, não consegue quebrar as ligações duplas conjugadas, portanto não se apresenta nenhuma transformação significativa.

Porém, vale destacar que, apesar de o método da lignina solúvel em ácido atualmente ser utilizado somente no processo de caracterização da polpa celulósica (determinação da lignina no filtrado para o cálculo do número Kappa), mostrou ser adequado na análise do conteúdo de lignina residual em amostras de água. No entanto, recomenda-se realizar mais estudos e correlações com as técnicas analíticas já estabelecidas.

No que tange à cor, observou-se que, contrariando ao relatado na literatura, ocorreu, na Indústria 1, uma pequena remoção dos compostos cromóforos durante o tratamento no RAHLF, atingindo até $23\pm 10\%$.

KORTEKAAS et al. (1998) indicam que a cor pode ser aumentada em um processo anaeróbio, como consequência da polimerização de ligninas de baixas massas molar. Portanto, uma explicação aos resultados, seria que, a lignina presente no efluente utilizado nesta

pesquisa, em sua maioria, teria alta massa molar, portanto resistente à polimerização e, conseqüentemente, não provocaria aumento da cor. Dessa maneira, o consórcio microbiano consegue reduzir outros grupos cromóforos presentes. Esse fato pode ser verificado com a redução apenas de $18\pm 8\%$ para a Indústria 1 da lignina solúvel em ácido.

VIDAL et al. (2007) observaram uma clara correlação entre a redução da DQO e a cor: quanto maior a redução de DQO, menor será a probabilidade de produção de cor. Assim, os resultados de redução de DQO, de $55\pm 9\%$ para a Indústria 1 a partir do momento em que o processo apresentou estabilidade no RAHLF, poderiam ser considerados como outra explicação do por que da remoção de cor.

Autores como KO et al. (2008) indicam que a biodegradação anaeróbia da lignina de alta massa molar (fração recalcitrante) não ocorre, pois as enzimas extracelulares necessárias para sua polimerização utilizam oxigênio molecular. No entanto, os mesmos autores destacam, com base em resultados experimentais, que a fração da lignina de alta massa molar, sob condições sulfetogênicas, pode ser efetivamente degradada utilizando celulose como co-substrato. Esses resultados foram verificados pela diminuição do valor da absorbância no comprimento de onda de 280nm da solução de lignina e atribuem esse efeito à quebra das estruturas aromáticas do polímero.

PAREEK et al. (2001) relatam resultados semelhantes, ressaltando que as bactérias redutoras de sulfato (BRS) têm maior afinidade com a lignocelulose do que as arqueias metanogênicas no tratamento anaeróbio.

Os tratamentos biológicos de efluentes de indústrias de papel e celulose, geralmente, não provocam remoções na cor. Pelo contrário, em variadas ocasiões esses tratamentos produzem cor. Além disso, segundo MILESTONE et al. (2004), os efluentes de processos de branqueamento livres de cloro elementar (ECF) parecem ser mais susceptíveis à formação da cor, durante o tratamento biológico, quando comparados aos processos de branqueamento utilizando sequências com cloro elementar.

Esse comportamento foi observado nesta pesquisa. Embora houvesse uma ligeira remoção de lignina residual e seus derivados, como já discutido, observou-se no efluente do RAHLF da Indústria 2, ao longo do período de operação, uma importante produção de cor, como indicado na Figura 5.14 e na Tabela 5.6. Porém, com base nos resultados dos outros parâmetros analisados (valores espectrofotométricos, AOX, COd, DQO, LSA), considera-se que os novos compostos que estão causando esse incremento na cor não são de natureza recalcitrante, isto é, não estão provocando aumento na recalcitrância residual. Portanto, uma explicação para esse comportamento, pode ser que essa nova cor seja consequência da

geração de produtos microbianos solúveis, identificados com a sigla SMP (*Soluble Microbial Products*).

BAKER e STUCKEY (1999) definem os produtos microbianos solúveis como o grupo de compostos orgânicos que são despejados na fase líquida pelo metabolismo do substrato e da biomassa. São incluídos nesse grupo compostos já identificados tais como: ácidos húmicos, fúlvicos, polissacarídeos, proteínas, ácidos nucleicos, ácidos orgânicos, aminoácidos, enzimas extracelulares e componentes estruturais de células, Da mesma forma indicam que a produção de SMP associa-se ao incremento da carga orgânica, fato que ocorreu com o efluente de branqueamento da Indústria 2.

No intento de verificar essa hipótese, foi feito um experimento simples para observar, qualitativamente, se o efluente do RAHLF teria presença de ácidos húmicos. Para isso, acidificou-se com HCl 1 mol/L até $\text{pH} < 2,0$, 50 mL do efluente do RAHLF e deixou-se em repouso. Após 24h observou-se a formação de um precipitado de cor marron escuro no fundo e o sobrenadante estava visualmente mais claro, como se mostra na Figura 5.15. Em razão disso, pode-se inferir que, provavelmente, a nova cor após o tratamento no reator RAHLF, seria devida à presença de ácidos húmicos, uma vez que esses se precipitam em meio ácido, conforme sugerido na literatura (TOLEDO,1973; CONNELL, 2005). Os ácidos húmicos podem estar relacionados com produtos microbianos solúveis.

No entanto, esses resultados devem ser verificados com outros estudos, nos quais se avalie a influência do tipo de substrato, a carga orgânica aplicada, o tempo de detenção hidráulica, nutrientes a toxicidade do efluente, entre outros aspectos.

BAKER e STUCKEY (1999) ressaltam que o processo anaeróbio, se comparado com o processo aeróbio, produz menor quantidade de SMP e que esses são gerados em maior proporção na acidogênese do que na metanogênese.



Figura 5.15. Comparação do ácido húmico precipitado em ácido no afluente e efluente do RAHLF-II.

5.2.5 Efeito na toxicidade aguda e crônica

O efluente da fabricação de papel e celulose e, em especial, o efluente do branqueamento, é reconhecido como tóxico e mutagênico, segundo autores como ALI e SREEKRISHNAN (2001) e SAVANT et al. (2006) que, revisando vários estudos, confirmaram essa característica. Porém, ainda são desconhecidos os aspectos qualitativos e quantitativos do composto ou grupos de compostos que causam essa toxicidade.

PECK e DALEY (1994) consideram, com base em vários estudos experimentais, que os compostos organoclorados medidos como AOX podem não estar relacionados com a presença de efeitos adversos em peixes, sugerem que compostos não clorados presentes durante a polpação poderiam ser a causa desses efeitos. É importante ressaltar, conforme sugerido por CONTRERAS LOPEZ (2003), que os compostos organoclorados podem ser tanto persistentes no ambiente quanto bioacumuláveis, dependendo basicamente da sua hidrofobicidade.

Os primeiros estudos de toxicidade nesses efluentes visavam à análise apenas do efeito tóxico agudo, porém a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) considerou que somente essa medida não era suficiente para avaliar os riscos ambientais desses efluentes. Sugeriram, então, realizar estudos de toxicidade crônica. Dessa forma, poder-se-ia

correlacionar os valores limites dos parâmetros globais (AOX, DQO, COT) com efeitos mais sutis aos organismos (SPRINGER, 2000).

Em razão disso, foram medidos o efeito tóxico agudo para *Daphnia similis* e o efeito tóxico crônico para *Ceriodaphnia dubia* e *Ceriodaphnia silvestrii*, pelo cálculo do CE₅₀ e ICp₂₅, respectivamente.

Indústria 1.

A toxicidade aguda foi reduzida completamente no RAHLF. O efluente bruto da planta de branqueamento mostrou valores de UTa iguais a 1,46. Não se pode concluir que essa remoção seja apenas derivada da redução de compostos organoclorados medidos como AOX ou dos derivados da lignina, porém, o consórcio microbiano anaeróbico adaptado mostrou ser efetivo na redução do efeito tóxico agudo, e que a carga orgânica residual, composta por substâncias inerentemente recalcitrantes, não apresenta toxicidade aguda.

É importante ressaltar que, embora não se apresentem efeitos tóxicos agudos, existe a possibilidade de a carga orgânica residual apresentar efeitos tóxicos crônicos e atividade mutagênica, efeitos considerados mais sutis aos organismos. PESSALA et al. (2004) recomendam que a análise apenas da toxicidade aguda na valoração da toxicidade de efluentes industriais seja complementada pela análise da genotoxicidade, da toxicidade crônica e do efeito no sistema hormonal. Todavia, para o efluente dessa indústria não foram realizados bioensaios para averiguação de outros efeitos.

Indústria 2

A Tabela 5.7 mostra que o efluente de branqueamento da Indústria 2, coletado para este experimento, apresentou alta toxicidade aguda e crônica.

A toxicidade do efluente de branqueamento da Indústria 2 pode ser atribuída, se comparada à do efluente da Indústria 1, provavelmente, à alta concentração de compostos orgânicos de baixa massa molar que são mais facilmente hidrolisáveis. Após o tratamento no RAHLF, embora ainda com presença de compostos recalcitrantes, o efluente apresentou diminuição de 90% no efeito tóxico agudo e de 81% no efeito tóxico crônico.

Todavia, SPONZA (2003) ressalta que os compostos recalcitrantes, embora não contribuam com o efeito tóxico na biota, a baixa degradação e o potencial de acumulação, provocariam impactos negativos ao meio ambiente.

Tabela 5.7. - Valores do CE₅₀ para efeito tóxico agudo e do IC_{p25} para o efeito tóxico crônico no RAHLF –II.

Tratamento	Coleta 1		Coleta 2	
	CE ₅₀ (%)	IC _{p25} (%)	CE ₅₀ (%)	IC _{p25} (%)
Afluente	5,47	4,93	7,42	5,52
RAHLF	5,36 – 5,59*	Não disponível	7,24 – 7,62*	Não disponível
Efluente	59,95	3,82	67,6	27,08
RAHLF	52,71 – 68,20*	3,42 – 4,54	61 – 74*	15,45 – 30,59*

* níveis de confiança (mínimo – máximo para nível de confiança de 95%).

Observou-se, durante a realização dos ensaios, que a temperatura da sala de cultivo, embora controlada, foi afetada pela mudança da temperatura ambiente externa. Quando se realizou o ensaio da toxicidade crônica no efluente do RAHLF, temperaturas externas baixas fizeram a temperatura da sala de cultivo atingir valores menores que 20 °C. Em razão disso, a reprodução da *Ceriodaphnia silvestrii* foi mais lenta e o experimento, no caso da coleta 1, embora ultrapassando o oitavo dia, não apresentou a reprodução de organismos jovens recomendada pela NBR 133373:2005. Os valores do IC_{p25} refletiram esses resultados e não foram considerados na análise (dados em vermelho).

A Figura 5.16² mostra esses resultados em unidades toxicológicas agudas e crônicas, respectivamente, com os valores mínimos e máximos para o nível de confiança de 95%, calculados com os métodos estatísticos já expostos no capítulo 4. É importante ressaltar que a biomassa imobilizada já adaptada, poderia influir na redução desses efeitos sobre a fração dos compostos orgânicos de baixa massa molar. Também vale destacar que, analogamente ao discutido na Indústria 1, não é possível concluir, especificamente, que compostos ou grupo de compostos poderiam ser os agentes tóxicos. Para isso, se faz necessário realizar estudos com o objetivo de isolar e identificar essas substâncias ou classes de substâncias como, por exemplo, aplicar o método TIE (*Toxicity Identification Evaluation*).

Estudos recentes realizados por REYES et al. (2009) aplicando o método TIE em um efluente do estágio E1 de uma indústria de celulose kraft, revelaram que os compostos responsáveis pela toxicidade aguda para *Daphnia magna* foram principalmente os metais pesados, entre eles destacaram o efeito que teve o cobre.

Os testes para determinação da toxicidade aguda e crônica foram acompanhados de análises químicas (oxigênio dissolvido, pH, condutividade e dureza total, antes, durante e depois do ensaio). Essas condições foram mantidas para garantir-se que os efeitos tóxicos

² As figuras que indicam as unidades toxicológicas não são BOXPLOT, apenas indicam o limite de confiança mínimo e máximo e o valor do CE₅₀ e o IC_{p25}.

observados não foram provocados por mudanças na qualidade da água e sim pelos diferentes tóxicos presentes.

Não foram encontrados na literatura estudos de avaliação da toxicidade aguda e crônica para a análise do desempenho do tratamento de reatores anaeróbios. Isso evidencia a necessidade de estudos nesse sentido e assim complementar a avaliação da degradação dos contaminantes e seus efeitos quando vertidos nos corpos receptores.

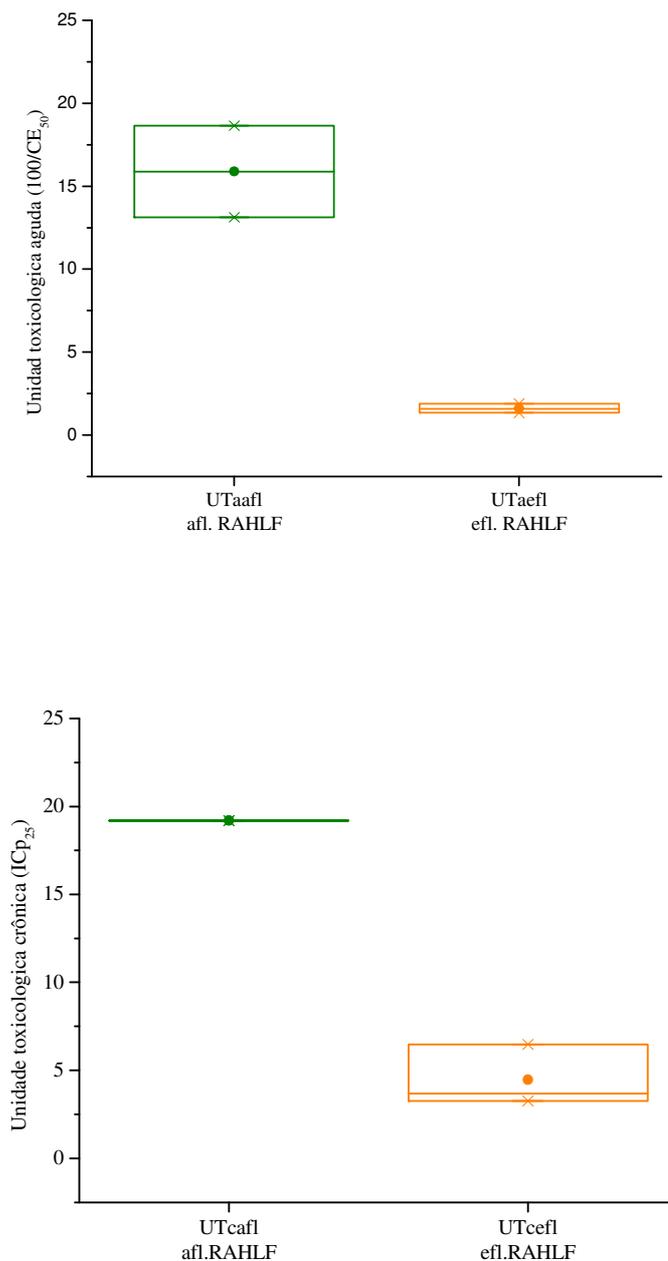


Figura 5.16. Valor da unidade toxicológica aguda e crônica e níveis de confiança (os valores correspondem ao máximo e mínimo para 95% do CE₅₀ e do IC_{p25}) na Indústria 2.

5.2.6 Efeito na citotoxicidade, mutagenicidade e genotoxicidade.

Essa avaliação foi realizada apenas para os experimentos realizados com os efluentes da Indústria 2.

A Tabela 5.8 mostra os resultados das frequências de índice mitótico, aberrações cromossômicas e micronúcleos nas células da região meristemática do *Allium cepa L* após exposição ao afluente e efluente do RAHLF. Os resultados indicam que o afluente do RAHLF apresenta diferenças estatisticamente significativas em relação ao controle negativo nos três efeitos estudados, portanto, conforme citado na literatura, os efluentes de branqueamento de celulose são citotóxicos, genotóxicos e mutagênicos. RANA et al. (2004) observaram ainda, que, esses efluentes provocam alterações na fisiologia dos órgãos reprodutores em mamíferos roedores em razão da influência na função hormonal. Os mesmos autores destacam que o efeito foi mais visível nos machos do que nas fêmeas.

Portanto, o tratamento desse efluente no RAHLF elimina os efeitos mutagênicos e citotóxicos, seja por remoção completa de compostos que provocam esses efeitos, seja por redução de suas concentrações para níveis abaixo dos limites nocivos. Com relação a genotoxicidade há redução desse efeito, porém sem sua completa eliminação.

Tabela 5.8- Comparação das frequências de índice mitótico, Aberrações cromossômicas e Micronúcleos em células meristemáticas de *A. cepa*, após exposições nos tratamentos.

Tratamento	Número de Células analisadas	Índice mitótico (Citotoxicidade)	Aberrações cromossômicas (Genotoxicidade)	Micronúcleos – quebras (Mutagenicidade)
Controle negativo	5000	25,44±2,76	Efeito não observado	Efeito não observado
Controle positivo	5000	28,47±4,61	1,20±0,71 ^a	1,61±1,18 ^a
Afluente RAHLF	5000	6,04±1,61 ^a	0,99±0,62 ^a	0,73±0,97 ^a
Efluente RAHLF	5000	23,69±1,98	0,49±0,44 ^a	0,16±0,21

média±desvio padrão

^a diferença significativa em relação ao controle negativo para $p < 0,05$, de acordo com o teste de Kruskal Wallis.

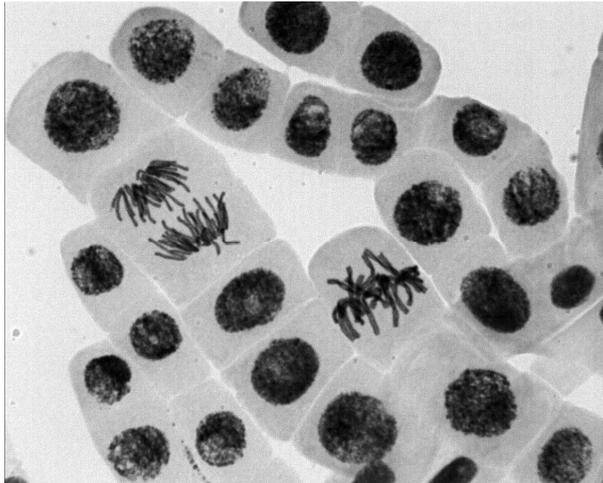
Esses resultados, como no caso da análise das toxicidades aguda e crônica, podem estar relacionados com a remoção da fração de baixa massa molar dos organoclorados, da lignina residual e dos derivados da lignina, visto que esta é a fração mais biodegradável, verificando o já exposto, que as maiores atividades tóxica e genotóxica encontram-se na

matéria orgânica facilmente hidrolisável. Esta observação já foi relatada por (OANH et al. 1999 e SAVANT et al. 2006).

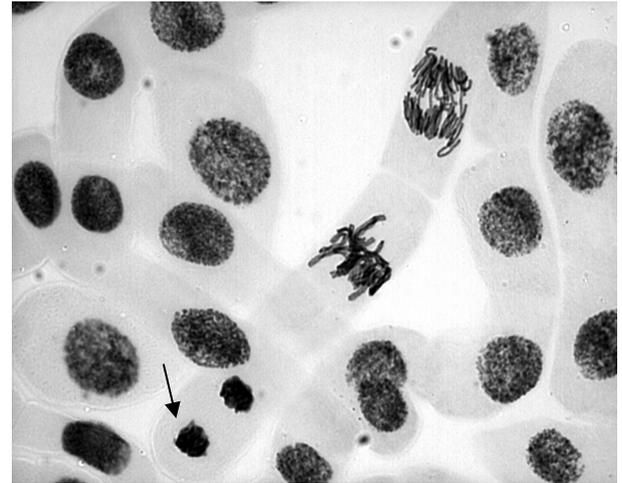
Conseqüentemente acredita-se que a matéria orgânica residual do tratamento biológico com alta massa molar não provoque efeitos citotóxicos e mutagênicos significativos, além de produzir menores efeitos genotóxicos.

Embora vários estudos sejam encontrados, na literatura sobre a toxicidade genética, a grande maioria visa o estudo de substâncias específicas. Em razão disso, estudos de misturas complexas, como o caso de efluentes industriais e até mesmo esgoto, precisam ser considerados, uma vez que a interação dessas substâncias na água e nos sedimentos não é conhecida. Da mesma forma, faz-se necessária a aplicação desses bioensaios após o tratamento de efluentes, já que poderia ser avaliado, com outro ponto de vista, o impacto que causaria não apenas quando vertido no corpo de água, mas também o desempenho do tratamento e as características dos subprodutos formados.

A Figura 5.17 mostra alguns exemplos de fotografias das células meristemáticas de *A.cepa* expostas aos tratamentos: controle negativo e positivo, entrada e saída do reator RAHLF. Indicam-se alguns dos pontos finais observados e quantificados



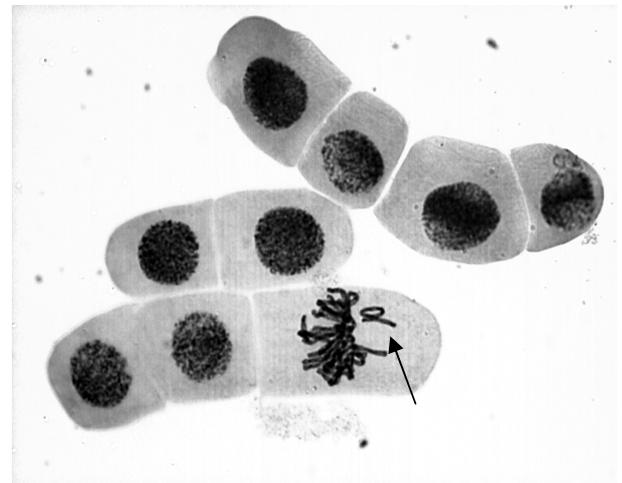
(a) Interfase, prófase, anáfase e metáfase.



(b) Telófase.



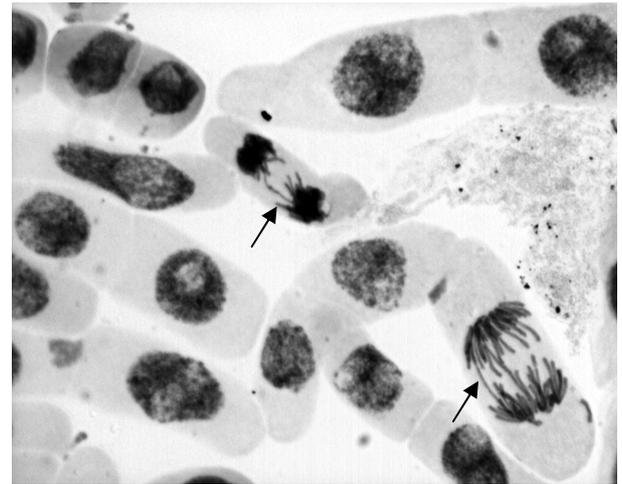
(c) Micronúcleo.



(d) Quebra cromossômica.



(e) Anáfase com quebra - micronúcleo



(f) Anáfase com ponte.

Figura 5.17. Exemplos de aberrações cromossômicas, micronúcleos e ciclo mitótico observados nas células meristemáticas da raiz de *Allium cepa* L.

5.2.7 Considerações finais sobre o desempenho do RAHLF.

Indústria 1.

Ao longo do período de operação observou-se bom desempenho do RAHLF: houve mineralização de carbono orgânico, descloração redutiva de compostos organoclorados medidos como AOX e remoção completa de substâncias promotoras de efeitos tóxicos agudos. No entanto, confirmou-se o exposto na literatura em relação à dificuldade do consórcio microbiano anaeróbico de reduzir compostos derivados da lignina e lignina residual. Esse fato foi comprovado pelos valores das absorvâncias nos comprimentos de onda UV₂₀₅, UV₂₁₅, UV₂₅₄, UV₂₈₀, VIS₃₄₆ e pela cor residual no efluente.

Indústria 2.

Analogamente ao observado para a Indústria 1, embora a carga orgânica aplicada tenha sido aumentada consideravelmente, durante o período de operação observou-se um desempenho satisfatório do RAHLF. Verificou-se que houve redução do carbono orgânico, descloração redutiva de compostos organoclorados, e que a remoção da fração biodegradável (fração de baixa massa molar) da matéria orgânica está diretamente relacionada à presença de efeitos tóxicos agudos e crônicos, bem como a efeitos citotóxicos, genotóxicos e mutagênicos. Porém, destaca-se que houve produção de cor, desvantajosa no momento da disposição do efluente no meio ambiente e que incrementa os custos de um pós-tratamento. No entanto, acredita-se que a origem dessa cor seja microbiana e, conseqüentemente, mais fácil de remover. Apesar do aumento de cor, os efeitos tóxicos e genotóxicos não aumentaram.

Verificou-se, porém, sem aprofundamento no estudo, que a partir do dia 256 de operação, o efluente do RAHLF apresentou remoção total de sulfato, acompanhada de odores fortes e grande volume deslocado pelo biogás no frasco coletor.

Em relação à operação do RAHLF observou-se acúmulo de biomassa na primeira metade do reator e aparecimento de caminhos preferenciais.

Por fim, ressalta-se que o RAHLF cumpriu com o objetivo de hidrolisar a fração biodegradável da matéria orgânica presente no efluente de branqueamento de celulose. Porém, e com a finalidade de continuar removendo a matéria orgânica residual, inerentemente recalcitrante, faz-se necessário integrar-se o tratamento biológico com pós-tratamento. Neste

trabalho decidiu-se, para cumprir com os objetivos, aplicar dois processos de oxidação avançados, cujos resultados se encontram nas seções subsequentes.

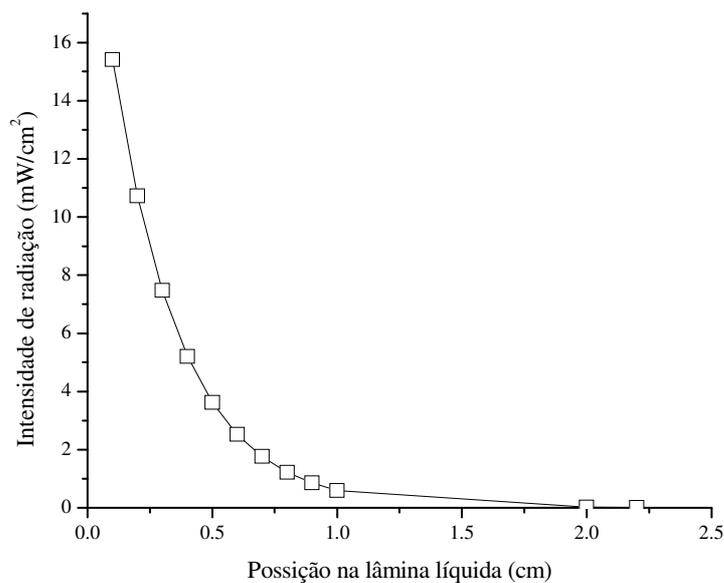
5.3 Aplicação de ozônio e ozônio/UV ao efluente do reator RAHLF.

Como observado, os processos biológicos são efetivos na redução de concentrações de parâmetros tais como, DBO, AOX, DQO e toxicidade, porém, os efluentes da fabricação de papel e celulose, biologicamente tratados, caracterizam-se pela considerável presença de residuais de natureza recalcitrante. KONDURU et al.(2001) sugerem que os compostos são recalcitrantes não apenas devido à estrutura química, mas também em razão do ambiente onde cresçam e operam os microrganismos.

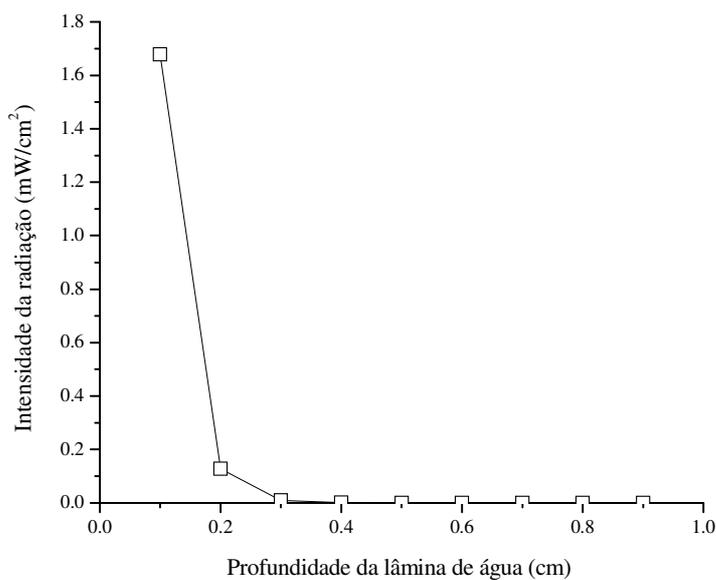
A necessidade da aplicação de um tratamento subsequente ao anaeróbio ficou demonstrada pelos resultados obtidos, descritos na seção 5.2. Assim, em consonância com os objetivos desta pesquisa foram aplicados os tratamentos oxidativos avançados, cujos resultados, proporcionaram a conversão de compostos pouco biodegradáveis em compostos facilmente biodegradáveis.

Os resultados relativos aos ensaios de produção de ozônio no gerador encontram-se no Apêndice E

A dosagem aplicada de radiação UV por volume (Equação 4) resultou em 1469 W.h/m³ para Indústria 1 e 3427 W.h/m³ para a Indústria 2. Ressalta-se que a eficiência da radiação esteve condicionada ao alto conteúdo de substâncias que absorvem a radiação de comprimento de onda com absorvância de 254nm, 3,62 cm⁻¹ e 11,2 cm⁻¹, para a Indústria 1 e 2, respectivamente. Tal fato foi comprovado com o cálculo da intensidade em diferentes espessuras da lâmina líquida, Figura 5.18.



Indústria 1



Indústria 2

Figura 5.18. Variação da intensidade de radiação UV na profundidade da lâmina líquida.

Na Indústria 1, foram testados quatro consumos específicos de ozônio, a saber, 0,15 – 0,29 – 0,45 e 0,74 mgO₃/mgDQO_{in}. Os consumos específicos foram calculados com o valor da carga orgânica em termos da DQO do efluente do reator RAHLF (DQO_{in}).

Autores como ALVARES et al. (2001) recomendam que a faixa ótima de aplicação de ozônio, quando o propósito for aumentar a biodegradabilidade (oxidação parcial), esteja entre

0,23 e 1,05 mgO₃/mgDQO. Como exposto no capítulo 4, fixou-se o pH de operação como o da saída do RAHLF 7,96±0,20, para a Indústria 1 e 8,60±0,27, para a Indústria 2.

Na Indústria 2 foram utilizados os resultados do estudo cinético, cujos resultados se apresentam na Figura 5.19, com a finalidade de se determinar a massa necessária para as remoções máximas de DQO_d e de AOX que podem ser alcançadas na prática e, desse modo, determinar-se o consumo específico que seria aplicado nos ensaios de batelada. Vale destacar que, com o interesse de estudar-se o efeito da radiação UV, no caso da combinação O₃/UV, foi mantido o valor da massa de ozônio obtida com os dados do experimento estequiométrico.

Com base nesses resultados e nas recomendações de ALVARES et al. (2001) e GOMMERS et al. (2007) e com os resultados da Indústria 1 em relação à faixa ótima de aplicação de ozônio, estipulou-se em 817mg o valor de massa aplicada de ozônio, que resultou em um consumo específico de 0,71 mgO₃/mgDQO_{in}. Com esta dosagem não haverá remoção total da matéria orgânica medida como DQO ou de AOX. Porém, espera-se que haja conversão dos compostos não facilmente biodegradáveis em facilmente biodegradáveis, que serão removidos em etapa posterior.

Vale destacar que, para todos os ensaios, tanto de ozônio como de ozônio/UV, o valor do ozônio residual na fase líquida foi menor que 0,25mg/L. Esse gás não foi detectável na fase gasosa; assim, considera-se que a massa aplicada foi a mesma recebida.

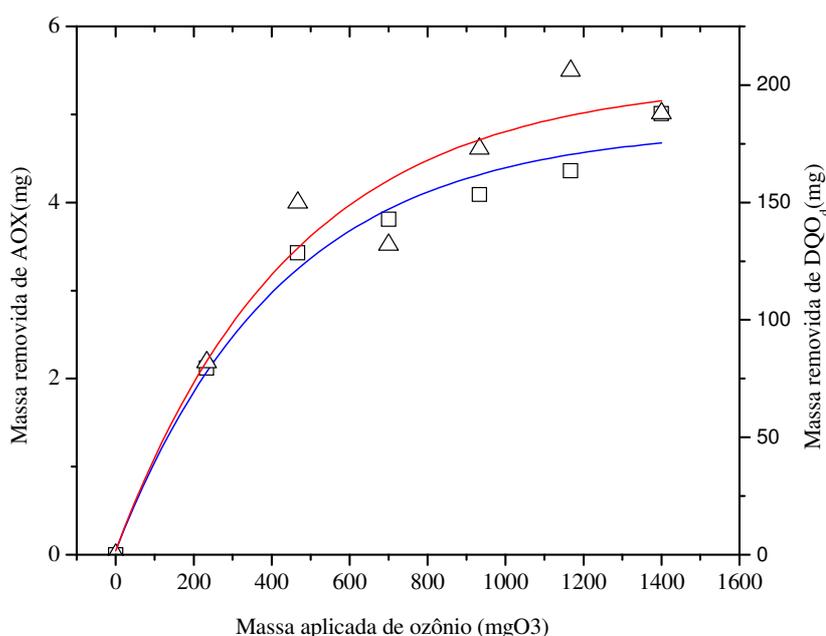


Figura 5.19. Massas removidas de DQO_d e AOX para diferentes massas aplicadas de ozônio (□ mgAOX- Δ mgDQO_d).

5.3.1 Efeitos na DQO e COD

Indústria 1.

Relembrando, a fração biodegradável presente no efluente de branqueamento mineralizou-se em $55\pm 9\%$ (Tabela 5.3) no reator RAHLF-I, portanto considera-se que a DQO residual, em sua maior proporção, apresentava natureza recalcitrante. Autores como KORTEKAAS et al. (1988) estabelecem que a fração da lignina presente nos efluentes de branqueamento de celulose que permanece após o tratamento biológico anaeróbio, ocasiona aumento da DQO recalcitrante e da coloração.

Ozônio

Como mostrado na Tabela 5.9, houve uma pequena redução de DQO, mesmo com a máxima dose de ozônio. Observa-se que, quando aplicado 350 mgO_3 ($0,74 \text{ mgO}_3/\text{mgDQO}_{\text{in}}$) conseguiu-se a eficiência de remoção de apenas $19\pm 5\%$, que corresponde a uma eficiência global do tratamento integrado de $65\pm 6\%$ (Figura 5.20). Porém, essa redução não foi consequência da mineralização do carbono orgânico, uma vez que a massa removida de COD apresentou valores baixos, conforme mostram os resultados, Tabela 5.9.

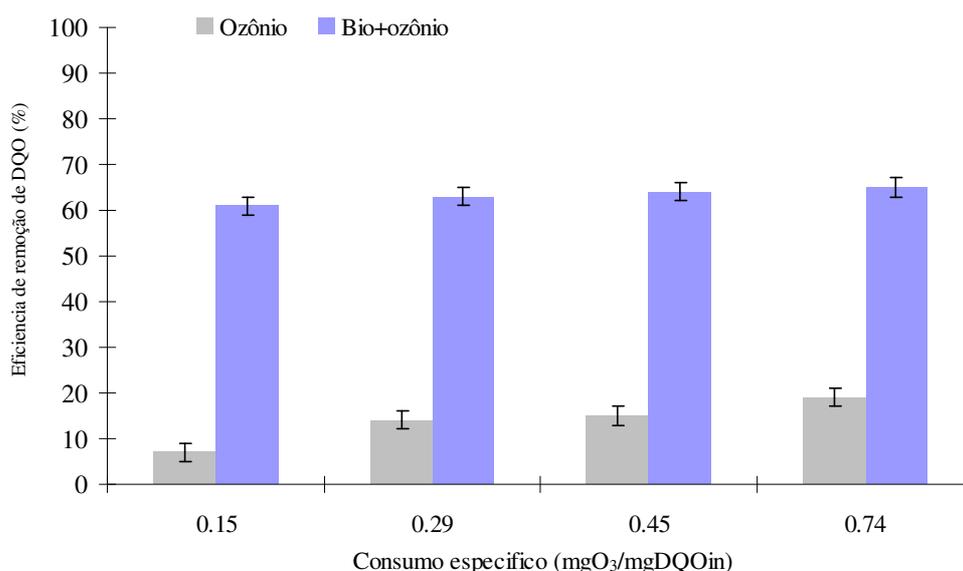


Figura 5.20. Eficiência média de remoção de DQO por ozônio e BIO+Ozônio-I nos diferentes consumos específicos.

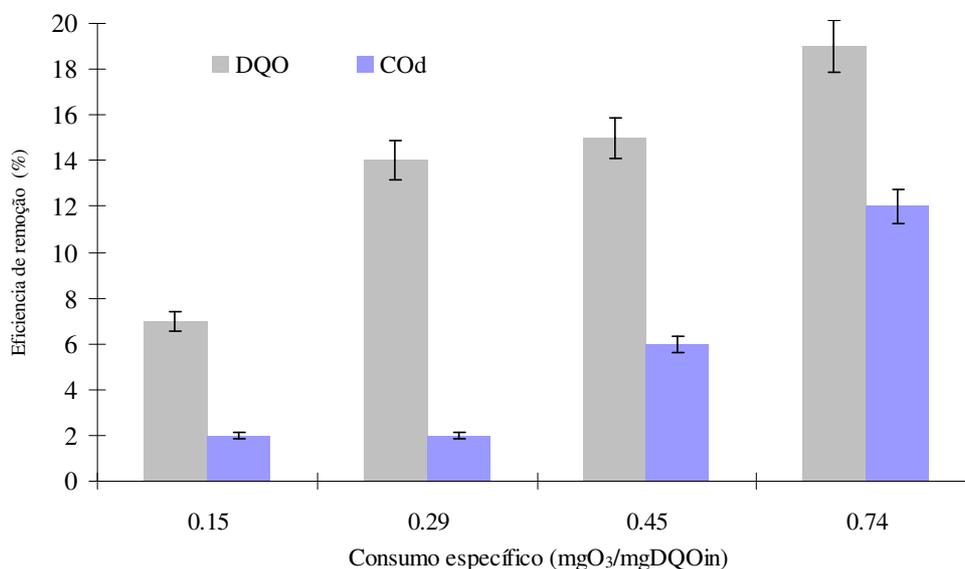
Tabela 5.9 - Massa aplicada de ozônio e valor médio de massa removida de DQO e COd -I.

Massa aplicada ozônio (mgO ₃)	Massa removida (mg)	
	DQO	COd
70	27±20	3±2
140	54±15	3±5
210	57±28	7±3
350	72±21	19±7

DQO_{inicial}=510±10 mg/L – COD_{inicial}=147±59 mg/L

Observa-se na Figura 5.21 que a eficiência de remoção de COd no maior consumo de ozônio foi de 12±6%, o que significa que a leve redução obtida de DQO é o resultado de mudança do estado de oxidação do carbono presente na matéria orgânica. A reação do ozônio ou de radicais oxidantes com compostos orgânicos aumenta seu estado de oxidação devido ao rompimento de ligações e adição de oxigênio às moléculas (BAILEY, 1982).

Vários dos estudos já publicados têm mostrado que o ozônio não é efetivo na mineralização de compostos orgânicos de algumas águas residuárias industriais (LATORRE et al. 2007).

**Figura 5.21.** Comparação da eficiência média de remoção da DQO e COd, aplicando ozônio, para os diferentes consumos específicos, Indústria 1.

Ozônio/UV

A aplicação de ozônio/UV foi realizada utilizando-se apenas o maior consumo de ozônio testado, em razão dos melhores resultados de remoção de DQO terem sido atingidos

com esse valor. A eficiência de remoção de DQO de $25\pm 10\%$ indica que não houve modificações consideráveis em relação ao valor obtido apenas pela aplicação de ozônio cuja eficiência de remoção foi $19\pm 5\%$. Para o COd, o efeito foi ainda menos notável, atingido eficiências de remoção de apenas $3\pm 1\%$. A adição da radiação UV não provocou diferenças consideráveis na mineralização, porém, provavelmente aumentou a oxidação parcial. Conforme sugerido por ALVARES et al. (2001), a redução na razão DQO/COd, após ozonização, indica que está sendo incorporada uma alta porcentagem de oxigênio nos subprodutos da oxidação e, portanto, há predomínio do efeito da oxidação parcial sobre o efeito da mineralização. Neste experimento, a razão DQO/COd do efluente do reator RAHLF, após aplicação do ozônio/UV, reduziu-se de 2,88 para 2,07, ou seja -28% , enquanto que para a aplicação do ozônio, a redução foi de 3,51 para 3,16, ou -10% . Esses resultados confirmam que a aplicação desse oxidante foi ineficiente para provocar mineralização completa, com aplicação de ozônio/UV fornecendo maior grau de oxidação parcial.

Indústria 2.

Ozônio- Ozônio/UV

A Figura 5.22 mostra os valores das médias das massas de matéria orgânica removida medidas como DQO e COd. Como observado, essa remoção não foi produto de mineralização, uma vez que os valores de COd removido, nos dois casos, apresentou valores baixos ($26\pm 31\text{mg}$ e $45\pm 8\text{mg}$, para o ozônio e ozônio/UV, respectivamente). Porém, ressalta-se que, a aplicação de ozônio/UV provocou um aumento na eficiência de remoção, como indicado na Tabela 5.10.

Considera-se que a remoção de DQO seja o resultado da mudança do estado de oxidação do carbono presente na matéria orgânica, como observado na Indústria 1, e relatado por MEDEIROS et al. (2008). Verificou-se esse comportamento no valor da razão de biodegradabilidade: para o caso do ozônio/UV houve um aumento de $0,18\pm 0,05$ para $0,40\pm 0,11$, como consequência do aumento de 14% na DBO e redução de 21% na DQO, indicando que ocorreu efetivamente rompimento de ligações e adição de oxigênio às moléculas.

Da mesma forma, foi estudado o efeito no grau de mineralização, com a razão DQO/COd conforme sugerido por ALVARES et al. (2001). Os resultados indicam que, no caso do ozônio e ozônio/UV as razões DQO/COd, após o RAHLF, diminuiram de 2,61 para

2,54 e 2,53, respectivamente, indicando que prevaleceu a oxidação parcial sobre a mineralização. Vale destacar que não houve diferença entre o tratamento com ozônio e o com ozônio/UV. Esses resultados estão de acordo com o relatado por GOMMERS et al, (2007), aplicando ozônio e ozônio/UV ao efluente tratado anaerobiamente de uma indústria de papel com DQO inicial de 2900 mg/L.

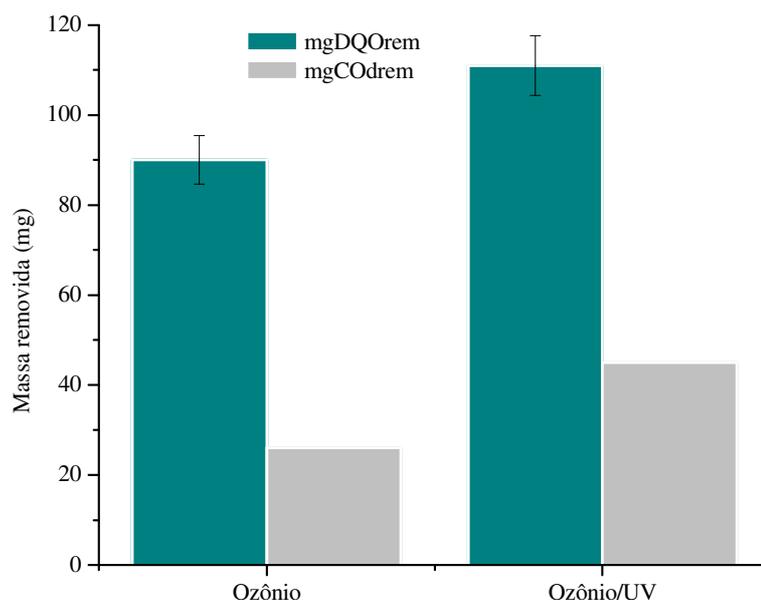


Figura 5.22. Massa removida de DQO e COd no BIO+POA-II.

Tabela 5.10 - Eficiência média de remoção de DQO e COd no BIO+POA-II.

Parâmetros	Eficiências de remoção (%)			
	Ozônio	BIO+Ozônio	Ozônio/UV	BIO+Ozônio/UV
DQOb	9±6	58±4	12±7	59±4
DQOd	7±5	55±5	13±3	58±4
COd	7±9	57±3	13±2	60±3

5.3.2 Efeito nas absorções de comprimento de onda nas regiões UV e VIS.

Para identificar o comportamento de grupos de compostos específicos, foram analisados os valores da absorbância, bem como as relações baseadas em medidas da região do espectro UV-VIS. Autores como CHAMORRO et al. (2005) e LANGERGRABER et al.

(2004) indicam que indústrias de fabricação de celulose poderiam ser monitoradas usando-se espectrofotometria.

Um composto é sensível à energia da região UV-VIS se contém grupos cromóforos que se caracterizam pela existência de elétrons livres que absorvem essa radiação, ligações duplas ou triplas nas moléculas ou íons orgânicos (THOMAS, 1999).

Indústria 1.

Ozônio.

A Figura 5.23 (a), (b), (c) e (d) mostra que com o aumento do consumo específico de ozônio, o perfil no espectro reduz-se, indicando, favoravelmente, que as estruturas cromóforas dos compostos orgânicos estão sendo modificadas. SPRINGER (2000) mostrou que o espectro UV-VIS da lignina kraft apresenta maiores valores de absorbância nas regiões de menores comprimentos de onda, ou de maiores energias. Em razão disso, é possível concluir que o ozônio está sendo efetivo na transformação desses compostos, reconhecidos recalcitrantes.

Na Tabela 5.11 apresentam-se os valores das eficiências médias de remoção nos diferentes consumos de ozônio, bem como a eficiência do tratamento integrado BIO+Ozônio dos diferentes grupos de compostos estudados. Percebe-se, como esperado, que quanto maior a massa de ozônio aplicada, maior a remoção desses compostos, confirmando o relatado por ASSALIN et al. (2007), que a ozonização reduz muito mais os valores da absorbância na região UV-VIS, do que reduz proporcionalmente a DQO e COd. Além disso, é evidente, com base nos dados da eficiência no tratamento integrado, que mais de 50% desse valor corresponde ao efeito apenas da aplicação de ozônio, nas dosagens acima de $0,29\text{mgO}_3/\text{mgDQO}_{\text{in}}$

ASSALIN et al. (2007) reportam eficiências de remoção da absorbância medida no comprimento de onda de 254 nm de 34% aplicando $469\text{mgO}_3/\text{L}$, em um tempo de contato de 60 min, tratando efluente do estágio alcalino de uma fábrica de celulose kraft.

Os subprodutos da ozonização são difíceis de identificar e dependem em grande parte das características iniciais da água e das condições experimentais na operação.

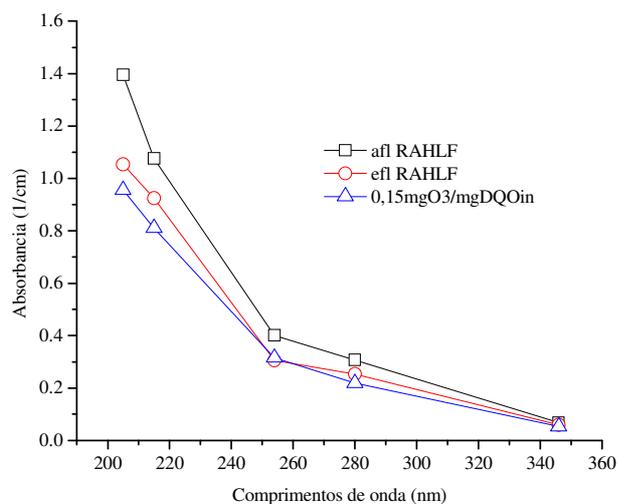


Figura 5.23(a). Valores médios de absorvância na região UV-VIS para consumo específico de ozônio de 0,15 mg O₃/DQO_{in}. (FD. 1:10).

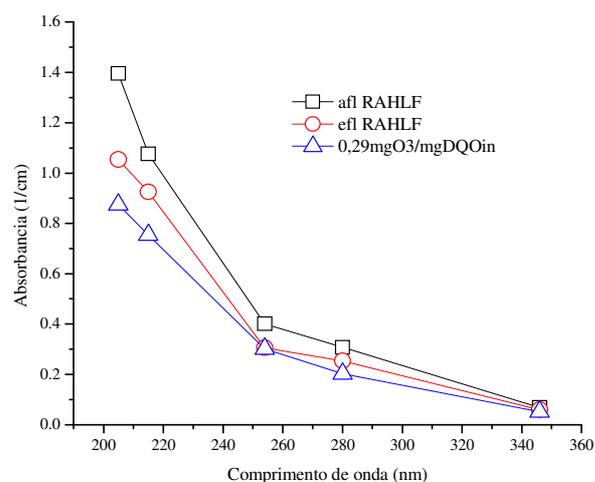


Figura 5.23(b). Valores médios de absorvância na região UV-VIS para consumo específico de ozônio de 0,29 mg O₃/DQO_{in}. (FD. 1:10).

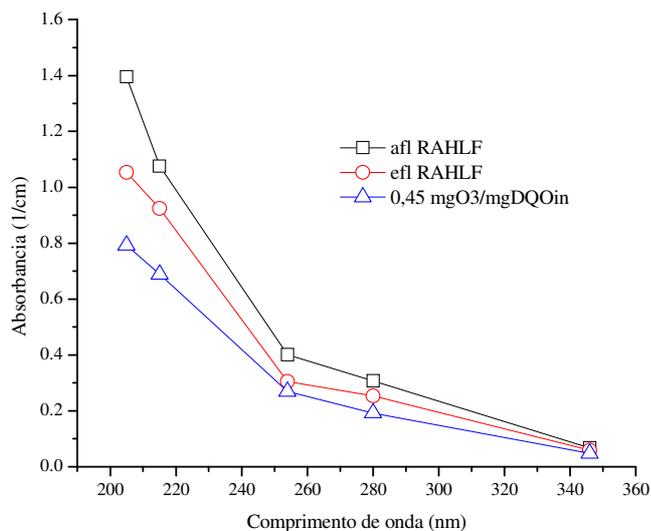


Figura 5.23(c) Valores médios de absorvância na região UV-VIS para consumo específico de ozônio de 0,45 mg O₃/DQO_{in}. (FD. 1:10).

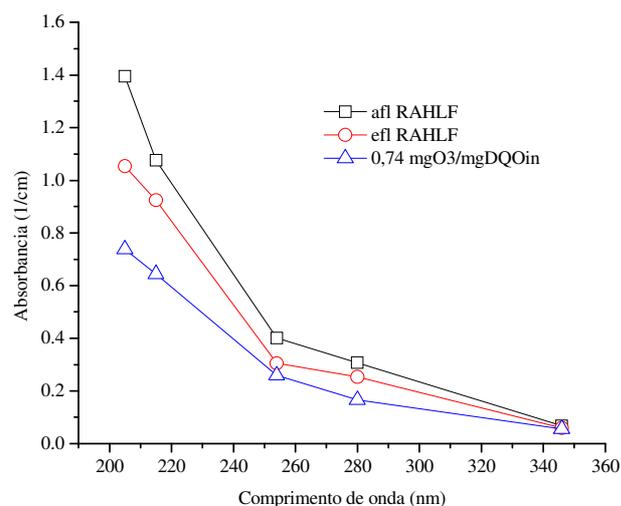


Figura 5.23(d). Valores médios de absorvância na região UV-VIS para consumo específico de ozônio de 0,74 mg O₃/DQO_{in}. (FD. 1:10).

Tabela 5.11 – Eficiência média de remoção da absorvância nos diferentes comprimentos de onda para o tratamento com Ozônio e BIO+ozônio-I

Comprimento de onda (nm)	Consumo específico (mgO ₃ /mgDQOin)							
	0,15		0,29		0,45		0,74	
	O ₃ (%)	BIO+O ₃ (%)	O ₃ (%)	BIO+O ₃ (%)	O ₃ (%)	BIO+O ₃ (%)	O ₃ (%)	BIO+O ₃ (%)
UV ₂₀₅ (Lignina residual)	9±1	31±6	18±8	37±11	25±6	43±10	30±11	47±12
UV ₂₁₅ (Lignina residual)	12±8	24±6	18±10	30±9	25±7	36±8	30±9	40±9
UV ₂₅₄ (Cromóforos com duplas ligações conjugadas)	10±3	22±4	16±7	24±9	23±7	33±6	28±8	35±10
UV ₂₈₀ (Derivados da lignina)	14±4	29±7	21±7	34±8	25±7	38±10	35±9	46±9
VIS ₃₄₆ (ácidos lignosulfônicos)	10±3	22±8	15±10	26±10	21±13	32±12	21±16	30±18

A Tabela 5.12 mostra os valores relativos e específicos da absorvância no espectro UV-VIS.

A relação UV₂₅₄/UV₂₈₀ aumentou gradualmente com a aplicação do ozônio, indicando que o grau de aromaticidade dos derivados da lignina foi sendo modificado, portanto, é possível que tenham ocorrido quebras das ligações duplas conjugadas dessas estruturas.

Resultados semelhantes foram obtidos na relação UV₂₈₀/DQOd que diminuiu concomitantemente ao se incrementar a massa de ozônio aplicada, evidenciando a predominância na oxidação parcial dos derivados da lignina em relação à mineralização de outros compostos orgânicos. Isto indica, provavelmente, que a fração de lignina de alta massa molar residual, do processo anaeróbico, foi sendo efetivamente modificada. ARSLAN-ALATON et al. (2002) aplicando ozônio (544-2970 mg/L) para tratar efluentes da indústria têxtil em condições de pH 7, observaram que os compostos aromáticos medidos como UV₂₈₀ foram reduzidos em 93%, e que a cinética de degradação correspondeu a um modelo de primeira ordem.

Por sua vez, a relação VIS₃₄₆/DQOd não se alterou com crescentes dosagens de ozônio. Isto significa que não houve transformação considerável dos ácidos lignosulfônicos ou que entre os subprodutos formados poderia haver alguns sensíveis à energia utilizada. Esse resultado verifica-se com a redução de apenas 21±16% da absorvância no comprimento de onda de 346 nm.

Os valores da relação SUVA diminuíram gradualmente com o aumento das massas aplicadas de ozônio, indicando, conforme sugerido por EDZWALD (1993) e EDZWALD e TOBIASON (1999), que o efluente ozonizado apresenta menos compostos aromáticos, de menores massas molares e com maior presença de material não húmico.

Tabela 5.12 – Valores relativos e específicos da absorvância no espectro UV-VIS para o tratamento BIO+ozônio- I

Relações (L/mg.m)	Afluentes RAHLF	Efluentes RAHLF	0,15 ^b	0,29 ^b	0,45 ^b	0,74 ^b
UV ₂₅₄ /UV ₂₈₀ ^a	1,31±0,06	1,41±0,02	1,44±0,05	1,50±0,05	1,52±0,12	1,8±0,51
UV ₂₈₀ /DQOd	0,36±0,04	0,63±0,07	0,58±0,08	0,54±0,08	0,52±0,09	0,44±0,11
VIS ₃₄₆ /DQOd	0,09±0,02	0,17±0,05	0,17±0,07	0,17±0,07	0,17±0,10	0,15±0,10
UV ₂₅₄ /COd (SUVA)	1,28±0,24	2,36±0,5	2,35±0,34	2,10±0,38	2,08±0,67	1,19±0,31

^a adimensional. ^bConsumo específico de ozônio: mgO₃/mgDQOin.

Ozônio /UV

A Figura 5.24 mostra o perfil no espectro UV-VIS após aplicação de ozônio/UV, com consumo específico de 0,74mgO₃/mgDQOin. Observa-se que o comportamento e remoções são similares ao tratamento quando aplicado apenas o ozônio, indicando que, para esse caso, o efeito sinérgico da combinação com radiação UV não está provocando diferenças significativas. GLAZE et al. (1987) afirmam que, quando existem substâncias que não podem ser fotolisadas diretamente com muita eficiência, o uso da radiação UV, junto ao ozônio, para gerar peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, radicais hidroxila, teria pouca validade. Nesse caso, recomendam, preferivelmente, a aplicação da combinação ozônio/H₂O₂. Porém, PEYTON e GLAZE (1988), afirmam que a ozonização fotolítica (O₃/UV) pode transformar compostos orgânicos que são recalcitrantes ao ataque do ozônio. Uma explicação para esses resultados é a alta coloração do efluente do RAHLF, que faz com que toda a radiação UV seja absorvida pelos compostos dissolvidos. Com relação ao comprimento de onda de 346 nm, observa-se um pequeno aumento da eficiência de remoção quando se aplica também UV. A remoção aumenta de 21±16% para 29±6%, indicando que a reação sinérgica entre ozônio e UV exerce uma leve modificação na estrutura dos ácidos lignossulfônicos (Tabela 5.13).

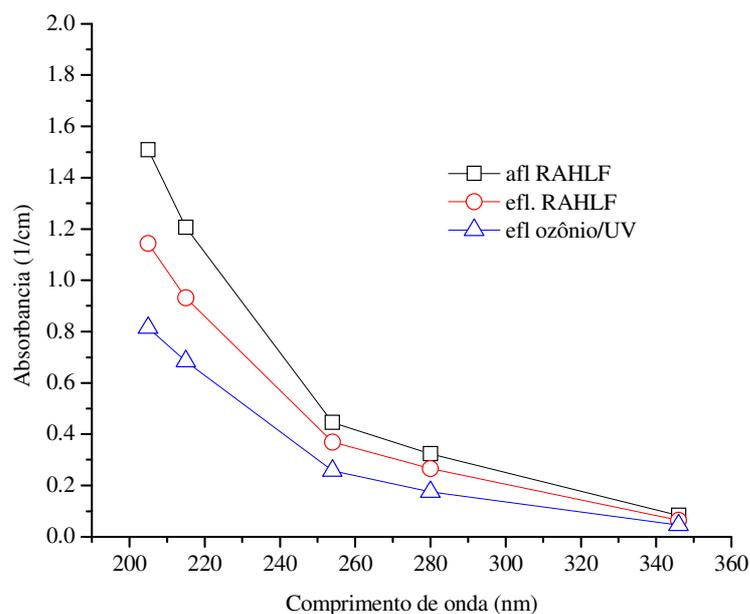


Figura 5.24. Valores médios de absorbância na região UV-VIS para consumo específico de ozônio de $0,74\text{mgO}_3/\text{DQO}_{\text{in}}$ no tratamento aplicando ozônio/UV. (FD. 1:10).

Essa observação foi também verificada com os resultados das relações observadas na Tabela 5.14. A relação $\text{VIS}_{346}/\text{DQOd}$ reduziu-se de $0,17 \pm 0,07$ a $0,13 \pm 0,01$ indicando que houve maior remoção dos ácidos lignosulfônicos do que outros compostos orgânicos medidos como DQOd. Se comparada com o valor obtido com a aplicação de ozônio ($0,17 \pm 0,05$ a $0,15 \pm 0,10$, Tabela 5.12), observa-se uma pequena diferença, não explicada pelas incertezas experimentais, Figura 5.25.

Tabela 5.13. Caracterização e eficiência média de remoção da absorbância em diferentes comprimentos de onda do espectro UV-VIS. BIO+ozônio/UV-I.

Comprimento de Onda (nm)	Afluente* RAHLF	Efluente* RAHLF	Efluente O ₃ /UV	% remoção O ₃ /UV	% remoção BIO+O ₃ /UV
UV ₂₀₅ (Lignina residual)	1,51±0,13	1,14±0,01	0,81±0,01	29±1	46±5
UV ₂₁₅ (Lignina residual)	1,21±0,11	0,93±0,01	0,68±0,01	27±1	43±5
UV ₂₅₄ (Cromóforos com duplas ligações conjugadas)	0,45±0,04	0,37±0,01	0,26±0,01	30±2	42±6
UV ₂₈₀ (Derivados da lignina)	0,32±0,02	0,27±0,01	0,17±0,01	34±2	46±5
VIS ₃₄₆ (ácidos lignosulfônicos)	0,08±0,01	0,06±0,01	0,04±0,01	29±6	44±15

*FD. 1:10.

Tabela 5.14. Valores médios relativos e específicos da absorbância no espectro UV-VIS para o tratamento ozônio/UV – I.

Relações (L/mg.m)	Afluente RAHLF	Efluente RAHFL	Efluente ozônio /UV
UV ₂₅₄ /UV ₂₈₀	1,31±0,06	1,41±0,02	1,48±0,03
UV ₂₈₀ /DQOd	0,36±0,04	0,63±0,07	0,49±0,01
VIS ₃₄₆ /DQOd	0,09±0,02	0,17±0,05	0,13±0,01
UV ₂₅₄ /COd (SUVA)	1,28±0,24	2,36±0,5	1,48±0,03

Todas as demais relações indicam transformações com a mesma tendência da obtida com aplicação apenas de ozônio.

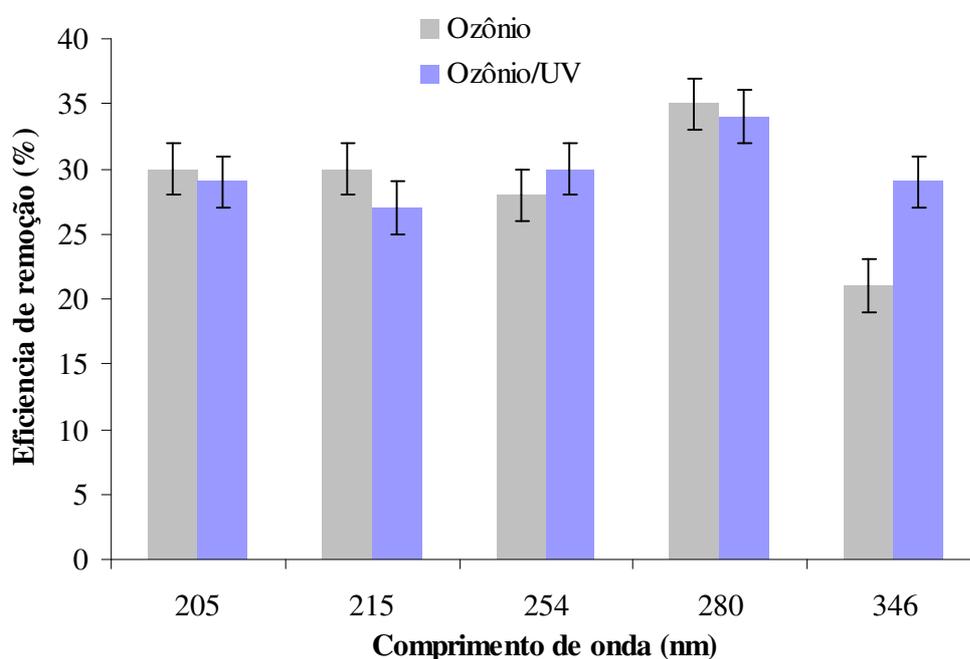


Figura 5.25. Comparações entre os valores das eficiências médias de remoção nas absorbâncias dos comprimentos de onda no espectro UV-VIS pela aplicação de ozônio e ozônio/UV-I.

Indústria 2.

Ozônio- Ozônio/UV

Observando-se os espectros de absorção nas regiões UV-VIS do efluente de branqueamento na Figura 5.26, conclui-se que as aplicações dos tratamentos BIO+Ozônio-II e BIO+Ozônio/UV-II, incrementaram efetivamente a qualidade da água, resultando em reduções notáveis dos compostos orgânicos que absorvem a luz nessa região.

Com base nesses resultados, é possível afirmar que a aplicação dos oxidantes está efetivamente transformando a fração orgânica de alta massa molar residual do tratamento anaeróbio. Porém, não se tem muitos relatos na literatura em relação aos compostos ou grupos de compostos que se formam após essa aplicação e seus efeitos toxicológicos sob os organismos aquáticos.

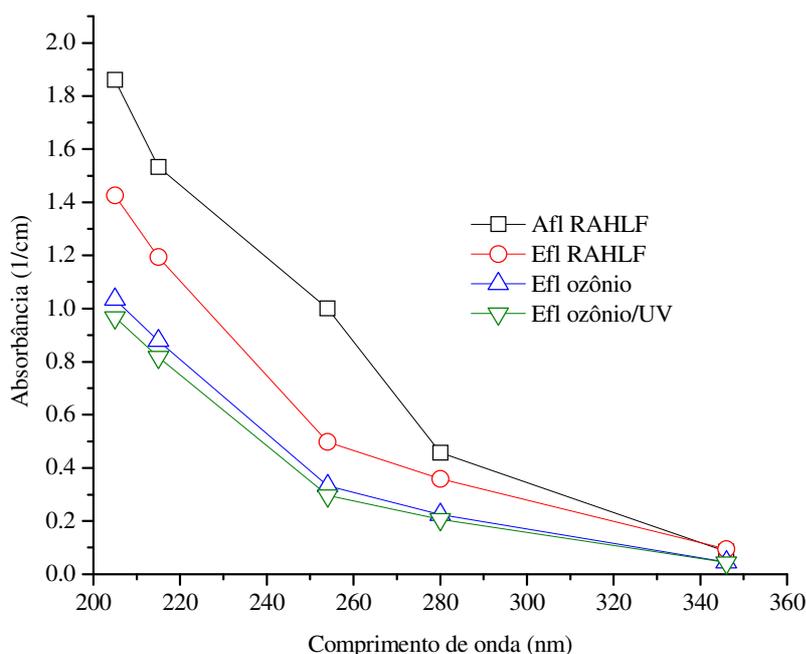


Figura 5.26. Valores médios de absorvância na região UV-VIS para o tratamento BIO + POA-II. (FD 1:20).

Na Tabela 5.15 observam-se as eficiências de remoção após aplicação de ozônio e ozônio/UV, bem como as eficiências do tratamento integrado BIO+POA dos diferentes grupos de compostos estudados.

Os resultados indicam que houve remoção satisfatória de todos os compostos orgânicos analisados, com os dois oxidantes aplicados. GONG et al. (2008) relatam eficiências de remoção de UV₂₅₄ de 63% e 78% aplicando ozônio e ozônio/UV, respectivamente, ao efluente biotratado de uma estação de tratamento de esgoto. Ressaltam que o ozônio reage em sequência com as frações orgânicas hidrofóbicas aromáticas, transfilicas e hidrofílicas, porém quando adicionada a radiação UV, esse reage simultaneamente com as frações orgânicas já citadas e a fração de baixa massa molar hidrofílica aparece com a maior concentração da fração dos orgânicos no efluente ozonizado.

Tabela 5.15 – Eficiência média de remoção da absorvância nos diferentes comprimentos de onda no BIO+POA-II.

Comprimento de onda (nm)	Eficiências de remoção (%)			
	Ozônio	BIO+Ozônio	Ozônio/UV	BIO+Ozônio/UV
UV ₂₀₅ (Lignina residual)	28±5	45±9	32±4	48±8
UV ₂₁₅ (Lignina residual)	27±5	43±9	32±4	47±8
UV ₂₅₄ (Cromóforos com duplas ligações conjugadas)	34±7	67±8	41±5	70±6
UV ₂₈₀ (Derivados da lignina)	38±7	51±9	43±7	55±9
VIS ₃₄₆ (ácidos lignosulfônicos)	52±4	47±8	54±5	48±9

Vale destacar, com base nos resultados da Tabela 5.15, que mais de 60% do valor da eficiência no tratamento integrado corresponde ao efeito apenas do ozônio e do ozônio/UV, exceto para compostos que absorvem a radiação no comprimento de onda de 346 nm (ácidos lignosulfônicos) que no reator RAHLF, como comentado, não foram removidas, ocorrendo ainda um leve aumento no valor da absorvância. Porém, destaca-se que apenas com a aplicação dos oxidantes mais de 50% desses compostos foram removidos.

Observa-se um leve incremento da remoção em todos os casos quando aplicada a radiação UV, sendo mais evidente para o comprimento de onda de 254nm. O que indica, que o efeito sinérgico da combinação do ozônio com UV é ligeiramente mais efetiva na redução de compostos orgânicos com ligações duplas conjugadas.

A Tabela 5.16 mostra os valores das relações relativas e específicas com base nos valores da absorvância divididas pelo valor correspondente de DQOd e COD.

Tabela 5.16 - Valores relativos e específicos da absorvância no espectro UV-VIS para o tratamento. BIO+POA-II.

Relações (L/mg. m)	Afluente RAHLF	Efluente RAHFL	Ozônio	Ozônio/UV
UV ₂₅₄ /UV ₂₈₀	2,16±0,19	1,41±0,16	1,48±0,02	1,44±0,03
UV ₂₈₀ /DQOd	0,09±0,01	0,20±0,02	0,09±0,02	0,09±0,02
VIS ₃₄₆ /DQOd	0,42±0,04	0,73±0,07	0,45±0,11	0,44±0,10
UV ₂₅₄ /Cod (SUVA)	2,16±0,32	2,72±0,42	1,61±0,02	1,54±0,03

Nesse caso, observa-se que a relação UV₂₅₄/UV₂₈₀ aumenta na mesma proporção após aplicação do ozônio e do ozônio/UV, indicando que o grau de aromaticidade dos derivados da lignina foi efetivamente modificado, Isto significa que houve quebra do anel aromático, assim como das ligações duplas conjugadas na estrutura desses compostos.

Analogamente, observou-se que, de acordo com os resultados da relação $UV_{280}/DQOd$, houve predominância na oxidação parcial dos derivados da lignina em relação à mineralização de outros compostos medidos como DQOd. Resultados semelhantes foram encontrados na Indústria 1, verificando não apenas, que, o reator RAHLF não consegue transformar a fração orgânica de alta massa molar dos derivados da lignina, mas também que a aplicação de ozônio e ozônio/UV é uma boa alternativa para transformar esses compostos. No entanto, se faz necessário o estudo da natureza dos novos compostos formados.

Embora, com o efluente da Indústria 2 tenha ocorrido uma leve produção de compostos que absorvem a radiação de comprimento de onda de 346nm no RAHLF, as aplicações do ozônio e ozônio/UV resultaram em transformações consideráveis dos ácidos lignosulfônicos ou outros subprodutos formados, sensíveis à energia utilizada, em relação à remoção de outros compostos orgânicos medidos como DQOd. Verificaram-se esses resultados com a redução de $52\pm 4\%$ e $54\pm 5\%$ da absorbância no comprimento de onda de 346nm após aplicação de ozônio e ozônio/UV, respectivamente.

Os valores da SUVA diminuíram após aplicação do ozônio e ozônio/UV, indicando que a natureza da matéria orgânica residual é menos aromática, de baixa massa molar, mais hidrofílica e composta em sua maioria por material não húmico.

GONG et al. (2008), estudando o impacto da ozonização na fração hidrofóbica, hidrofílica e transfílica da matéria orgânica, medida como SUVA, encontraram que, efetivamente após a ozonização, houve uma remoção de 57% da fração hidrofóbica e um incremento de 58% da fração hidrofílica, porém, após 30 minutos de reação, o nível de compostos hidrofílicos formados começou a se reduzir, indicando que existe uma faixa ótima de aplicação de ozônio na qual se transforma a estrutura molecular dos aromáticos hidrofóbicos para formar hidrofílicos intermediários.

No entanto, observou-se uma pequena diferença no valor da SUVA entre a aplicação de ozônio e de ozônio/UV, $1,61\pm 0,02$ para $1,54\pm 0,03$, respectivamente, indicando, conforme sugerido por GONG et al. (2008) que a combinação com UV poderia resultar em maior remoção de todas as frações orgânicas pelo fato de reagir simultaneamente com todas. Além disso, os mesmos autores salientam que, após a oxidação, as concentrações da maioria das substâncias hidrofóbicas diminuem, enquanto que as das substâncias hidrofílicas dependem do tipo de oxidante e do processo de oxidação empregado.

5.3.3 Efeito em AOX, cloreto, cor, lignina solúvel em ácido e fenóis totais.

O conteúdo de AOX que é formado durante o branqueamento da polpa celulósica depende, principalmente, da quantidade de lignina na polpa e da concentração de cloro aplicado (ALI e SREEKRISHAN, 2001). É conhecido que no branqueamento de polpa celulósica proveniente de madeira dura, como no caso do *Eucalipto*, a formação de AOX é menor em comparação com a quantidade formada no branqueamento da polpa de madeira macia. A maioria dos compostos organoclorados presentes nos efluentes de branqueamento da polpa celulósica são cloroligninas de alta massa molar (>1000 g/mol).

Indústria 1.

Ozônio- AOX, cloreto e fenóis totais.

Observa-se na Figura 5.27 que quanto maior a massa aplicada de ozônio, maior a massa removida de AOX e, portanto, maior eficiência de remoção, atingindo valores máximos de $47\pm 10\%$, o que representa uma eficiência do tratamento integrado de $70\pm 6\%$. MOUNTEER et al. (2005), tratando com ozônio o efluente de uma indústria de celulose kraft, como pré-tratamento antes do biológico, reportam que o grau de cloração medido como AOX/COT permaneceu inalterado, o que significou que os compostos organoclorados foram efetivamente modificados, sendo solubilizados na mesma proporção que o carbono orgânico total. Observaram também que houve um incremento na fração de compostos de baixa massa molar.

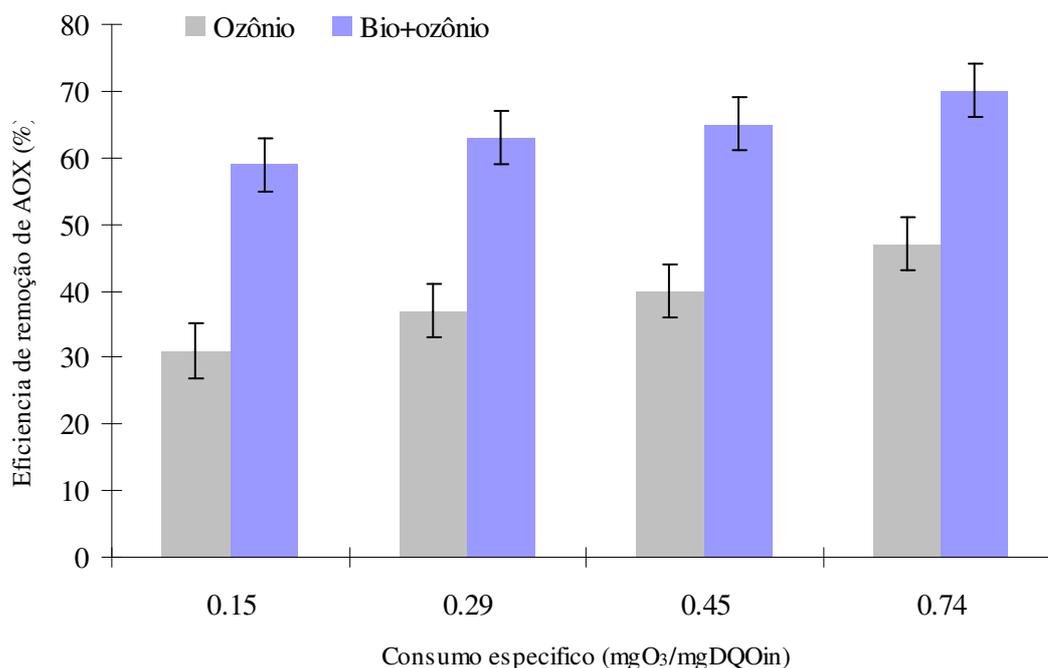


Figura 5.27. Eficiência média de remoção de AOX pelo tratamento ozônio e BIO+ozônio-I, nos diferentes consumos específicos.

Esse comportamento foi verificado com os valores obtidos na remoção de fenóis totais e a porcentagem de descloração reductiva, como mostrado na Tabela 5.17.

Tabela 5.17 – Eficiência média de remoção de fenóis totais e porcentagem de descloração no tratamento com Ozônio –I.

mgO ₃ /mgDQOin	Descloração (%)	Eficiência de remoção de Fenóis totais (%)	
		Ozônio	BIO+ozônio
0,15	6±11	7±2	28±5
0,29	-7±10	18±10	35±8
0,45	-6±8	27±12	42±10
0,74	-10±5	29±9	44±7

(Valores negativos da descloração indicam que houve aumenta na concentração de cloreto).

Observa-se, como relatado por ZHOU e SMITH (1997) e RUAS (2007), que a aplicação de ozônio favorece a transformação da fração de organoclorados de altas massas molares. Vale destacar que, na remoção de AOX, no tratamento integrado, o ozônio foi responsável por 67% da remoção total. Todavia, faz-se necessário estudar os subprodutos da transformação dos AOX, que provavelmente são clorados de baixa massa molar e estariam

contribuindo com efeitos na mutagenicidade e bioacumulação, como sugerido por SAVANT et al. (2006) e ALI e SREEKRISHNAN (2001).

Ozônio- Cor e lignina solúvel em ácido

Neste experimento, assim como em outros relatos, a remoção da cor mostrou-se uma função do consumo de ozônio, atingido o valor máximo de $48 \pm 10\%$, (Figura 5.28). Resultados similares foram relatados por vários estudos, que comprovam a efetividade da ozonização em reduzir cor (MEDEIROS et al. 2008; ASSALIN et al. 2007; BIJAN e MOHSENI, 2005; ALVAREZ et al. 2001). Considera-se que esses resultados sejam produtos de quebra de ligações duplas conjugadas dos compostos da lignina e seus derivados de alta massa molar.

Como já discutido na seção 5.2.4, neste estudo, observou-se uma pequena remoção da cor no reator RAHLF e, como consequência disso, atingiu-se no tratamento integrado (BIO+ozônio) uma eficiência global de $60 \pm 9\%$, indicando que o ozônio foi responsável por 80% do valor total. Verifica-se esse comportamento com os valores obtidos de remoção de lignina solúvel em ácido, como observado na Tabela 5.18.

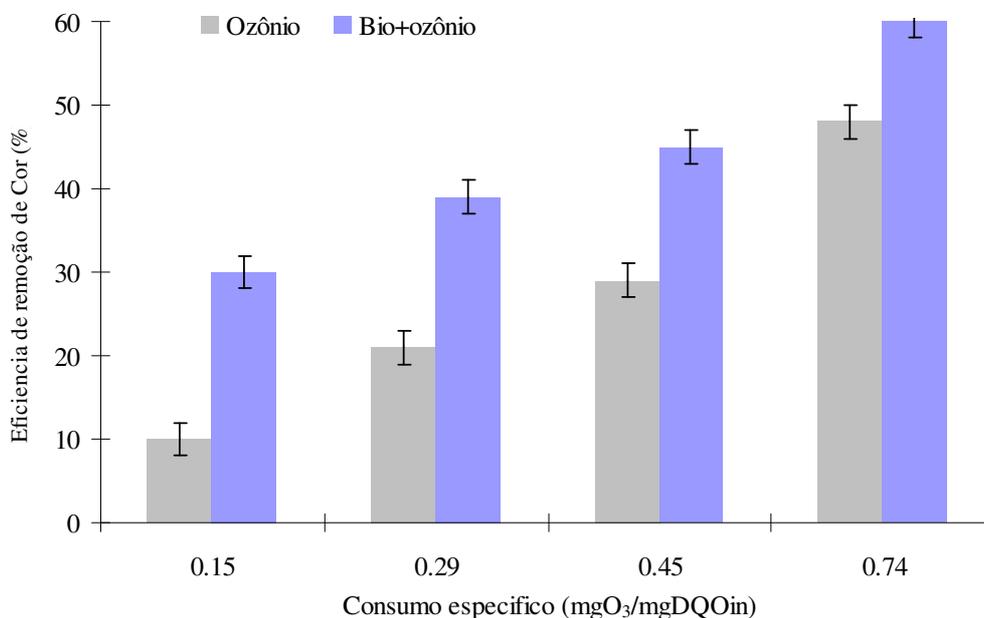


Figura 5.28. Eficiência média de remoção da Cor por ozônio e BIO+ozônio, nos diferentes consumos específicos.

Tabela 5.18 – Eficiência média de remoção de lignina solúvel em ácido aplicando ozônio no tratamento BIO+POA-I.

mgO ₃ /mgDQO _{in}	Eficiências de remoção de LSA (%) *	
	Ozônio	BIO+ozônio
0,15	14±9	24±6
0,29	21±8	30±8
0,45	21±5	36±7
0,74	26±9	37±8

* média ± desvio padrão.

A redução da LSA também se apresenta como função do consumo de ozônio, porém observa-se que tende a apresentar uma estabilidade na quantidade removida após o consumo de 0,29 mgO₃/mgDQO_{in}. Esta observação indicaria, como no caso dos AOX, que pode existir uma dosagem de ozônio, por meio da qual realmente se consegue transformar os compostos não biodegradáveis, minimizando a aplicação de oxidante, o que resultaria em otimização do desempenho do tratamento. A ozonização foi responsável por 72% da remoção da lignina solúvel em ácido, no tratamento integrado.

Como já discutido, a determinação da lignina solúvel em ácido não é atualmente utilizada na análise da qualidade da água e do desempenho dos tratamentos, porém ao relacionar os resultados com parâmetros clássicos como no caso da cor, observaram-se tendências similares para esses dois parâmetros. No entanto, outros estudos devem ser realizados para se verificar sua adequação.

Ozônio/UV

O efeito da combinação de ozônio e radiação UV para este efluente não apresentou diferenças consideráveis quando comparado com a aplicação apenas de ozônio. Isto indica mais uma vez que o efeito da UV foi minimizado pela presença notável de grupos cromóforos que absorvem a luz UV. Em razão disso, a combinação de radiação UV com a ozonização apenas seria vantajosa se a água residuária do branqueamento fosse diluída com outras correntes com baixa coloração. Nesse caso, porém, haveria um aumento no volume de efluentes e seriam tratados pela oxidação avançada, prejudicando a viabilidade econômica do processo.

Verificou-se que houve remoção de AOX, fenóis totais, cor e lignina, como observado na Figura 5.29. Houve 13±5% de descloração. Porém é evidente, de acordo com a Figura

5.30, que apenas o efeito do ozônio atua como o agente oxidante de importância, observando-se que em valores médios, o tratamento combinado, ozônio/UV, foi até mesmo menos eficiente do que o tratamento apenas com ozônio.

Essa pequena redução na eficiência de remoção em todos os parâmetros analisados com ozônio/UV decorre da competição dos subprodutos da reação dos dois agentes oxidantes com o material dissolvido na solução aquosa.

É importante a realização de outros estudos que permitam avaliar as propriedades químicas dos subprodutos dessa reação, assim como estabelecer faixas de concentração de grupos cromóforos nas quais seja efetiva a aplicação da combinação ozônio/UV.

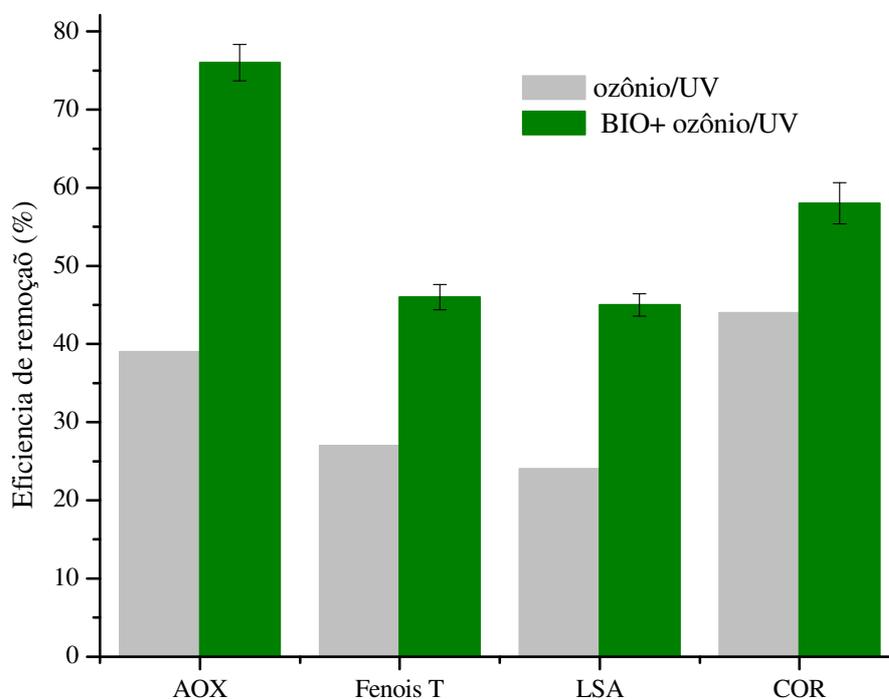


Figura 5.29. Eficiência média de remoção de AOX, fenóis totais, cor e LSA aplicando ozônio/UV no consumo específico de $0,74\text{mgO}_3/\text{mgDQO}_{\text{in}}$.

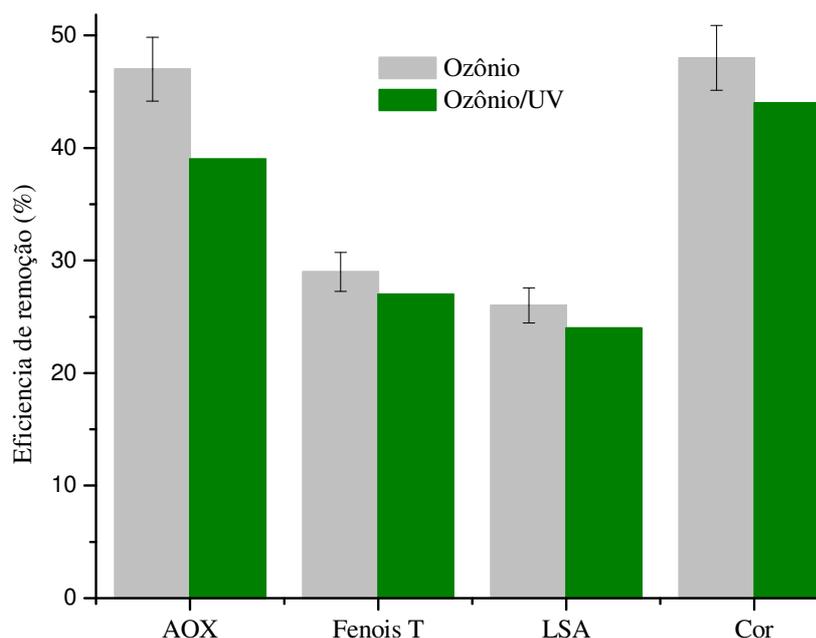


Figura 5.30. Comparação das eficiências médias de remoção de AOX, fenóis totais, LSA e a cor aplicando ozônio e ozônio/UV no consumo específico de $0,74\text{mgO}_3/\text{mgDQO}_{\text{in}}$.

Indústria 2.

Ozônio- Ozônio/UV

Com base nos resultados da Tabela 5.19, pode-se afirmar que, após a aplicação do ozônio e do ozônio/UV, ocorreram efetivamente transformações das frações de alta massa molar dos compostos organoclorados medidos como AOX, fenóis totais e lignina solúvel em ácido. Ainda destaca-se que nos valores da eficiência integrada dos AOX as contribuições do ozônio e do ozônio/UV foram 48% e 64%, respectivamente. Observa-se, nesse caso, o efeito do ozônio/UV resultou em um pequeno aumento na remoção quando comparado com o ozônio. Isto indica que, provavelmente, as características iniciais da qualidade da água facilitaram a maior produção de radicais $\text{OH}\cdot$ pelo efeito sinérgico do ozônio com a radiação UV.

Verificou-se esse comportamento com os valores do grau de cloração medido como AOX/COD, indicando que, após a aplicação de ozônio e do ozônio/UV, houve maior transformação dos AOX em relação aos outros compostos orgânicos medidos como COD,

resultando em diminuição de 0,027 no RAHLF para 0,020 e 0,016 com ozônio e ozônio/UV, respectivamente.

Em relação aos fenóis totais observou-se o mesmo comportamento dos AOX, sendo que na eficiência do tratamento integrado, o ozônio representou 59% e o ozônio /UV 68%.

Vale destacar que, nesse caso, houve uma porcentagem de descloração medida pelo aumento da concentração de cloreto, não significativa em todos os casos (<1%), indicando que, provavelmente, as características iniciais da água influem na rota de degradação desses compostos.

Tabela 5.19 – Eficiência média de remoção de AOX, fenóis totais e lignina solúvel em ácido no tratamento BIO+POA-II.

Parâmetros	Eficiência de remoção (%)			
	Ozônio	BIO+Ozônio	Ozônio/UV	BIO+Ozônio/UV
AOX	31±8	64±6	46±5	72±4
Fenóis totais	26±2	44±6	32±1	47±5
Lignina solúvel em ácido	26±5	42±9	31±4	46±8

Embora tenha ocorrido essa produção da cor durante o tratamento biológico, foram atingidas eficiências de remoção de 75±3% e 79±3% no caso do ozônio e ozônio/UV, respectivamente, verificando o já exposto por inúmeros estudos: a efetividade do ozônio na descoloração de diversos tipos de efluentes. Além disso, também foi observada remoção da lignina residual solúvel em ácido, na qual o ozônio apresentou 62% da eficiência integrada e o ozônio/UV, 67%.

Contudo, se faz necessário estudar os subprodutos da oxidação dos AOX e da lignina para se determinar a natureza das frações orgânicas formadas e seu impacto na biodegradabilidade, toxicidade e mutagenicidade do efluente tratado.

5.3.4 Efeito sobre as toxicidades aguda e crônica.

O balanço entre a eficiência de remoção dos contaminantes e os efeitos toxicológicos dos efluentes tratados aparece como um fator de importância na análise integral da efetividade dos processos aplicados. Isto é de especial interesse no caso da aplicação de POA e, em particular, da aplicação do ozônio e ozônio/UV, uma vez que vários estudos já relatados na literatura alertam sobre a formação de subprodutos mais tóxicos que os compostos originais (ALVARES et al. 2001; FERNANDEZ-ALBA et al. 2002; JAMROZ et al. 2003).

Indústria 1.

Foi estudado para o efluente da Indústria 1, o efeito tóxico agudo para *Daphnia similis* após aplicação de 0,15 e 0,74 mgO₃/mgDQO_{in} e no caso do ozônio/UV apenas para 0,74 mgO₃/mgDQO_{in}.

Os resultados indicaram que não houve efeito tóxico agudo após aplicação dos oxidantes nas condições experimentais descritas. Portanto, pode-se afirmar que a toxicidade que já tinha sido removida no RAHLF, não reaparece após a oxidação, o que significa que os subprodutos das reações radicalares não exercem efeito tóxico agudo.

É possível afirmar também que os residuais dos compostos organoclorados, lignina e seus derivados não estão provocando toxicidade aguda. Observações similares relacionadas ao papel do ozônio na redução do efeito tóxico agudo têm sido reportadas na literatura por ALATON-ARSLAN e CAGLAYAN (2006)

Porém, SPRINGER (2000) ressalta que a ausência de efeito tóxico agudo é considerada um indicador pouco efetivo na previsão de efeitos sutis aos organismos. Em razão disso, recomenda que sejam realizados estudos paralelos de toxicidade crônica. ASSALIN et al. (2007) reportam que, embora a aplicação do ozônio ao efluente do estágio alcalino de uma indústria de fabricação de polpa kraft tenha reduzido 80% da cor, subprodutos mais tóxicos que os compostos originais foram formados. Tal resultado foi avaliado por meio de ensaios de toxicidade crônica para *Pseudokirchneriella subcapitata*. Assim, é importante realizar estudos paralelos, de toxicidade crônica e aguda, após os tratamentos aplicados, como efetuados neste trabalho para a Indústria 2 pelas razões expostas no planejamento experimental.

Indústria 2.

Os resultados mostram que, após a aplicação de ozônio e ozônio/UV, não houve incremento dos efeitos tóxicos agudos, indicando que os subprodutos formados ou o residual dos compostos recalcitrantes que não foram transformados, não estão exercendo mudanças significativas em relação à mortalidade da *Daphnia similis*, organismo–teste escolhido neste estudo (Tabela 5.20).

Na Figura 5.31 observam-se esses resultados expressos em unidades toxicológicas agudas, resultando em uma eficiência de remoção integrada de 91%, tanto pelo uso de ozônio, como ozônio/UV. Em adição, mostram-se os valores mínimos e máximos para o nível de confiança de 95%. Resultados semelhantes foram observados para a Indústria 1.

Tabela 5.20 - Valores do CE_{50} para efeito tóxico agudo e do ICp_{25} para o efeito tóxico crônico no BIO+POA –II.

Tratamento	Coleta 1		Coleta 2
	CE_{50} (%)	CE_{50} (%)	ICp_{25} (%)
Afluente RAHLF	5,47 (5,36 – 5,59) *	7,42 (7,24 – 7,62)	5,52 Não disponível
Efluente RAHLF	59,95 (52,71 – 68,20)	67,6 (61 – 74)	27,08 (15,45 – 30,59)
Efluente Ozônio	65,98 (60,12-72,41)	79,58 (76,47-82,84)	18,31 (17,19-18,68)
Efluente Ozônio/UV	64,04 (57,61-71,20)	77,97 (73,97-82,39)	13,79 (13,22-14,61)

* níveis de confiança para 95% (mínimo – máximo).

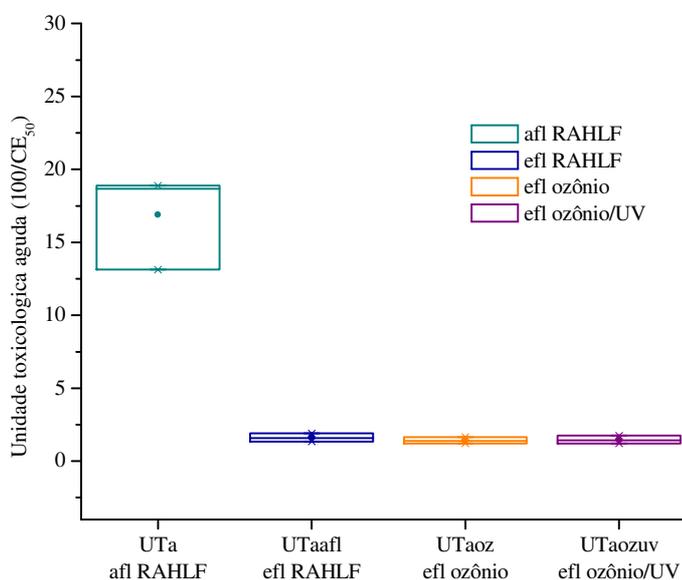


Figura 5.31. Valor da unidade toxicológica aguda e níveis de confiança (os valores correspondem ao máximo e mínimo para 95% e o CE_{50}) no BIO+POA-II.

Por outro lado, de acordo com os resultados dos efeitos tóxicos crônicos, medidos como ICp_{25} (concentração na qual se inibe 25% da reprodução), observou-se que, após aplicação de ozônio e de ozônio/UV, a toxicidade crônica aumenta significativamente, resultando um incremento de 48% e 96,5% no caso do ozônio e do ozônio/UV, respectivamente. Resultados semelhantes de aumento na toxicidade crônica utilizando *Pseudokirchneriella subcapitata* após ozonização de efluentes kraft foram relatados por ASSALIN et al. (2007).

Esse resultado confirma o exposto pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) como citado por SPRINGER (2000), que apenas a toxicidade aguda não

representa um indicador seguro para o estudo toxicológico dos efluentes da indústria de papel e celulose.

Ressalta-se ainda que a combinação de ozônio/UV resultou na produção de subprodutos com maiores efeitos tóxicos crônicos, como observado na Tabela 5.20 e na Figura 5.32. Provavelmente devido à maior transformação que houve da fração de alta massa molar, dos compostos recalcitrantes. Porém, não é possível concluir qual composto ou grupos de compostos estão provocando essas respostas.

Esse mesmo comportamento foi observado por RUBILAR et al. (2008) e PEREIRA et al. (2009), que verificam que o aumento da toxicidade do efluente de branqueamento kraft tratado com o fungo *Rhizopus oryzae* foi consequência da transformação dos compostos de alta massa molar (usualmente menos tóxicos) em compostos de baixa massa molar, com alta toxicidade. Destacam que alguns dos intermediários produzidos durante a biotransformação de compostos fenólicos clorados são mais tóxicos do que os compostos originais.

No entanto, vale salientar a necessidade de realizar estudos aplicando ozônio e ozônio/UV em outras faixas de consumo específico avaliando a influência de características da água como o pH, e a distribuição da massa molar. Na literatura não foram encontrados estudos semelhantes de avaliação da toxicidade crônica em efluentes biotratados após oxidação com ozônio. Isso evidencia a necessidade de programar, paralelamente aos estudos de toxicidade aguda, a análise da toxicidade crônica, e assim complementar a avaliação do destino final dos compostos degradados.

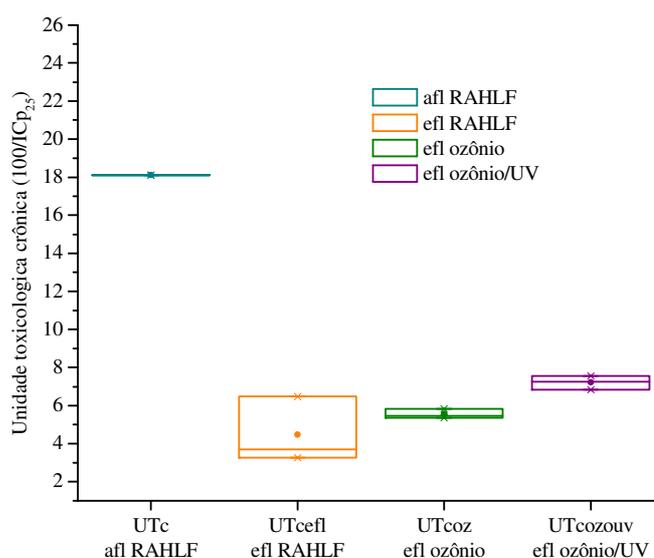


Figura 5.32. Valor da unidade toxicológica crônica e níveis de confiança (os valores correspondem ao máximo e mínimo para 95% e o IC_{p25}) no BIO+POA-II.

5.3.5 Efeito na citotoxicidade, mutagenicidade e genotoxicidade

A exemplo da avaliação realizada para os efluentes do RAHLF no caso dos efluentes dos processos oxidativos, este estudo foi realizado para a Indústria 2.

Na Tabela 5.21 observam-se as frequências médias calculadas para o índice mitótico, aberrações cromossômicas e micronúcleos, no controle positivo, negativo, pelos efluentes de branqueamento, sem tratar e após o tratamento BIO e BIO+POA.

Observa-se que após ozonização do efluente biotratado, não houve, em comparação com o controle negativo, diferença estaticamente significativa para nenhum dos efeitos estudados. Percebe-se, ainda, que no caso da atividade genotóxica e mutagênica ocorreram reduções da frequência, indicando que os subprodutos da ozonização e os compostos recalcitrantes residuais que não foram transformados, não apresentaram efeitos genotóxicos, citotóxicos e mutagênicos significativos.

No caso da aplicação de ozônio/UV, embora não tenha sido observado efeito mutagênico estatisticamente significativo, observam-se efeitos genotóxicos e citotóxicos quando comparados com o controle negativo. Tal fato significa que os subprodutos da reação radicalar, quando adicionada a radiação UV, exercem distúrbios genéticos e de crescimento nas células de plantas superiores como no caso do *Allium cepa L.* Porém, os compostos ou grupo de compostos que estariam provocando essas respostas ainda são desconhecidos.

Acredita-se que esses resultados estejam relacionados com a geração de maior quantidade de compostos orgânicos de baixa massa molar, e conseqüentemente com o aumento da biodegradabilidade, como confirmado pelo incremento da razão DBO₅/DQO em 50±13% do efluente após ozônio/UV, em relação ao efluente do RAHLF.

HOUK (1992), em ampla revisão em relação à genotoxicidade de vários tipos de efluentes industriais, ressalta que as substâncias responsáveis pela atividade genotóxica, dos efluentes de papel e celulose, são essencialmente a fração de baixa massa molar dos compostos organoclorados. A mesma autora salienta que, os efluentes de plantas kraft são significativamente mais genotóxicos que as que utilizam o processo Sulfito na polpação. Além disso, estabelece que os efluentes gerados pela polpação da madeira de fibra longa (madeira suave) são, no geral, mais genotóxicos que os gerados na polpação da madeira de fibra curta (madeira dura).

Embora sejam organismos teste e respostas diferentes, comparando-se esses resultados com as respostas da toxicidade crônica, existe uma semelhança, em relação ao aumento dos

efeitos sutis dos subprodutos formados, nos organismos expostos após aplicação do ozônio/UV.

Ressalta-se que o ensaio utilizando células da região meristemática da raiz do *Allium cepa* L, mostrou ser uma ferramenta útil na avaliação do desempenho de tratamentos de efluentes industriais e ofereceu respostas interessantes, cujo estudo deve merecer maior interesse. Foi evidenciada a necessidade de se determinar os tipos de subprodutos gerados que provocam essas alterações e se avaliar o risco com outros organismos teste para validar o método estudado.

Tabela 5.21.- Comparação das frequências de índice mitótico, Aberrações cromossômicas e Micronúcleos em células meristemáticas de *A. cepa*, após exposições nos tratamentos BIO+POA-II.

Tratamento	Número de Células analisadas	Índice mitótico (Citotoxicidade)	Aberrações cromossômicas (Genotoxicidade)	Micronúcleos – quebras (Mutagenicidade)
Controle negativo	5000	25,44±2,76	Efeito não observado	Efeito não observado
Controle positivo	5000	28,47±4,61	1,20±0,71 ^a	1,61±1,18 ^a
Afluente RAHLF	5000	6,04±1,61 ^a	0,99±0,62 ^a	0,73±0,97 ^a
Efluente RAHLF	5000	23,69±1,98	0,49±0,44 ^a	0,16±0,21
Efluente ozônio	5000	25,32±1,78	0,18±0,26	0,12±0,38
Efluente ozônio/UV	5000	37,18±8,20 ^a	0,42±0,23 ^a	0,22±0,32

média±desvio padrão.

^a diferença significativa em relação ao controle negativo para $p < 0.05$, de acordo com o teste de Kruskal wallis.

5.3.6 Efeito na biodegradabilidade aeróbia.

O propósito dessa avaliação, além de verificar a biodegradabilidade, foi analisar o efeito que teria um pós-tratamento aeróbio em cada um dos efluentes. As vantagens da combinação anaeróbio/aeróbio e ozônio/aeróbio estão bem documentadas e relatadas na literatura por autores como (RINTALA e PUHAKKA, 1994; SPRINGER, 2000; MOUNTEER et al. 2005; BIJAN e MOHSENI, 2005; RUAS, 2007). Esses ensaios foram realizados apenas para a Indústria 2.

Durante o tempo de observação de 28 dias, o conteúdo de COD foi medido periodicamente, em paralelo, no controle e em cada um dos efluentes estudados. Os valores apresentados nas Tabelas 5.22, 5.23 e 5.24 correspondem ao valor da média aritmética calculada a partir de três dados experimentais. O valor do pH foi mantido ao longo do

experimento entre 6,5 e 8,0, corrigido quando necessário, com solução de ácido sulfúrico 0,5 mol/L ou de NaOH 1 mol/L.

Tabela 5.22. Porcentagem de degradação Zahn-Wellens para o efluente do RAHFL-II.

Tempo de observação (dias)	Controle COd (mg/L)	Efluente do RAHFL		
		COd _b (mg/L)	COd _n (mg/L)	% degradação
0	Não medido*	Não medido*	Não medido*	0
0, 125	11	127	116	0
1	13	97	85	27
6	15	95	80	31
9	15	88	73	37
14	21	86	65	44
21	56	87	31	73
27	68	99	31	73
28	67	98	31	73

COd: carbono orgânico dissolvido no controle, COd_b: carbono orgânico dissolvido bruto, COd_n: carbono orgânico dissolvido líquido (COd_b – COd no controle). * De acordo com o método Zahn-Wellens, os valores iniciais não precisam ser determinados.

Tabela 5.23. Porcentagem de degradação Zahn-Wellens para o efluente do ozônio-II.

Tempo de observação (dias)	Controle COd (mg/L)	Efluente do ozônio		
		COd _b (mg/L)	COd _n (mg/L)	% degradação
0	Não medido*	Não medido*	Não medido*	0
0, 125	11	135	124	0
1	13	84	72	42
6	15	73	58	53
9	15	72	57	54
14	21	77	56	55
21	56	83	27	79
27	68	88	20	84
28	67	83	16	87

COd: carbono orgânico dissolvido no controle, COd_b: carbono orgânico dissolvido bruto, COd_n: carbono orgânico dissolvido líquido (COd_b – COd no controle). * De acordo com o método Zahn-Wellens, os valores iniciais não precisam ser determinados.

Tabela 5.24. Porcentagem de degradação Zahn-Wellens para o efluente do ozônio/UV-II.

Tempo de observação (dias)	Controle COd (mg/L)	Efluente do ozônio/UV.		
		COd _b (mg/L)	COd _n (mg/L)	% degradação
0	Não medido*	Não medido*	Não medido*	0
0, 125	11	125	113	0
1	13	86	73	35
6	15	71	56	50
9	15	70	55	52
14	21	67	46	60
21	56	72	16	86
27	68	74	6	95
28	67	73	6	95

COd: carbono orgânico dissolvido no controle, COd_b: carbono orgânico dissolvido bruto, COd_n: carbono orgânico dissolvido líquido (COd_b – COd no controle). * De acordo com o método Zahn-Wellens, os valores iniciais não precisam ser determinados.

Como mostrado na Figura 5.33 e nas Tabelas 5.22 a 5.24 a remoção do COd foi gradual durante todo o período de observação para todos os casos. Conforme as recomendações da OECD (1992), esse comportamento significa que esses efluentes contêm substâncias potencialmente biodegradáveis, não persistentes e não tóxicas para a biomassa aeróbia. O grau de mineralização observado foi de 73% no efluente do RAHLF, 87% no efluente após aplicação do ozônio e 95% no efluente após aplicação do ozônio/UV.

De acordo com esses resultados, é válido afirmar que um pós-tratamento aeróbio seria adequado para complementar a degradação dos compostos recalcitrantes. Em outras palavras, que a sequência de tratamento BIO+POA+BIO beneficiaria favoravelmente a redução de compostos orgânicos em efluentes da indústria de celulose. Autores como RIED et al. (2007), BIJAN e MOHSENI (2004) e MOBIUS e HELBLE (2004) têm observado redução da matéria orgânica, em termos de DQO, em pós-tratamento de efluentes ozonizados utilizando biofiltros aerados e reatores em regime de batelada, simulando sistema de lodos ativados.

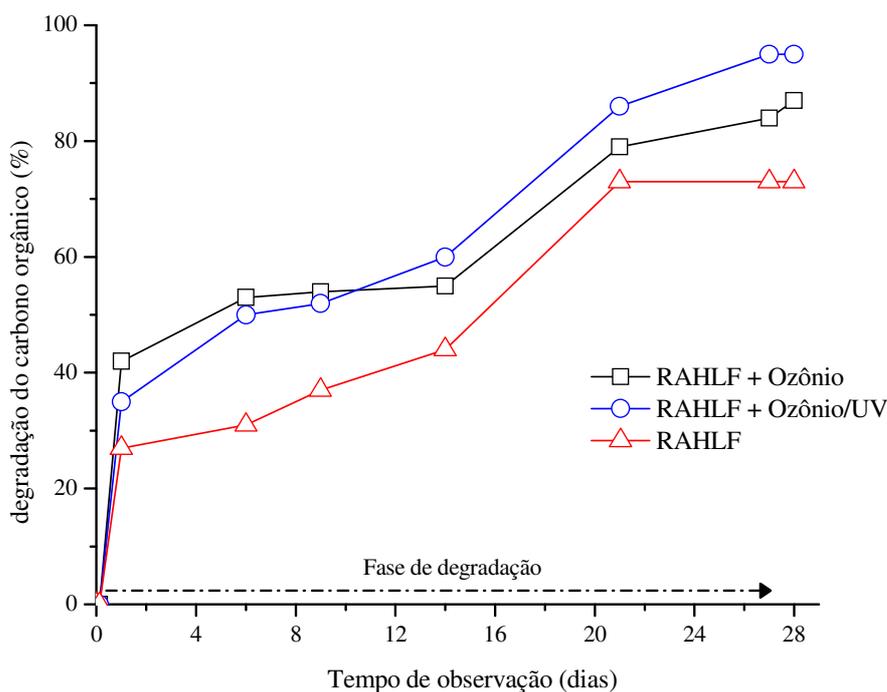


Figura 5.33. Curvas de degradação do carbono orgânico pelo método de Zahn – Wellens.

Na literatura não foram encontrados resultados experimentais similares, nos quais se verifica o aumento da biodegradabilidade aeróbia pelo método de Zahn-Wellens, em efluentes oriundos da fabricação de polpa celulósica, tratados por processos anaeróbios integrados com oxidação avançada. Autores como MEDEIROS et al. (2008), BIJAN e MOHSENI (2004) e RUAS et al. (2007) verificaram que, após a ozonização desses efluentes, apresentam-se uma transformação dos compostos de altas massas molar em compostos de baixas massas molares. Esses resultados foram confirmados também, com os valores da razão de biodegradabilidade (DBO_5/DQO), e para todos os casos foi observado aumento na DBO_5 , com concomitante redução no valor da DQO .

Esse comportamento também foi observado neste trabalho. A razão de biodegradabilidade do efluente do reator RAHLF ozonizado teve um acréscimo de 0,18 para 0,2, o que significa um incremento de 17%. Esse incremento derivou-se do aumento de 5% na DBO_5 , com concomitante redução na DQO de 9%. Já no caso da aplicação do ozônio/UV, obteve-se um aumento na razão DBO_5/DQO de $0,24 \pm 0,05$ para $0,37 \pm 0,10$ o que significa um incremento da biodegradabilidade de $50 \pm 13\%$. Esse incremento foi resultado de um aumento de $24 \pm 9\%$ na DBO_5 , e uma redução na DQO de $16 \pm 5\%$.

Com base nesses resultados, a aplicação de ozônio/UV no efluente do reator RAHFL apresentou os resultados mais favoráveis em termos do aumento na razão de biodegradabilidade, fato comprovado no ensaio de Zahn-Wellens.

Apesar desses aumentos na biodegradabilidade aeróbia, pelo critério da razão DBO/DQO essas águas residuárias permaneceram essencialmente pouco biodegradáveis. Essa situação indica que para a análise da biodegradabilidade apenas o critério da razão DBO/DQO não seria suficiente.

Embora a diferença no grau de mineralização entre o efluente ozonizado e o efluente após ozônio/UV seja apenas de 8%, é evidente que a combinação com radiação UV ajuda na transformação da fração de alta massa molar em baixa massa molar e, portanto, mais fácil de hidrolisar. Autores como GONG et al. (2008) estudaram o efeito da aplicação de ozônio e de ozônio/UV em efluentes secundários de diferentes estações de tratamento de esgoto, no comportamento do COD e UV₂₅₄. Observaram que houve uma redução, nos primeiros 30 min, de 78% na UV₂₅₄ e 90% no COD, quando combinado o ozônio com a radiação UV. Concluíram que o tratamento com O₃/UV mostrou ser mais efetivo que a aplicação apenas do ozônio, pois este reage em sequência com os aromáticos hidrofóbicos, transfilicos e hidrofílicos, enquanto que o ozônio/UV reage simultaneamente com esses compostos e, portanto, tem maior capacidade de transformar a matéria orgânica dissolvida (MOD). BELTRAN et al. (1997) observaram resultados similares aplicando O₃/UV em águas residuárias de destilaria, concluindo que a aplicação apenas da radiação UV não tem efeito significativo na redução da DQO e do COT, portanto os resultados favoráveis que obteve quando a radiação foi combinada com o ozônio, são produto da ação dos radicais hidroxila produzidos pelo efeito de sinergismo entre esses dois oxidantes.

Todavia, é importante dizer que ainda não se tem um consenso geral sobre os efeitos da aplicação do O₃/UV, uma vez que os estudos relatados na literatura, na maioria dos casos, foram feitos para substâncias únicas sob condições controladas. Ao contrário do encontrado neste trabalho os relatos encontrados indicam que melhores eficiências de redução da matéria orgânica foram obtidas com aplicação somente de ozônio quando comparadas com uso de O₃/UV.

Na Figura 5.33 também pode ser observado que o inóculo utilizado, como foi coletado no reator de lodos ativados da mesma indústria fornecedora do efluente e mantido aerado, em meio mineral, durante 10 dias antes do início dos experimentos, era um inóculo provavelmente já adaptado. Em razão disso, não houve fase de adaptação e, portanto,

verificou-se que a fase de degradação começou a partir do primeiro dia, com aumento gradual, até atingir os patamares. O patamar, no caso do efluente do reator RAHLF, foi atingido com apenas 21 dias de observação ou menos.

O acompanhamento nos instantes iniciais, as primeiras $3h \pm 30$ min (0,125 dias) do ensaio, mostra que a diferença entre o valor do COd no branco e o COd das amostras manteve-se quase inalterado (116, 124 e 113 mg/L) conclui-se então que não houve adsorção físico-química no lodo que pudesse interferir nos valores atingidos do grau de mineralização. Portanto, esse fato prova que as substâncias presentes nos efluentes tratados realmente estavam sendo biodegradadas.

Salienta-se que o tratamento de efluentes de branqueamento de polpa celulósica utilizando a sequência anaeróbio (biomassa imobilizada)-aeróbio, conforme resultados obtidos poderia ser outra opção para degradar os compostos orgânicos de difícil biotratabilidade. A sequência anaeróbio-aeróbio apresenta importantes vantagens em relação ao tratamento apenas aeróbio, entre elas: redução na produção de lodos, eficiência energética e ainda possibilidade de utilizar o biogás do estágio anaeróbio como fonte alternativa de energia em outras etapas da produção.

Autores como LATORRE et al. (2007) ressaltam que, para remover a matéria orgânica biodegradável e não-biodegradável presente nos efluentes da indústria de papel e celulose, até atingir limites que não provoquem riscos ambientais, se faz necessária a combinação de tratamentos. Houve produção de novos grupos cromóforos após o ensaio de Zahn-Wellens em todos os efluentes estudados, verificado com a observação qualitativa no aumento da cor. Tal fato foi também observado por (MILESTONE et al. 2004).

5.4 Considerações finais do desempenho do tratamento BIO+POA.

A integração de processos normalmente tem por objetivo aproveitar-se das melhores características de cada um dos tratamentos empregados. Também se emprega a combinação de tratamentos quando um deles, por si só, não é capaz de prover a qualidade requerida. Neste projeto a combinação dos processos foi buscada com ambos objetivos em mente, além de buscar-se aumentar a biodegradabilidade, com o tratamento oxidativo, para a eventual aplicação de um tratamento aeróbio final. No entanto, os resultados mostraram grande variabilidade em torno dos valores médios, e apenas com uso de análise estatística se podem apresentar conclusões seguras.

Embora a integração de processos biológicos e tratamentos avançados usualmente produza efluentes de melhor qualidade em relação à remoção de matéria orgânica, em algumas ocasiões o efluente final pode causar efeitos adversos e nocivos nos organismos conforme diversas referências bibliográficas consultadas.

SPONZA (2006) indica que apenas técnicas analíticas convencionais de avaliação da qualidade da água (DBO, DQO, COT) não oferecem informação suficiente do potencial toxicológico das substâncias presentes em misturas complexas. Em razão disso, como proposto e discutido nesta pesquisa, os testes de toxicidade devem ser incorporados na avaliação do desempenho dos tratamentos.

Foram comparados os resultados da eficiência média de remoção de compostos organoclorados e da lignina e seus derivados, entre os tratamentos biológicos e biológicos seguido de oxidação avançada. Na Indústria 1 as comparações limitaram-se aos resultados obtidos com aplicação de $0,74\text{mgO}_3/\text{mgDQO}_{\text{in}}$. Aplicou-se ANOVA aos dados das eficiências médias de remoção encontradas na Tabela 5.25. O teste foi realizado com o Software OriginPro 7.5 SR0© utilizando o método de Bonferroni para comparação das médias para um nível de significância $p < 0,05$ (Tabela 5.26).

Tabela 5.25- Eficiência média de remoção de compostos organoclorados, da lignina e seus derivados nos tratamentos aplicados nos efluentes das Indústrias 1 e 2.

Indústria 1						
Tratamentos	AOX (%)	Fenóis totais (%)	Cor (%)	LSA (%)	UV₂₅₄ (%)	UV₂₈₀ (%)
RAHLF (BIO)	39±15	20±4	23±10	18±8	13±6	17±7
O ₃	47±10	29±9	48±10	26±9	28±8	35±9
O ₃ /UV	39±11	27±1	44±3	24±2	30±2	34±2
BIO+O ₃	70±6	44±1	60±9	37±8	35±10	46±9
BIO+ O ₃ /UV	76±5	46±2	58±2	45±1	42±6	46±5
Indústria 2						
Tratamentos	AOX (%)	Fenóis totais (%)	Cor (%)	LSA (%)	UV₂₅₄ (%)	UV₂₈₀ (%)
RAHLF (BIO)	46±6	23±7	-60±18	19±7	44±10	17±9
O ₃	31±8	26±2	75±9	26±5	34±7	38±7
O ₃ /UV	46±5	32±1	79±3	31±4	41±5	43±7
BIO+O ₃	64±6	44±6	NA	42±9	67±8	51±9
BIO+ O ₃ /UV	72±4	47±5	NA	46±8	70±6	55±9

NA: não aplica em razão a produção da cor que houve no RAHLF.

Tabela 5.26 - Resultados do teste de ANOVA no tratamento BIO+POA aplicados nos efluentes das Indústrias 1 e 2.

Indústria 1		
Tratamentos comparados	P	Significância
BIO vs BIO+O ₃	0,002	+
BIO vs BIO+O ₃ /UV	0,0008	+
O ₃ vs O ₃ /UV	0,630	-
Indústria 2		
Tratamentos comparados	P	Significância
BIO vs BIO+O ₃	0,018	+
BIO vs BIO+O ₃ /UV	0,009	+
O ₃ vs O ₃ /UV	0,080	-

. Na Tabela 5.26 observa-se que a combinação do processo biológico anaeróbico com processos de oxidação avançada como ozônio e ozônio/UV para remover a matéria orgânica biodegradável e transformar a não biodegradável presente em efluentes de branqueamento de celulose, é estatisticamente significativa para níveis de significância de $p < 0,05$, se comparada com o processo biológico, o que significa que a sequência de tratamento BIO+POA resultaria vantajosa na redução da carga orgânica total.

A aplicação apenas de ozônio ou ozônio/UV ao efluente biotratado das duas Indústrias em relação à eficiência de remoção dos parâmetros, AOX, fenóis totais, cor, lignina residual, UV₂₅₄ e UV₂₈₀ não apresentou diferença estatisticamente significativa.

Ressalta-se que, embora as aplicações de ozônio e de ozônio/UV resultem em remoção de cargas orgânicas semelhantes, este estudo mostrou que os efluentes após o processo O₃/UV apresentam efeitos adversos e nocivos aos organismos aquáticos e danos na estrutura do DNA das células de plantas superiores. Os resultados dos testes de toxicidade crônica e genotoxicidade realizados confirmam o sugerido por MONARCA et al. (2000) e SPONZA (2006). Portanto, é evidente que, embora os efluentes tratados, como no caso, pareçam ser mais biodegradáveis, o que confirma que houve transformação dos compostos recalcitrantes, existem evidências que, se descartados no ambiente aquático, poderiam ser prejudiciais. Em razão desse fato, recomenda-se que os processos de oxidação avançada sejam um processo intermediário na sequência de tratamento de efluentes industriais de natureza recalcitrante.

5.5 Estudos cinéticos da aplicação de ozônio e ozônio/UV.

O avanço na aplicação dos tratamentos com o ozônio depende de um bom conhecimento da cinética de degradação dos compostos. No entanto, a composição de águas residuárias industriais é complexa, o que dificulta o levantamento de coeficientes cinéticos de aplicação geral. Em adição às complexidades das águas residuárias há ainda que se considerar as rotas de oxidação possíveis.

Considerou-se o reator POA como um sistema reagente homogêneo a volume constante. Os resultados foram analisados com o método integral utilizando-se a equação 5.1 para ordem zero, para primeira e segunda ordem.

$$(-r_a) = k * C^n \quad (5.1)$$

Na qual:

$(-r_a)$ = Velocidade de reação (massa/volume.tempo).

k = Constante específica de velocidade de reação.

C = Concentração de matéria orgânica medida como DQOd, AOX e LSA.

N = Ordem da reação.

Durante a obtenção dos dados experimentais foi suposto que a concentração aplicada de ozônio e radiação UV eram constantes, assim como o pH e temperatura: pH= 8,46 e T = 23°C (para a aplicação de ozônio) e pH= 8,47 e T = 25°C (para a aplicação de ozônio/UV).

5.5.1 Efeito nos AOX

As Figuras 5.34 e 5.35 mostram os resultados dos modelos cinéticos e os dados experimentais do decaimento dos AOX com aplicações de ozônio e ozônio/UV, respectivamente.

Como observado tanto para o ozônio como para o ozônio/UV, apenas com as equações dos modelos cinéticos, não é possível concluir qual modelo apresenta o ajuste mais adequado na decomposição dos AOX, uma vez que não se observa diferença entre eles.

No caso do ozônio, por exemplo, nenhum dos modelos apresentou coeficientes de correlação (R^2) maiores que 0.90 (critério adotado para validar o modelo). Além disso, observou-se similaridade numérica entres os valores das constantes específicas de velocidade

de reação, quando aplicado o ozônio e o ozônio/UV. Isto indica que para esse caso, a radiação UV não exerce mudanças consideráveis na degradação desses tipos de compostos.

Embora não correspondendo aos mesmos parâmetros analisados, mas sim à mesma metodologia aplicada, LAFI e AL-QODAH (2006) sugerem que a cinética de degradação de pesticidas halogenados, através de ozônio e ozônio/UV após tratamento biológico aeróbio, corresponde a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Essa conclusão foi baseada apenas nos valores dos coeficientes de correlação (R^2) iguais a 0,94 e 0,98 para ozônio e ozônio/UV, respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos por BENITEZ et al. (2002), que propuseram o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para representar o decaimento de Carbofuran tratado com ozônio/UV.

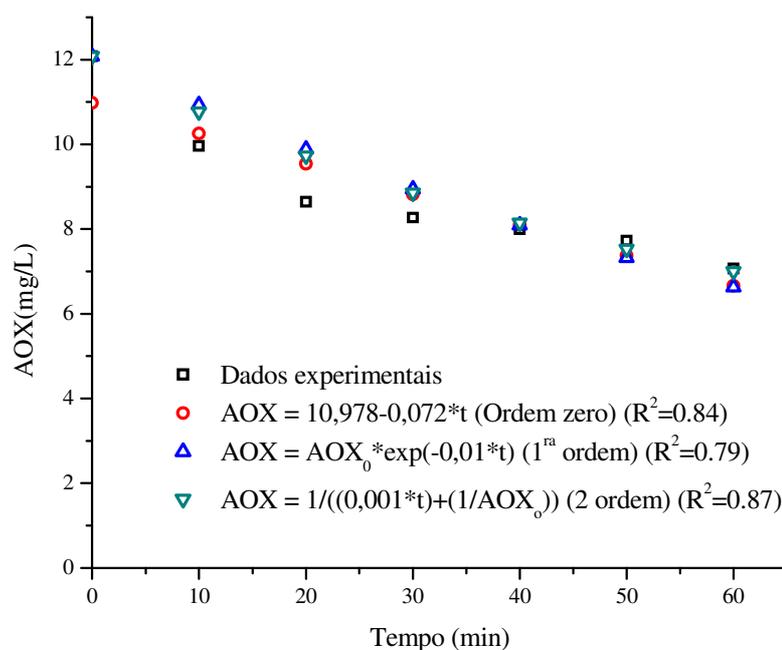


Figura 5.34. Modelos cinéticos da degradação de AOX por aplicação de ozônio.

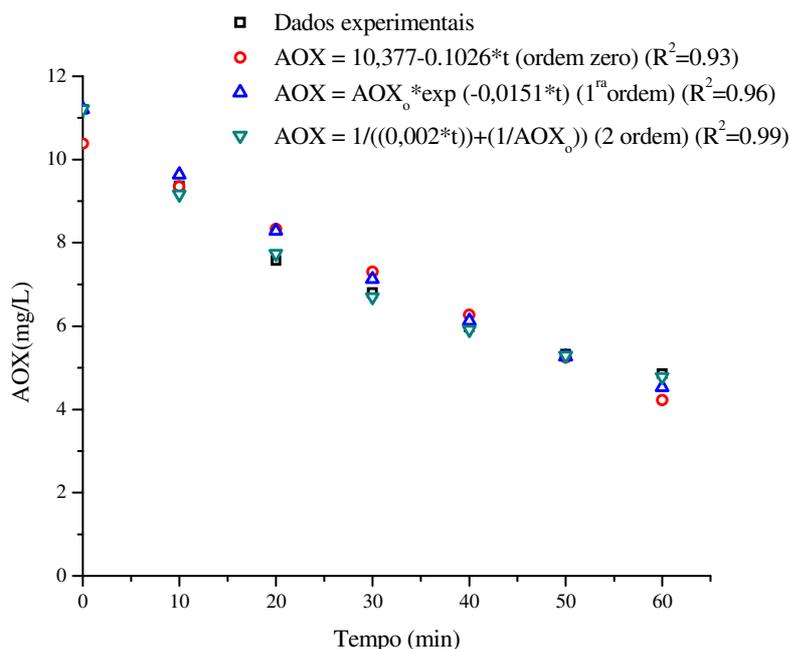
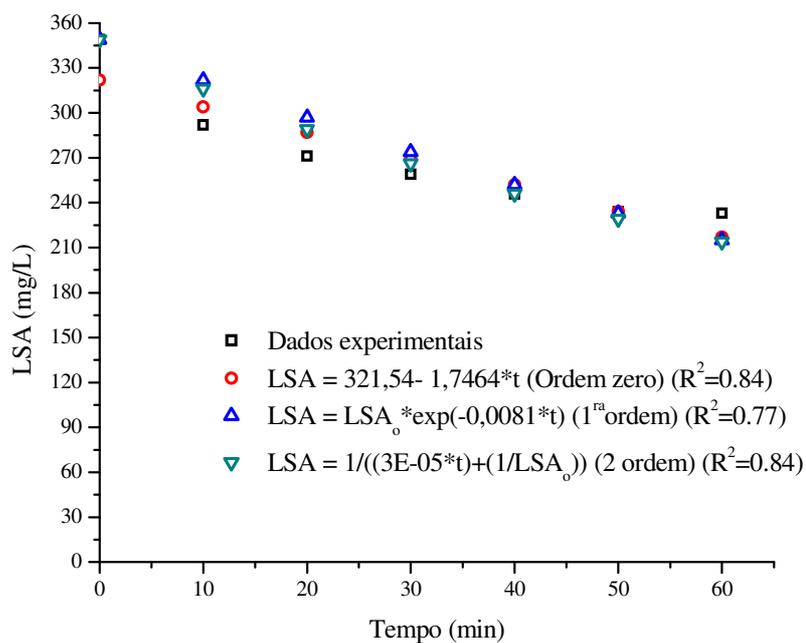


Figura 5.35. Modelos cinéticos da degradação de AOX por aplicação de ozônio/UV.

5.5.2 Efeitos na Lignina solúvel em ácido

As Figuras 5.36 e 5.37 ilustram os modelos cinéticos e os dados experimentais de remoções de lignina solúvel em ácido pela aplicação ozônio e ozônio/UV, respectivamente, observando-se comportamentos análogos ao obtido na análise da degradação dos AOX. Não é possível concluir qual modelo cinético representa o decaimento da lignina solúvel em ácido, pois a diferença, tanto no valor do coeficiente de correlação como no ajuste gráfico das equações dos modelos cinéticos, não são notáveis.

Analogamente ao observado para os AOX, houve similaridade numérica no valor da constante específica de velocidade de reação na aplicação de ozônio e de ozônio/UV, indicando, portanto, que o uso de radiação UV não provocou diferença considerável na decomposição desses compostos ao ser aplicada junto com o ozônio.



b

Figura 5.36. Modelos cinéticos da degradação de LSA aplicando ozônio.

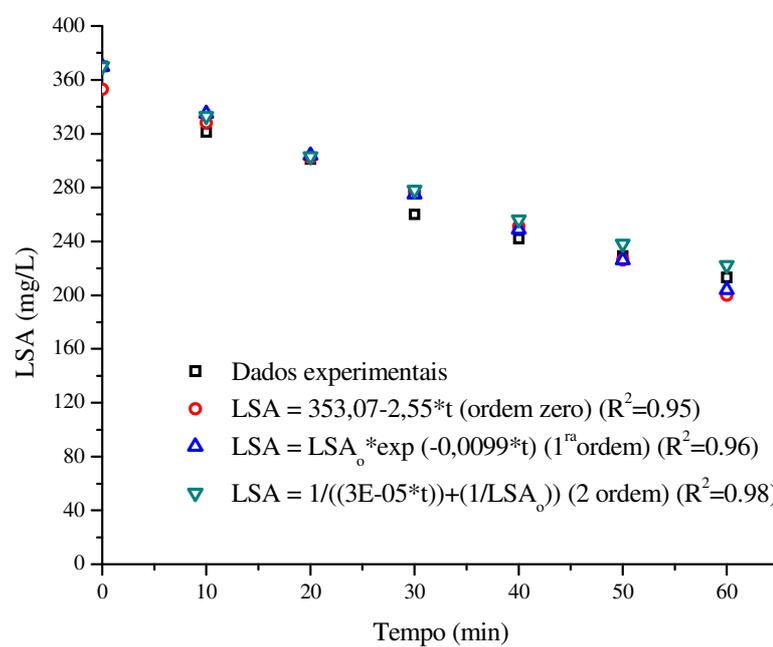


Figura 5.37. Modelos cinéticos da degradação de LSA aplicando ozônio/UV.

5.5.3 Efeito na DQO_d

As Figuras 5.38 e 5.39 ilustram os resultados dos modelos cinéticos e dados experimentais da remoção da DQOd aplicando ozônio e ozônio/UV, respectivamente.

Foram observados os mesmos comportamentos para AOX e LSA. Assim, nesse caso também não é possível concluir qual modelo cinético representa a decomposição da DQOd, uma vez que os resultados foram similares para todos os modelos. Além disso, não foram observadas diferenças entre os valores dos parâmetros cinéticos com aplicações de ozônio e de ozônio/UV.

De acordo com os resultados ficou evidente que tanto a aplicação de ozônio como a de ozônio/UV não exercem modificações consideráveis no carbono orgânico medido como DQOd, fato já comprovado e discutido nesse trabalho.

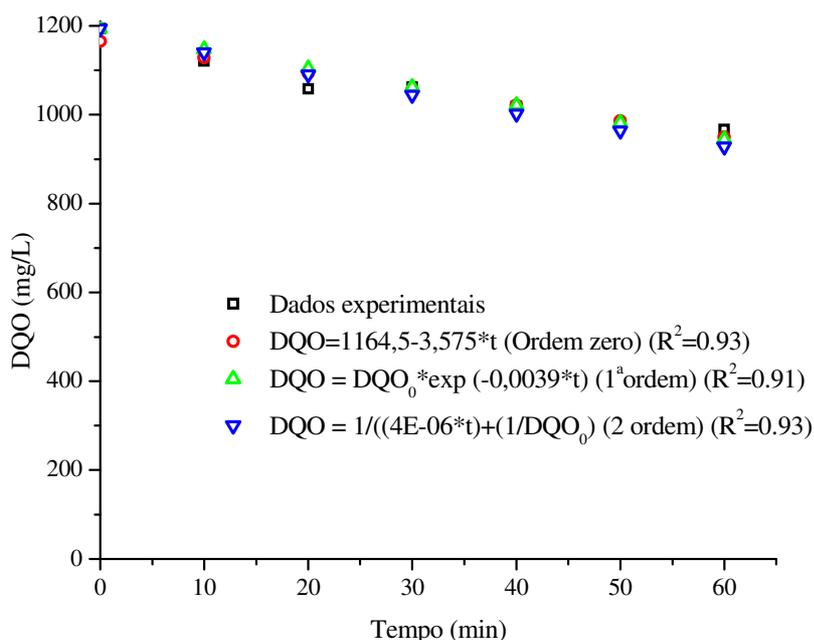


Figura 5.38. Modelos cinéticos da degradação de DQOd pela aplicação de ozônio.

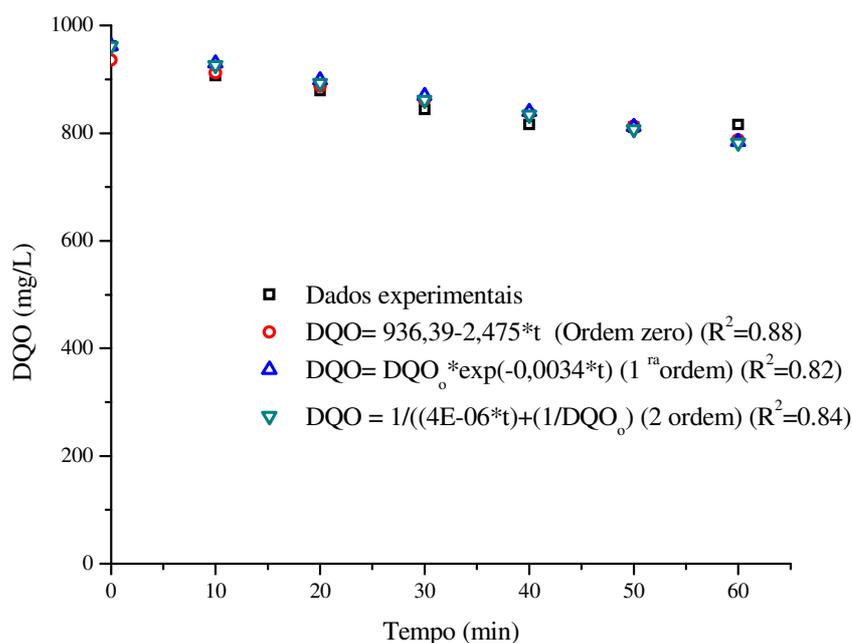


Figura 5.39. Modelos cinéticos da degradação de DQO₀ pela aplicação de ozônio/UV.

Existem na literatura vários estudos de cinética utilizando ozônio e outros oxidantes, porém a maioria deles estudou o decaimento de compostos específicos, por exemplo, fenol, clorofenol, pentaclorofenol entre outros, e não misturas complexas ou efluentes industriais.

HOIGNE e BADER (1983) estabeleceram, após realizar vários estudos cinéticos principalmente com compostos orgânicos halogenados, que a aplicação de ozônio sob condições ácidas (predomínio de ozônio molecular) pode ser representada por modelo cinético de primeira ordem em relação à concentração de ozônio e à concentração do composto estudado.

GUROL e NEKUINAINI (1984) propõem um modelo cinético que denominam modelo para “reações rápidas” ou por competição. Basicamente, o modelo consiste no acompanhamento da degradação simultânea de uma mistura constituída por dois compostos orgânicos, um deles, o composto de referência, do qual é conhecido o valor da constante específica de velocidade de reação nas condições operacionais iguais às do experimento. O segundo composto seria a substância objetivo, cujo valor da constante não é conhecido.

Esse modelo estabelece que a reação global entre o ozônio e os compostos orgânicos deve seguir o modelo cinético de segunda ordem, isto é, especificamente, cinética de primeira ordem com relação a cada um dos compostos estudados.

Vários autores já têm relatado resultados satisfatórios aplicando o modelo proposto por GURUL e NEKUINAINI, principalmente utilizando clorofenóis como compostos de referência (TRAPIDO et al. 1997; BENITEZ et al. 2002, etc)

Nesse sentido, é necessário, que estudos posteriores determinem as influências do pH, concentração inicial, dosagem aplicada de radiação UV, entre outros fatores, que permitem entender com maior clareza os fenômenos que afetam a decomposição dos compostos orgânicos pela aplicação de oxidantes. Na Tabela 5.27 observa-se um resumo dos parâmetros cinéticos.

Tabela 5.27 – Resumo dos parâmetros cinéticos da aplicação de ozônio e ozônio/UV ao efluente biotratado no RAHLF.

Parâmetro	Ordem	Ozonio		Ozônio/UV	
		K	R ²	K	R ²
AOX	0 (mg/L.min)	0,072	0,84	0,102	0,93
	1 (min ⁻¹)	0,010	0,79	0,015	0,96
	2 (L/mg.min)	0,001	0,87	0,002	0,99
LSA	0 (mg/L.min)	1,764	0,84	2,55	0,95
	1 (min ⁻¹)	0,008	0,77	0,009	0,97
	2 (L/mg.min)	3,10 ⁻⁶	0,84	3,10 ⁻⁵	0,99
DQOd	0 (mg/L.min)	3,575	0,94	2,475	0,88
	1 (min ⁻¹)	0,004	0,91	0,003	0,82
	2 (L/mg.min)	4,10 ⁻⁶	0,93	4,10 ⁻⁶	0,84

Com o proposito de estabelecer um modelo cinetico que represente adequadamente a degradação dos compostos estudados, e levando em conta que na literatura o modelo frequentemente mais citado em experimentos similares é o modelo de primeira ordem, podemos dizer, observando os resultados da Tabela 5.27, que, o modelo cinético de primeira ordem, seria adequado para representar a degradação dos AOX, LSA e DQO presentes no efluente biotratado no RAHLF e submetido posteriormente a oxidação com ozônio e ozônio/UV.

5.6 Consumo de energia elétrica para aplicação de ozônio e ozônio/UV.

Existem diversos fatores que influenciam na seleção de alternativas de tratamento, entre elas, o objetivo de tratamento, a flexibilidade do sistema, a operação e a segurança.

Embora todos esses fatores sejam importantes, o fator econômico é o que realmente viabiliza um projeto.

Uma completa análise econômica inclui custos de investimento, instalação e operação, porém, esse tipo de análise é específico para o local de trabalho e o problema em questão.

A maioria das tecnologias de tratamento que aplicam oxidação avançada utiliza extensivamente a energia elétrica. Portanto, o consumo de energia elétrica representaria a maior parte dos custos de operação.

BOLTON et al. (2001) propuseram a “figura de mérito” Energia Elétrica por Ordem de magnitude de redução (EE/O) para avaliar o consumo de energia elétrica requerida para reduzir a concentração de um contaminante. Esse seria o consumo requerido para reduzir a concentração do poluente em 1m³ de água tratada quando aplicados processos de oxidação avançada.

O cálculo do EE/O como já relatado por vários autores na literatura (ARSLAN-ALATON et al. 2002; PIGNATELLO et al. 2006; DANESHVAR et al. 2008) é uma ferramenta rápida e útil que permite avaliar principalmente custos de operação em aplicações específicas de processos de oxidação avançada. O fato do cálculo estar baseado na cinética da remoção dos contaminantes permite ter maior conhecimento da aplicabilidade desses sistemas de tratamento

O valor do EE/O para um reator de mistura completa em regime de batelada calcula-se com as equações 5.2 e 5.3.

$$EE/O = \frac{P * t * 1000}{V * \text{Log}(C_o / C_f)} \quad [kWh / m^3 \cdot \text{ordem}] \quad (5.2)$$

Ou:

$$EE/O = \frac{38.4 * P}{V * k} \quad (5.3)$$

Nas quais:

P = Potência do gerador de ozônio e lâmpada UV, (kWh)

V = Volume de água tratada, (L)

k = Constante de decaimento de primeira ordem (min⁻¹)

38.4 = Fator para conversão de L a m³ e min a h.

Na Tabela 5.28 observam-se os valores da constante de decaimento de primeira ordem e do coeficiente de correlação (R^2), para cada comprimento de onda na região do espectro UV-VIS, após aplicação de ozônio e ozônio/UV ao efluente do reator RAHLF. No apêndice H podem ser observadas as figuras com os dados experimentais e o modelo ajustado.

Tabela 5.28 – Constantes de decaimento de primeira ordem e coeficiente de correlação na região do espectro UV-VIS após aplicação de ozônio e ozônio/UV.

Comprimento de onda (nm)	Ozônio (pH = 8,46-T = 23°C)		Ozônio/UV (pH = 8,47-T = 25°C)	
	k(min ⁻¹)	R ²	k(min ⁻¹)	R ²
190	---	---	0,023	0,99
205	0,040	0,98	0,022	0,99
215	0,044	0,98	0,022	0,99
254	0,044	0,99	0,038	0,99
272	0,040	0,99	0,034	0,99
280	0,040	0,99	0,034	0,99
346	0,042	0,98	---	---
436*	0,090	0,99	0,081	0,95

* ÇEÇEN (1999) sugere que a cor em efluentes da indústria de papel e celulose pode ser avaliada com o valor da absorbância no comprimento de onda 436.

Com base nos resultados da Tabela 5.28 e aplicando a equação 5.3 para os valores da potência mínima e máxima da linha de geradores de ozônio informada pela Prominent, obteve-se o valor do EE/O como observado na Tabela 5.39.

Tabela 5.29 – Valores do EE/O na região do espectro UV-VIS após aplicação de ozônio e ozônio/UV.

Comprimento de onda (nm)	Energia Elétrica por ordem (EE/O) (kWh/m ³ .ordem)			
	Ozônio		Ozônio/UV ^b	
	Min ^a	Max ^a	Min ^a	Max ^a
190	---	---	0,192	22,56
205	0,096	12,96	0,201	23,59
215	0,087	11,78	0,201	23,59
254	0,087	11,78	0,116	13,66
272	0,096	12,96	0,130	15,26
280	0,096	12,96	0,130	15,26
346	0,091	12,34	---	---
436	0,043	5,76	0,055	6,41

^a Para o valor da potência mínima = 0,1 kWh que corresponde a 5gO₃/h e potência máxima = 13,5 kWh que corresponde a 720 gO₃/h.

^bInclui o valor da potência da lâmpada UV (15kW).

Na Tabela 5.30 observa-se o custo do consumo de energia elétrica para os valores do EE/O calculados para a aplicação de ozônio e ozônio/UV ao efluente do RAHFL.

Tabela 5.30 – Custo do consumo de energia elétrica para aplicação de ozônio e ozônio/UV ao efluente do RAHFL na região do espectro UV-VIS.

Comprimento de onda (nm)	R\$/kWh.m ³ de água tratada*			
	Ozônio		Ozônio/UV	
	Min	Max	Min	Max
190	---	---	0,0433	5,0880
205	0,0216	2,9224	0,0453	5,3193
215	0,0197	2,6567	0,0453	5,3193
254	0,0197	2,6567	0,0262	3,0796
272	0,0216	2,9224	0,0293	3,4419
280	0,0216	2,9224	0,0293	3,4419
346	0,0206	2,7832	---	---
436	0,0096	1,2988	0,0123	1,4447

* 1 kWh = 0,22549 R\$ (tarifa média informada pela Agencia Nacional de Energia Elétrica – ANEEL – para consumo industrial no mês de Janeiro de 2009. <http://rad.aneel.gov.br>).

O valor do EE/O oferece uma relação inversa com a eficiência do processo, isto é, quanto menor for o valor, maior será a eficiência de remoção dos compostos. Para o caso, tanto na aplicação do ozônio como na aplicação do ozônio/UV, a remoção da cor, medida com o valor da absorbância em comprimento de onda de 436 nm, resultou nos menores valores do EE/O e nos maiores valores da constante de decaimento de primeira ordem (Tabelas 5.28 e 5.29).

De acordo com os resultados da Tabela 5.30, a aplicação de ozônio ao efluente do RAHFL parece ser o processo com custos mais favoráveis de consumo de energia elétrica se comparado com a aplicação de ozônio/UV. Porém, esses dados não são conclusivos e estudos incluindo outros fatores devem ser realizados.

CONCLUSÕES

C
A
P
Í
T
U
L
O

6

A sequência de tratamento anaeróbio seguido de oxidação avançada baseada em ozônio (O_3 e O_3/UV) favorece satisfatoriamente a remoção da matéria orgânica total (biodegradável e não biodegradável) presente no efluente de branqueamento de polpa celulósica kraft, bem como a conversão, de matéria pouco ou não biodegradável em biodegradável. Após a aplicação de ozônio e de ozônio/UV, faz-se necessário um pós-tratamento aeróbio e físico que trate a matéria orgânica biodegradável produzida.

A aplicação dos processos de oxidação avançada baseados em ozônio deve ser projetada como tratamento intermediário de uma cadeia de tratamentos e não como tratamento final.

O pré-tratamento em reator anaeróbio horizontal de leito fixo apresentou desempenho satisfatório na redução da matéria orgânica biodegradável medida como DQO (até $55\pm 9\%$). Houve mineralização do carbono orgânico e remoção de compostos organoclorados medidos como AOX (até $46\pm 6\%$), fato comprovado pelo fenômeno da descloração reductiva. Não houve remoções significativas da lignina residual e seus derivados.

O reator anaeróbio horizontal de leito fixo foi bastante eficiente na remoção das toxicidades aguda (até 100%) e crônica (81%), da citotoxicidade, genotoxicidade e mutagenicidade (78%) presentes no efluente de branqueamento de polpa celulósica kraft.

Verificou-se estreita correlação entre a presença de efeitos tóxicos, atividade genotóxica e mutagênica e a fração biodegradável da matéria orgânica total.

Não foram observadas diferenças significativas nas eficiências de remoção da matéria orgânica recalcitrante pela aplicação de ozônio e ozônio/UV, nas mesmas condições operacionais ao efluente biotratado no RAHLF. Tal fato indica que a significativa presença de compostos orgânicos que absorvem a radiação UV de comprimento de onda de 254 nm no efluente biotratado, reduz o efeito potencial que teria a combinação ozônio/UV.

Os ensaios ecotoxicológicos mostraram ser uma ferramenta adequada e complementar para as análises do desempenho dos tratamentos aplicados, como também do impacto que tais

efluentes tratados teriam nos corpos hídricos. Evidenciou-se que, após a aplicação do ozônio/UV, a toxicidade crônica, a citotoxicidade e a genotoxicidade, nos organismos estudados, aumentaram significativamente, indicando que os subprodutos gerados podem ser nocivos aos organismos aquáticos e produzir danos no DNA.

As relações, SUVA (*Specific Ultraviolet Absorption*), $UV_{280}/DQOd$, $VIS_{346}/DQOd$, UV_{254}/UV_{280} e os valores da absorbância nos comprimentos de onda estudados na região do espectro UV-VIS, mostraram ser uma ferramenta analítica complementar adequada tanto na análise do comportamento de grupos de compostos específicos, como na avaliação do tratamento anaeróbio e da oxidação avançada baseada em ozônio.

O ensaio de biodegradabilidade aeróbia pelo método de Zahn-Wellens mostrou que as aplicações de ozônio e de ozônio/UV ao efluente biotratado favoreceram o aumento da biodegradabilidade, fato também confirmado pelo aumento da razão de biodegradabilidade aerobia DBO_5/DQO .

A sequência de tratamento anaeróbio-aeróbio pode ser uma alternativa tecnicamente viável para o tratamento de efluentes de naturezas recalcitrantes.

O modelo cinético de primeira ordem representa adequadamente a degradação dos compostos medidos como AOX, LSA e DQOd, durante a aplicação de ozônio e ozônio/UV ao efluente de branqueamento de polpa celulósica tratado no RAHLF.

RECOMENDAÇÕES

Esta pesquisa proporciona conhecimentos adicionais sobre os efeitos da aplicação da sequência: tratamento anaeróbio + ozônio e ozônio/UV em matéria orgânica recalcitrante e em suas características ecotoxicológicas. No entanto, a implementação deste estudo em aplicações industriais ainda requer mais investigações sobre as vantagens e desvantagens de cada um dos processos de tratamento. Assim, propõem-se, com base nos resultados dessa pesquisa, as seguintes recomendações:

Estudo dos fatores que influem na degradação anaeróbia de compostos derivados da lignina e organoclorados, com o interesse de otimizar o desempenho do tratamento biológico, a saber: presença de co-substrato, papel de macro e micro nutrientes, meio suporte, estratégias de alimentação, geometria do reator, presença de metais pesados e condições operacionais microbiológicas (análise da remoção da matéria orgânica total, sob condições de culturas mistas, metanogênicas e sulfetogênicas).

Estudo do potencial da análise da qualidade da água e de grupos de compostos orgânicos utilizando medidas de absorvância em diferentes comprimentos de onda nas regiões do espectro UV-VIS, como medidas complementares às técnicas analíticas convencionais.

Investigação das características dos subprodutos e intermediários gerados pela aplicação de ozônio e de ozônio/UV, sua influência na ecotoxicidade e danos ao DNA (genotoxicidade).

Estudo das vantagens e desvantagens da sequência de tratamento anaeróbio com biomassa imobilizada e aeróbia na transformação da matéria orgânica total e recalcitrante presente no efluente do branqueamento de polpa celulósica, como também no efluente final da fabricação de papel e celulose.

Estudo do balanço de massa da matéria orgânica total reduzida em cada um dos processos estudados (anaeróbio, ozônio, ozônio/UV) e a sequência integrada (BIO+POA),

com o propósito de avaliar o benefício quantitativo da combinação de processos, e dessa forma, estabelecer indicadores mássicos nas avaliações econômicas.

Estudo da cinética de degradação dos compostos orgânicos recalcitrantes ao processo anaeróbio aplicando ozônio e ozônio/UV utilizando o modelo cinético de competição.

Em continuação de trabalhos neste campo é necessário estudar a distribuição de massa molar em todos os estágios do tratamento.

Construção de uma instalação em escala piloto para avaliar as vantagens e desvantagens da sequência de tratamento BIO+POA+BIO.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUSTINA, T.; ANG, H.; VAREEK, V. (2005). A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, p.264-273.

AL-MOMANI, F.; GONZALEZ, O.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. (2004). Combining photo-fenton process with biological sequencing batch reactor for 2, 4-dichlorophenol degradation. **Water Science and Technology**, v. 49, n.4, p.293-298.

AL-MOMANI, F. (2006). Impact of photo-oxidation technology on the aqueous solutions of nitrobenzene: degradation efficiency and biodegradability enhancement. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.179, p.184-192.

ALI, M.; SREEKRISHNAN, T. (2001). Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. **Advances in Environmental Research**, v.5, p.175-196.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.; OSA, M. (2004). Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v.5, p.818-824.

ALVARES, A.; PARSONS, S.; DIAPER, C. (2001). Partial oxidation by ozone to remove recalcitrant from wastewaters. **Environmental Technology**, v. 22, p.409-427.

AMMARY, B. (2004). Nutrients requirements in biological industrial wastewater treatment. **African Journal of Biotechnology**, v.34, n.4, p.236-238.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. (1999). Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v.53, p.51-59.

APHA. (1998). **Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater 20th**. Washington, D.C: American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation.

ARCHIBALD, F.; ROY-ARCAND, L.; METHOT, M. (1998). Recalcitrant organic compounds (chemical oxygen demand sources) in biologically treated pulp and paper mill effluents: their fate and environmental impact in receiving waters. **Water Environment Research**, v.70, n.7, p.1314-1326.

ARSLAN-ALATON, I.; BALCIOGLU, I.; BAHNEMANN, D. (2002). Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A process. **Water Research**, v.36, p.1143-1154.

ARSLAN-ALATON, I.; CAGLAYAN, E. (2006). Toxicity and biodegradability assesment of raw and ozonated procaine penicilin G formulation effluent. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.63, p.131-140.

ASSALIN, M.; FABRIN-NETO, J.; DURAN, N.; HAUN, M. (2007). Toxicity assay in Kraft E1 effluent treated by ozone: algae growth inhibition and cytotoxicity in V79 cells. **Ozone: Science and Engineering**, v.29, p.47-53.

ASSALIN, M.; ROSA, M.; DURAN, N. (2004). Remédiation of Kraft effluent by ozonation: effect of applied ozone concentration and initial pH. *Ozone: Science and Engineering*, v.26, p.317-322.

BACARDIT-PENARROYA, J. (2007). **Coupled photochemical biological system to treat biorecalcitrant wastewaters**. Barcelona: Tese (Doutorado) - Universidad de Barcelona - Facultad de Química.

BARKER, D.; STUCKEY, D. (1999). A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. **Water Research**, v. 29, p.353-364.

BAYARRI, B.; IIIANA, E.; CURICO, D.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. (2007). Approach to TiO₂-light interaction in heterogeneous photocatalysis. **Water Science and Technology**, v.55, n.12, p.147-151.

BAYLEY, P. (1982). **Ozonation in organic chemistry**, vol 1, New York, USA: Academic press.

BELTRAN, F.; ENANAR, J.; GONZALEZ, J. (1997). Industrial wastewater advanced oxidation part 2. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation. **Water Research**, v. 31, n.10, p.2415-2428.

BELTRAN, F.; GARCIA-AMAYA, J.; FRADES, J.; ALVAREZ, P.; GIMENO, O. (1999). Combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debitting table olive industrial wastewaters. **Water Research**, v.33, n.3, p.723-732.

BELTRAN, F.; GONZALEZ, M.; GONZALEZ, J. (1997). Industrial wastewater advanced oxidation part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 31, n.10, p.2405-2414.

BENITEZ, F.J.; ACERO, F.J.; REAL, F (2002). Degrading of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v.B89, p.51-65.

BIGDA, R. (1995). Consider fenton's chemistry for wastewater treatment. **Chemical Engineering Progress**, v.91, n.12, p.62-66.

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

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

BLATCHEY, E.; HUNT, B.; DUGGIRALA, R.; THOMPSON, J.; ZHAO, J.; HALABY, T.; STRAUB, C.; ALLEMAN, J. (1997). Effects of disinfectants on wastewater effluent toxicity. **Water Research**, v.31, n.7, p.1581-1588.

BOLTON, J.; BIRCHER, K.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. (2001). Figures of merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric – and solar driven system. **Pure Applied Chemistry**, v.73, n.4, p. 627-637.

BRACELPA (2008). Estatística da produção de celulose no Brasil 2007-2008, URL: <http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/anual/rel2007.pdf>. Acesso em Novembro de 2008.

BROWNING, B. (1967). **Methods of Wood Chemistry**. New York: Interscience Publishers.

BUZZINI, A.; PIRES, E. (2002). Cellulose pulp mill effluent treatment in an upflow anaerobic sludge blanket reactor. **Process Biochemistry**, v.38, p.707-713.

BUZZINI, A.; GIANOTTI, E. ; PIRES, E. (2005). UASB performance for bleached and unbleached Kraft pulp synthetic wastewater. **Chemosphere**, v.59, p. 55-61.

BUZZINI, A.; PIRES, E. (2007). Evaluation of an upflow anaerobic sludge blanket reactor with partial recirculation of effluent used to treat wastewaters from pulp and paper plants. **Bioresource Technology**, v.98, p.1838-1848.

BUZZINI, A. (2000). **Tratamento de Águas Residuárias Simuladas de Indústrias de Pasta Celulósica não Branqueada e Branqueada**, Tese (Doutorado). 165p. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo.

CALVO, L.; GILARRANZ, M.; CASAS, J.; MOHEDANO, A.; RODRIGUEZ, J. (2007). Deoxygenation of Kraft pulp ECF bleaching effluents by catalytic hydrotreatment. **Water Research**, v. 41, p.915-923.

CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION. (1993). Technical Section Standard Test Methods. *H5*. Montreal: CPPA.

CARITA, R. ; MARIN-MORALES, M. (2008). Induction of chromosome aberrations in the *Allium cepa* test system caused by the exposure of seeds to industrial effluents contaminated with azo dyes. **Chemosphere**, v.72, p.722-725.

CETESB. (1994). Água- avaliação da toxicidade crônica, utilizando *Ceriodaphnia dubia*, Richard, 1894 (Cladocera, Crustácea). **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Norma técnica L5.022**, p.15.

ÇEÇEN, F. (1999). Investigation of substrate degradation and nonbiodegradable portion in several pulp bleaching wastes. **Water Science and Technology**, v.40, n.11-12, p.305-312.

CHAMORRO, S.; XAVIER, C.; VIDAL, G. (2005). Behavior of aromatic compounds contained in Kraft mill effluents treated by an aerated lagoon. **Biotechnology Progress**, v.21, p.1567-1571.

CHERNICHARO, C.A.L. (1997). **Reatores Anaeróbios**. Belo Horizonte. DESA/UFMG.

CLAXTON, L.; HOUK, V.; HUGHES, T. (1998). Genotoxicity of industrial wastes and effluents. **Mutation research**, v.410, p.237-243.

CONNELL, D.W. (2005). **Basic Concepts of Environmental Chemistry**. Boca Raton: 2nd ed, Taylor & Francis.

CONTRERAS LOPEZ, M. (2003). Determination of potentially bioaccumulating complex mixtures of organochlorine compounds in wastewater: a review. **Environmental International**, v.28, p.751-759.

CPCB (2007). Central Pollution Control Board Ministry of Environment & Forest. Development of AOX Standards for Large Scale Pulp and Paper Industries. URL: <http://www.cpcb.nic.in/>. Acesso em Novembro de 2008.

DANESHVAR, N.; BEHNAJADY, M. A.; KHAYYAT, M.; KHAYYAT-ALI MOHAMMADI, M.; SEYED-DORRAJI, M.S. (2008). UV/H₂O₂ Treatment of Rhodamine B in aqueous solution: influence of operational parameters and kinetic modeling. **Desalination**, v.230, p.16-26.

DANIEL, L. (2001). **Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativas na Produção de Água Potável**. Rio de Janeiro: Projeto PROSAB:RIMA, ABES.

DESHMUKH, N.S.; LAPSIYA, K.L.; SAVANT, D.V.; CHIPLONKAR, T.Y.; YEOLE., P.K.; DHAKEPHALKAR, D.R.; RANADE, D.R. (2009). Upflow Anaerobic Filter for the degradation of adsorbable organic halides (AOX) from bleach composite wastewater of pulp and paper industry. **Chemosphere**, v.75, p.1179-1185.

DILALLO, R.; ALBERTSON, O. (1961). Volatile acids by direct titration. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v.33, p.356-365.

DOBLE M.; KUMAR, A. (2005). *Paper and Pulp*. In: **Biotreatment of Industrial Effluents**. USA, p.197-207: Elsevier.

DUBE, M.; MCLEAN, R.; MACLATCHY, D.; SAVAGE, P. (2000). Reverse osmosis treatment: effects on effluent quality. **Pulp and Paper Canada**, v.101, n.8, p.42-45.

EDZWALD, J.; TOBIASON, J. (1999). Enhanced coagulation :US requirements and broader view. **Water Science and Technology**, v.40, n.9, p.63-70.

EDZWALD, J. (1993). Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants. **Water Science and Technology**, v.27, n.11, p.21-35.

EL-DIN, M.; SMITH, D. (2002). Ozonation of Kraft pulp mill effluents: process dynamics. **Journal of Environmental Engineering Science**, v.1, p.45-57.

EPA (2000). Pulp and Paper Actions – Permit Guidance Document. URL: <http://www.epa.gov/waterscience/guide/pulppaper/permitguide>. Acesso em Novembro 26 de 2008.

FARRE, M.; BARCELO, D. (2003). Toxicity of wastewater and sewage sludge by biosensors, bioassays and chemical analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v.22, n.5, p.299-310.

FENGEL, D.; WEGENER, G. (1989). **Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. New York: Walter de Gruyter Publisher.

FERETTI, D.; ZERBIN, I.; NARDI, G.; BUSCHINI, A.; POLI, P.; ROSSI, C. (2006). Detection of mutagens in water-distribution systems after disinfection. **Mutation research**, v.608, p.72-81.

FERNANDES, T.(2005). **Investigação dos Efeitos Tóxicos, Mutagênicos e Genotóxicos do Herbicida Trifluralina, utilizando *Allium cepa* e *Oreochromis niloticus* como sistemas testes**. Instituto de Biociencias, Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho": 200p. Dissertação (Mestrado).

FERNANDEZ–ALBA, A.R.; HERNANDO, D.; AGUERA, A.; CACERES, J.; MALATO, S. (2002). Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. **Water Research**, v.29, p. 4255-4262.

FERNANDEZ, J.; MENDEZ, R.; LEMA, J.M. (1995). Anaerobic treatment of Eucalyptus fiberboard manufacturing wastewater by hybrid USBF lab scale reactor. **Environmental Technology**, v.15, p. 667-684.

FERNANDEZ, J.; OMIL, F.; MENDEZ, R.; LEMA, J..M. (2001). Anaerobic treatment of fiberboard manufacturing wastewater in a pilot scale hybrid USBF reactor. **Water Research**, v.35, p.4150-4158.

FISKESJO, G. (1994). Allium test II: Assesment of a chemical's genotoxic potential by recording aberrations in chromosomes and cell divisions in root tips of *Allium cepa* L. **Environmental Toxicology and Water Quality: An International Journal**, v.9, p.235-241.

FISKESJO, G. (1985). The Allium test as a standard in environmental monitoring. **Hereditas**, v.102, p.99-112.

FISKESJO, G. (1988). The Allium test- an alternative in environmental studies: the relative toxicity of metal ions. **Mutation research**, v. 197, p.243-260.

FITZASIMONS, R.; EK, M.; ERIKSSON, K. E. L. (1990). Anaerobic dechlorination/degradation of chlorinated organic compounds of different molecular masses in bleach plant effluent. **Environmental Science and Technology**, v.24, p. 1744-1748.

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

FREIRE, R.; PELEGRIN, R.; KUBOTA, L.; DURAN, N. (2000). Tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v.23, n.4, p.504-511.

FREIRE, R.; KUBOTA, L.; DURAN, N. (2001). Remediation and toxicity removal from Kraft E1 paper mill effluent by ozonation. **Environmental Technology**, v.22, n.8, p.897-904.

FORESTI, E (1994). **Fundamentos do processo de digestão anaeróbia**. In: Maria Vinas, Matilde Soubes, Liliana Borzacconi, Luci Maxi (Org). Tratamento Anaeróbio, Montevideo, Universidad de la Republica. p. 97-110.

GANNA, J.; ORDONEZ, R.; ZAMPINI, C.; HIDALGO, M.; MEONI, S.; ISLA, M. (2008). Industrial effluents and surface waters genotoxicity and mutagenicity evaluation of a River of Tucuman, Argentin. **Journal of Hazardous Materials**, v.155, p.403-406.

GARCIA-MOLINA, V.; LOPEZ-ARIAS, M.; FLORCZYK, M.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S. (2005). Wet peroxide oxidation of chlorophenols. **Water Research**, v.39, n.5, p.795-802.

GHOREISHI, S. M.; HAGHIGHI, M. R. (2007). Chromopheres removal in pulp and paper mill effluent via hydrogenation-biological batch reactors. **Chemical Engineering Journal**, v.127, p. 59-70.

GLASSER, W.; SARKENED, S. (1989). **Lignin: Properties and Materials**. Washington: american chemical society.

GLAZE, W.; KANG, J.; CHAPIN, D. (1987). The chemistry of water-treatment process involving ozone, hydrogen-peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone: Science & Engineering**, v.9, n.4, p.335-352.

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

GOLDSCHMID, O. (1971). Ultraviolet spectra. In: Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. New York: John Wiley Interprice. p.241-298.

GONG, J.; LIU, Y.; SUN, X. (2008). O₃ and O₃/UV oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater. **Water Research**, v. 42, p.1238-1244.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J.; SAUPE, A. (2000). **Ozonation of Water and Wastewater: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications**. Weinheim: WILEY-VCH.

GRANT, W. (1982). Chromosome aberration assays in Allium, a report of the U.S environmental protection agency Gene-Tox program. **Mutation research**, v.99, p.273-291.

GUHL, W.; STEBER, J. (2006). The value of biodegradation screening test results for predicting the elimination of chemical's organic carbon in waste water treatment plants. **Chemosphere**, v.63, p.9-16.

GULYAS, H.; VON BISMARCK, R.; HEMMERLING, L. (1995). Treatment of industrial wastewaters with ozone/hydrogen peroxide. **Water Science and Technology**, v.32, n.7, p.127-134.

GUROL, M.; NEKOUINAINI, S. (1984). Kinetic behavior of ozone in aqueous solutions of substituted phenols. **Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals**, v.23, p. 54-60.

HAMILTON, M.; RUSSO, R.; THURSTON, R. (1977). Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environmental Science and Technology**, v.11, p.714-719.

HANCOCK, F. (1999). Catalytic strategies for industrial water re-use. **Catalysis Today**, v.53, n. 1, p.3-9.

HEINZLE, E.; GEGER, F.; FAHMY, M.; KUT, O. (1992). Integrated ozonation-biotreatment of pulp-bleaching effluents containing chlorinated phenolic compounds. **Biotechnology progress**, v.8, n.1, p.67-77.

HELBLE, A.; SCHLAYER, W.; LIECHTI, P.; JENNY, R.; MOBIUS, C. (1999). Advanced effluent treatment in the pulp and paper industry with a combined process of ozonation and fixed bed biofilm reactors. **Water Science and Technology**, v.40, n. 11-12, p.343-350.

HOIGNE, J.; BADER, H. (1975). Ozonation of water-role of hydroxyl radicals as oxidizing intermediates. **Science**, v.190, n.4216, p.782-784.

HOIGNE, J.; BADER, H. (1979). Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes. **Ozone: Science and Engineering**, v.1, p.73-85.

HOIGNE, J.; BADER, H. (1978). Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach. **Progress Water Technology**, v.10, p.657-671.

HOIGNE, J.; BADER, H. (1983). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water -I. **Water Research**, v.17, n.2, p.173-183.

HOIGNE, J.; BADER, H. (1976). Role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. **Water Research**, v.10, n.5, p.377-386.

HOSTACHY, J.; LENON, C.; PISICCHIO, J.; COSTE, L.; LEGACY, C. (1997). Reduction of pulp and paper mill pollution by ozone treatment. **Water Science and Technology**, v.35, n.2-3, p.261-268.

HOSTACHY, J.; LENON, G.; PISICCHIO, J.; COSTE, C.; LEGACY, C. (1997). Reduction of pulp and paper mill pollution by ozone treatment. **Water Science and Technology**, v.35, n.2-3, p.261-268.

HOUK, V.S. (1992). The genotoxicity of industrial wastes and effluents. **Mutation Research**, v.277, pp.91-138.

HUANG, C.; DONG, C.; TANG, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v.13, p.361-377.

IPPC. (2001). URL: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/pages/FActivities.htm>. Acesso em 28 de Novembro de 2008.

JAMROZ, T.; LEDAKOWICZ, S.; MILLER, J.; SENCIO, B. (2003). Microbiological evaluation of toxicity of three polycyclic aromatic hydrocarbons and their decomposition products formed by advanced oxidation processes. **Environmental Toxicology**, v.18, p.187-191.

JEWORSKI, M.; HEINZLE, E. (2000). Combined chemical-biological treatment of wastewater containing refractory pollutants. **Biotechnology Annual Review**, v.6, p.163-196.

KARANFIL, T.; YADAV, A.; ZHANG, C.; GHOSH, S.; AHMED, S.; JEFFCOAT, S.; AHMAD, R. (2006). Physic-chemical process. **Water Environment Research**, v.78, n.10, p.1193-1260.

KARGI, F.; CATALKAYA, E. (2007). Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: a comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. B139, p.244-253.

KREETACHAT ,T.; DAMRONGSRI, M.; PUNSUWON, V.; VAITHANOMSAT ,D.; CHIEMCHAI SRI, D.; CHOMSURIN, C. (2007). Effects of ozonation process on lignin derived compounds in pulp and paper mill effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v.142, n.1-2, p.250-257.

KO, J.; SHIMIZU, Y.; LKEDA, K.; KIM, S.; PARK, C.; MATSUI, S. (2009). Biodegradation of high molecular weight lignin under sulphate reducing conditions: lignin degradability and degradation. **Bioresource Technology**, v.1000, n.4, p. 1622-1627.

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

KURAS, M.; NOWAKAKOWSKA, J.; SLIMINSKA, E.; PILARSKI, R.; IIASZ, T.; TYKARSKA, A.; ZABEL, A.; GULEWICZ, K. (2006). Changes in chromosome structure mitotic activity and nuclear DNA content from cells of *Allium test* induced by bark water extract of *Uncaria tormentosa*. **Journal of Enthnopharmacology**, v.107, p.211-221.

LACORTE, S.; LATORRE, A.; BARCELO, D.; RIGOL, A.; MALMQVIST, A.; WELANDER, T. (2003). Organic compounds in paper mill process waters and effluents. **Trends in Analytical Chemistry**, v.22, p.725-737.

LAFI, W.; AL-QODAH, Z. (2006). Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v.B137, p. 489-497.

LANGERGRABER, G.; FLEISCHMANN, N.; HOFSTAEDTER, F.; WEINGARTNER, A. (2004). Monitoring of a paper mill wastewater treatment plant using UV/VIS spectroscopy. **Water Science and Technology**, v.49, n.1, p.9-14.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D.; BRINK, D. (1991). **Ozone in Water Treatment: Application and Engineering**. Chelsea Mich: Lewis Publishers.

-
- LAPERLOT, M.; PULGARIN, C. (2006). Biodegradability assessment of several priority hazardous substances: choice, application and relevance regarding toxicity and bacterial activity. **Chemosphere**, v.65, p.682-690.
- LATORRE, A.; MALMQVIST, A.; LACORTE, S.; WELANDER, T.; BARCELO, D. (2007). Evaluation of the treatment efficiencies of paper Mill whitewaters in terms of organic composition and toxicity. **Environmental Pollution**, v.147, p. 648-655.
- LEE, M. (1981). Study of UV and ozone reactions with organics compounds. **Chemistry in Water Reuse**, v.2, p.445-464.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. (1983). Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v.93, p.671-698.
- LEMES, D.; MARIN-MORALES, M. (2008). Chromosome aberration and micronucleus frequencies in *Allium cepa* cells exposed to petroleum polluted water- a case of study. **Mutation Research**, v.650, p.80-86.
- LEUNBERGER, C.; GIGER, W.; CONEY, R.; GRAYDON, J.; MOLNARKUBICA, E. (1985). Persistent chemicals in pulp mill effluents-occurrence and behavior in an activated sludge treatment plant. **Water Research**, v.19, n.7, p.885-894.
- LINDEN, K.; ROSENFELDT, E.; KULLMAN, S. (2007). UV/H₂O₂ degradation of endocrine-disrupting chemicals in water evaluated via toxicity assays. **Water Science and Technology**, v.55, n.12, p.313-319.
- LIN, S.; DENCE, C.W. (1992). **Methods in lignin chemistry**, Berlin, Springer-verlag.
- LUNIDQUIST, K.; PARKAS, J.; PAULSSON, M.; HEITNER, C. (2007). Reactions of lignin chromophores of the enal and enone types with sulfite. **Bioresources**, v.2, n.3, p.334-350.
- MANSOURI, L.; BOUSSELMI, L.; GHARABI, A. (2007). Degradation of recalcitrant organic contaminants by solar photocatalysis. **Water Science and Technology**, v.55, n.12, p.110-125.
- MARCO, A.; ESPLUGAS, S.; AUM, G. (1997). How and why combine chemical and biological process for wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v.35, n.4, p.321-327.
- MARTIN, D.; MARGARITescu, I.; CIRSTEa, E.; TOGOEC, I.; IGHIGEANU, D.; NEMTANO, D.; OPRIU, M.; IACOB, N. (2005). Application of accelerated electron beam and microwave irradiation to biological waste treatment. **Vaccum**, v.77, n.4, p.501-506.
- MATSUADA, H.; YAMAMORI, H.; SATO, T.; NAGASE, H.; KITO, H.; SUMIDA, K. (1992). Mutagenicity of ozonation products from humic substances and their components. **Water Science and Technology**, v.25, n.11, p.363-370.
- MATTOS, I.; SHIRAISHI, K.; BRAZ, A.; FERNANDES, J. (2003). Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v.26, n.3, p.373-380.
-

MEDEIROS, D.; PIRES, E.; MOHSENI, M. (2008). Ozone oxidation of pulp and paper wastewater and its impact on molecular weight distribution of organic matter. **Ozone: Science and Engineering**, v.30, n.1, p.105-110.

MEIER, J. (1998). Genotoxicity activity of organic chemicals in drinking water. **Mutation Research**, v.196, p.211-245.

MENDEZ-ARRIAGA, F.; TORRES-PALMA, R.; PETRIER, C.; ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; PULGARIN, C. (2008). Ultrasonic treatment of water contaminated with ibuprofen. **Water Research**, Accepted manuscript.

MIGID, H.; AZAB, Y.; IBRAHIM, W. (2007). Use of plant genotoxicity bioassays for the evolution of efficiency of algal biofilters in bioremediation of toxic industrial effluent. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.66, p.57-64.

MILESTONE, C.B.; FULTHORPE, R.R.; STUTHRIDGE, T.R. (2004). The formation of colour during biological treatment of pulp and paper wastewater, **Water Science and Technology**, v.50, n.3, p.87-94.

MOBIUS, C.; HELBLE, A. (2004). Combined ozonation and biofilm treatment for reuse of papermill wastewaters. **Water Science and Technology**, v.49, n.4, p.319-323.

MOBIUS, C.; CORDES-TOLLE, M. (1997). Enhanced biodegradability by oxidative and radioactive wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v.35, n.2-3, p.245-250.

MOMENTI, T. (2006). **Processo Anaeróbio Conjugado com Processos Oxidativos Avançados (POA) no Tratamento dos Efluentes do Processo Industrial de Branqueamento da Polpa Celulósica**. 140p. Tese (Doutorado): Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

MONARCA, S.; FERETTI, D.; COLLIVIGNARELLI, C.; GUZELLA, L.; ZERBINI, I.; BERTANZA, G.; PEDRAZZANI, R. (2000). The influence of different disinfectants on mutagenicity and toxicity of urban wastewater. **Water Research**, v.34, n.17, p.4261-4269.

MORAIS, S.; DO NASCIMENTO, E.; DE MELO, D. (2005). Análise da madeira de *Pinnus oocarpa* parte I- estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Arvore**, v.29, n.3, p.461-470.

MOUNTEER, A.; MOKFIENSKI, J.; AMORIN, F. (2005). Remoção de matéria orgânica recalcitrante de efluentes de celulose Kraft de branqueamento por ozonólise. **O Papel**, v.66, p.64-70.

MOUNTEER, A.; PEREIRA, R.; MORAIS, A.; RUAS, D.; SILVEIRA, D.; VIANA, D.; MEDEIROS, R. (2007). Advanced oxidation of bleached eucalypt Kraft pulp mill effluent. **Water Science and Technology**, v.55, n.6, p.109-116.

MUNOZ, I.; RIERADEVALL, J.; TORRADES, F.; PERAL, J.; DOMENECH, X. (2006). Environmental assessment of different advanced oxidation processes applied to a bleaching Kraft mill effluent. **Chemosphere**, v.62, p.9-16.

-
- MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. (2006). Advanced oxidative decolourisation of reactive yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ process a comparative study. **Separation and Purification Technology**, v.48, p.297-303.
- NAKAMURA, Y.; SAWDA, T.; KOBAYASHI, F.; GODLIVING, M. (1997). Microbial treatment of Kraft pulp wastewater pretreated with ozone. **Water Science and Technology**, v.35, n.2-3, p.277-282.
- NATAJARA, A.T. (2002). Chromosome aberration: past, present and future. **Mutation Research**, v. 504, p.3-16.
- NBR 12713. (2004). *Ecotoxicologia Aquática -Toxicidade Aguda - Método do Ensaio com Daphnia spp (Cladocera, Crustácea)*. Rio de Janeiro: **Associação Brasileira de Normas Técnicas**.
- NBR 13373. (2005). *Ecotoxicologia Aquática -Toxicidade Crônica - Método de Ensaio com Ceriodaphnia sp. (Cladocera, Crustácea)*. Rio de Janeiro: **Associação Brasileira de Normas Técnicas**.
- NORBER-KING, T. (1993). *A Linear Interpolation Method for Sublethal Toxicity: The Inhibition Concentration (ICp) approach*. Version 2.0: USEPA-Environmental Protection Agency.
- OANH, N.T.; BENGTSSON, B.E.; REUTERGARDH, L.B.; HOA, D.T.; BERGQVIST, P.A.; BROMAN, D.; ZEBUHR, Y. (1999). Persistent organochlorines in the effluents from a chlorine-bleached Kraft integrated pulp and paper mill in Southeast Asia. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v.37, p.303-309.
- OBE, G.; PFEIFFER, P.; SAVAGE, J.R.K.; JOHANNES, C.; GOEDECKE, W.; JEPPESEN, A.T.; NATARAJAH, W.; MARTINEZ-LOPEZ, G.A.; DRETS, M.E (2002). Chromosomal aberration: formation, identification and distribution. **Mutation Research**, v.504, p. 17-36.
- OECD. (2006). Guideline for Testing Chemicals. **Organization for Economic Cooperation and Development**, p.17.
- OECD. (1992). Guideline for Testing of Chemicals - Zahn Wellens/EMPA test. **Organization for Economic Cooperation and Development**, p.8.
- OLIVEIRA-NETTO, A.L (1999). **Toxicidade de alguns metais pesados (Cd, Cr e Pb) em organismos planctônicos lacustres de região subtropical**. 85p. Tese (Doutorado): Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- OLLIS, D.; AL-EKABI, H. (1993). **Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air**. Amsterdam: Elsevier.
- PAREEK, S.; AZUMA, J.I.; MATSUI, S.; SHIMIZU, Y. (2001). Degradation of lignin and lignin model compound under sulfate reducing conditions, **Water Science and Technology**, v.44, p. 351-358.
- PECK, V.; DALEY, R. (1994). Toward a "Greener" pulp and paper industry. **Environmental Science and Technology**, v.28, n.12, p.524A-527A.
-

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BANOS, M.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.47, p.219-256.

PEREIRA, R.; ANTUNES, A.M.M.; GONÇALVES, S.M.; MARQUES, F.; GONÇALVES, F.; FERREIRA, A.C.; FREITAS, T.A.P.; ROCHA-SANTOS, M.S.; DINIZ, L.; CASTRO, I.; PERES, I.; DUARTE, A.C.(2009). The effectiveness of a biological treatment with *Rhizopus oryzae* and of photo-fenton oxidation in the mitigation of toxicity of bleached Kraft pulp mill effluent. **Water Research**, v.43.p.2471 -2480.

PEREZ,M.;TORRADES,F.;PERAL,J.;LIZAMA,C.;BRAVO,C.;CASAS,S.;FREER,J.;MANSILLA, H. (2001). Multivariate approach to photocatalytic degradation of a cellulose bleaching effluent. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.33, p.89-96.

PEREZ, M.; TORRADES, F.; DOMENECH, X.; PERAL, J. (2002). Removal of organic contaminants in paper pulp effluents by AOP: an economic study. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.77, p.525-532.

PESSALA, P.; SCHULTZ, E.; NAKARI, T.; JOUTTI, A.; HERVE, S. (2004). Evaluation of wastewater effluents by small-scale biotest and a fractionation procedure. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.59, p.263-272.

PEYTON, G.; GLAZE, W. (1988). Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet-radiation.3. Photolysis of aqueous ozone. **Environmental Science & Technology**, v.22, n.7, p.761-767.

PIGNATELLO, J.J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.36, n.1, p.1-84.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater - a review. **Science of Total Environmental**, v.333, p.37-58.

PRAT, C.; VICENTE, M.; ESPLUGAS, S. (1988). Treatment of bleaching waters in the paper industry by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Water Research**, v.22, p.663-668.

RANA, T.; GUPTA, S.; KUMAR, D.; SHARMA, S.; RANA, M.; RATHORE, V.; PEREIRA, M. (2004). Toxic effects of pulp and paper-mill effluents on male reproductive organs and some systemic parameters in rats. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v.18, p.1-7.

RANK, J.; NIELSEN, M. (1997). *Allium cepa* anaphase-telophase root tip chromosome aberration assay on N-methyl-N-Nitrosurea, maleic hydrazide, sodium azide, and ethyl methanesulfone. **Mutation Research**, v.390, p.121-127.

RANK, J.; NIELSEN, M. (2002). Genotoxicity testing of wastewater sludge using the *Allium cepa* anaphase-telophase chromosome aberration assay. **Mutation Research**, v.418, p.13-18.

RANK, J. (2003). The method of allium anaphase-telophase chromosome aberration assay. **Ekologija**, v.1, p.38-42.

REYES, F.; CHAMORRO, S.; YEBER, M.C.; VIDAL, G. (2009). Characterization of El Kraft mill effluent by toxicity identification evaluation methodology. **Water Air and Soil Pollution**, v.199, p.183-190.

RICHTERICH, K.; STEBER, J. (2001). The time-window-an inadequate criterion for the ready biodegradability assessment of technical surfactants. **Chemosphere**, v.44, p.1649-1654.

RIED, A.; MIELCKE, J.; WIELAND, A.; SCHAEFER, S.; SIEVERS, M. (2007). An overview of the integration of ozone systems in biological treatment. **Water Science and Technology**, v.55, n.12, p.253-258.

RINTALA, J.; PUHAKKA, J. (1994). Anaerobic treatment in pulp and paper mill waste management. **Bioresource Technology**, v.47, p.1-18.

RIPLEY, L.; BOYLE, W.; CONVERSE, J. (1986). Improved alkalinity monitoring for anaerobic digestion of high strength wastes. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v.58, p.406-411.

ROY-ARCAND, L.; ARCHBALD, F. (1996). Selective removal of resin and fatty acids from mechanical pulp effluents by ozone. **Water Research**, v.30, n.5, p.1269-1279.

RPDC (2007). URL: <http://www.rpdc.tas.gov.au/>. Acesso em 26 de Novembro de 2008.

RUAS, D.; MOUNTEER, A.; LOPES, A.; GOMES, B.; BRANDÃO, F.; GIRONDOLI, L. (2007). Combined chemical biological treatment of bleached eucalypt Kraft pulp mill effluent. **Water Science and Technology**, v.55, n.6, p.143-150.

RUAS, D. (2008). **Aplicação do Processo Oxidativo avançado H₂O₂/UV como Pos - tratamento de Reator Anaeróbio em Efluentes de Indústrias de Celulose Kraft Branqueada**. 150p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos: Universidade de São Paulo.

RUBILAR, O.; DIEZ, M.C.; GIANFREDA, L. (2008). Transformation of chlorinated phenolic compounds by White rot fungi. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.38, n.4, p.227-268.

SATTLER, C.; FUNKEN, K.; DEOLIVEIRA, L.; ZSCHIRNER, T.; MACHADO, A. (2004). Paper mill wastewater detoxification by solar photocatalysis. **Water Science and Technology**, v.49, n.4, p.189-193.

SAVANT, D.; ABDUL-RAHMAN, R.; RANADE, D. (2006). Anaerobic degradation of sorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater. **Bioresource Technology**, v.97, p.1092-1104.

SCAN. (1989). *W9-Test Method*. Estocolmo: **Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee**.

SCHRANK, S.; JOSE, H.; MOREIRA, R.; SCHRODER, H. (2005). Applicability of fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. **Chemosphere**, v.60, p.644-655.

SCOTT, J.; OLLIS, D. (1995). Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment. **Environmental Progress**, v.14,n.2, p.88-103.

SHARMA ,C.; PANNEERSELVAN, N. (1990). Genetic toxicology of pesticides in higher plant systems. **Critical Review in Plant Sciences**, v.9, n.5, p.409-442.

SIERRA-ALVAREZ, R.(1990). **The role of natural wood constituents on the anaerobic treatability of forest industry wastewaters**. Wageningen,Netherlands.Tese(Doutorado)-University of Wageningen.

SIERRA-ALVAREZ, R.; FIELD, J.; KORTEKAAS, S.; LETTINGA, G. (1994). Overview of the anaerobic toxicity caused by organic forest industry wastewater pollutants.**Water Science and Technology**, v.29, p.353-364.

SILVA, A.; OLIVEIRA, A.; QUINTA-FERREIRA, R. (2004). Catalytic wet oxidation of ethylene glycol: kinetics of reaction on a Mn-Ce-O catalyst.**Chemical Engineering Science**, v.59, p. 22-23.

SMAKA-KINCL, V.; STEGNAR, P.; LOVKA, M.; TOMA, M.J. (1996). The evaluation of waste, surface and ground water quality using the Allium test procedure, **Mutation Research**, v.368, p.171-179.

SMOOK, G. (1992). **Handbook for Pulp and Paper Technologists**. Vancouver: Angus Wilde Publications.

SPONZA, T. (2003). Application of toxicity tests into discharges of the pulp-paper industry in Turkey. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.54, p. 74-86.

SPEECE, R. (1996). **Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater**. Nashville Tennessee: Archae Press.

SPRINGER, A. (2000). **Industrial Environmental Control: Pulp and Paper Industry**. Atlanta: Tappi Press.

STAEHELIN, S.; BUEHLER, R.; HOIGNE, J. (1984). Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis 2.OH and HO₄ as chain intermediates.**The Journal of Physical Chemistry**, v.88, n.24, p.5999-6004.

STRATTON, S.C.; GLEADOW, P.L.; JOHNSON, A.P. (2004). Pulp mill process closure: a review of global technology developments and mill experiences in the 1990s, **Water Science and Technology**, v.50, p. 183-194.

SUTY, H.; DE TRAVERSAY, C.; COST, M. (2004). Applications of advanced process: present and future.**Water Science and Technology**, v.49, n.4, p.227-233.

TEIXEIRA ,C.; JARDIM, W. (2004). **Processos Oxidativos avançados conceitos teóricos. Caderno Temático**. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas.

THOMAS, O.; THERAULAZ, F.; AGNEL, C.; SURYANI, S. (1996).Advanced UV examination of wastewater.**Environmental Technology**, v.17, p.251-261.

-
- TOLEDO, A. (1973). **Contribuição ao estudo físico-químico de ácido húmico extraído de sedimento**. 122p. Dissertação (Mestrado) - Química: Universidade de São Paulo
- TOMIYASU, H.; FUKUTOMI, H.; GORDON, G. (1985). Kinetics and mechanisms of ozone decomposition in basic aqueous solutions. **Inorganic Chemistry**, v.24, n.19, p.2962-2966.
- TRAPIDO, M.; HIRVONEN, A.; VERESSININA, Y.; HENTUNEN, J.; MUNTER, R. (1997). Ozonation, ozone/UV and UV/H₂O₂ degradation of chlorophenols. **Ozone Science and Engineering**, v. 18, p. 75-96.
- TURKOGLU, S. (2007). Genotoxicity of five food preservatives tested on root tips of *Allium cepa* L. **Mutation Research**, v.626, p.4-14.
- TURN, B.; BOS, A. (2004). Ozone treatment and biodegradation of industrial wastewater containing thioethers. **Water Science and Technology**, v.49, n.4, p.279-285.
- UHL, M.; PLEWA, M.; BERNHARD, J.; KNAS-MULLER, S. (2003). Basic Principles of Genetic Toxicology with Emphasis on Plant Bioassays. In: **Bioassays in Plant Cells**. Austria: Katowice, p. 11-30.
- VASQUES-RODRIGUEZ, G.; BELTRAN-HERNANDEZ, R. (2004). Pruebas normalizadas para la evaluación de la biodegradabilidad de substâncias químicas. **Interciencia**, 29(10), p.568-573.
- VIDAL, G.; NIETO, J.; MANSILLA, H.; BORNHARDT, C. (2004). Combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater. **Water Science and Technology**, v.49, n.4, p.287-292.
- VIDAL, G.; VIDELA, S.; DIEZ, M. (2001). Molecular weight distribution of Pinus radiata Kraft mill wastewater treated by anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v.77, p.183-191.
- VIDAL, G.; DIEZ, M. (2005). Methanogenic toxicity and continuous anaerobic treatment of wood processing effluents. **Journal of Environmental Management**, v.74, p.317-325.
- VIDAL, G.; BECERRA, J.; HERNANDEZ, V.; DECAP, J.; XAVIER, C. (2007). Anaerobic biodegradation of sterols contained in Kraft mill effluents. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.104, n.6, p.476-480.
- VOGELPOHL, V. (2007). Applications of AOPs in wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v.55, n.12, p.207-211.
- WANG, R.; CHEN, C.; GRATZL, J. (2005). Dechlorination and decolorization of chloroorganics in pulp bleach plant E-1. **Bioresource Technology**, v.96, p.897-906.
- WINGATE K.; STUTHRIDGE, T.; WRIGTH, L.; HORWITZ, C.; COLLINS, T. (2004). Application of TAML catalysts to remove colour from pulp and paper mill effluents. **Water Science and Technology**, v. 49, n.4, p.255-260.
- WEINFOLD, R. (2009). New Pulp Fact?, **Environmental Science and Technology**, Article ASP, January 14. .
-

WELANDER, T(1988). Anaerobic process for treatment of CTMP effluent, **Water Science and Technology**, v.20, n. 1, p. 143-147.

WORLD BANK GROUP.(1998). **Pollution Prevention and Abatement Handbook**. Washington: World Bank Group.

YAN, G.; ALLEN, D. (1994). Biosorption of high molecular weight organochlorines in pulp mill effluent.**Water Resources**, v.28, n.9, p.1933-1941.

YEBER, M.; RODRIGUEZ, J.; FREER, J.; BAEZA, J.; DURAN, N., MANSILLA, H. (1999). Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater.**Chemosphere**, v.39, n.10, p.1679-1678.

YU, P., WELANDER, I (1994). Anaerobic treatment of Kraft bleaching plant effluent. **Applied Microbiology and Biotechnology**,v. 40, p. 806-811

ZAGATTO, A.; BERTOLETTI, E. (2006). **Ecotoxicologia Aquática - Princípios e Aplicações**. São Paulo: RIMA.

ZAIAT, M.; CABRAL, A.; FORESTI, E. (1994). Reator anaeróbio horizontal de leito fixo para tratamento de Águas residuárias: concepção e avaliação preliminar de desempenho. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, v.11, p.33-42.

ZHOU, H.; SMITH, D. (1997). Process parameter development for ozonation of Kraft pulp mill effluents.**Water Science & Technology**, v.35, n.2-3, p.251-259.

APENDICES

A. Metodología para a determinação de AOX no DEXTAR Vertical 1600

Preparações do equipamento e da amostra

Preparar os reagentes conforme descrito na SCAN-W9:39.

- Preencher o *scrubber* com solução de ácido sulfúrico 95%-98%.
- Ajustar o gás de arraste (oxigênio) até conseguir 3 bar de pressão.
- Conectar o tubo que traz o gás de arraste e assegurar-se que esteja borbulhando. (É recomendado pelo fabricante que o tubo do scrubber seja lavado frequentemente com acetona).
- Colocar solução de ácido acético 75% na célula de titulação, até a linha vermelha, e inserir os eletrodos imediatamente. É recomendado colocar o catodo logo após a ativação da célula. (O eletrodo preto não tem função importante, ao contrário do vermelho, que permite manter em equilíbrio os íons prata que são liberados na célula de titulação. Em razão disso, devido ao desgaste, é recomendado manter eletrodos vermelhos em estoque).
- Para ligar o sistema, primeiramente liga-se o computador e então o equipamento, aguardando-se 45 minutos para estabilização da temperatura.
- Com o computador ligado, em Open Configuration, selecionar DEXTAR VERTICAL e System Status iniciar o software. Nesse momento é recomendado revisar se as temperaturas dos fornos estão a 500°C, como sugerido pelo fabricante.
- Iniciar o trabalho da célula: procurar Action Steps e colocar:

Set stirring cell	40
Set bias (mv)	1 -315
Set gain	1 20

(Se qualquer mudança for realizada na célula, se recomenda colocar o Set Gain em zero).

- Antes de ativar a célula, a linha base deve estar estável, isto é, com o sinal oscilando entre $\pm 0,5$.
- Ativar a célula injetando de 5,0 μL a 10,0 μL de solução de NaCl - 2 mmol/L, e aguardar estabilização do sinal (± 20 minutos).
- Criar o perfil de *celltest* no software
- Teste de célula, após a ativação, injetar 100 μL da solução de NaCl - 2 mmol/L, e clicar *Analyse*.

Procedimento para análise da amostra

- Acidificar a amostra pela adição de 1,0 mL de solução concentrada de ácido nítrico por litro. (A presença de células vivas, como microrganismos, pode causar interferências. Porém, essas podem ser eliminadas durante o contato da amostra, por 8 horas, com a solução de ácido nítrico).
 - Transferir 100 mL da amostra (para o caso do branco, 100 mL de água ultra pura) em frascos de Erlenmeyer, de 250 mL, com tampa.
 - Adicionar 5,0 ml da solução estoque de nitrato de sodio preparada conforme SCAN W9:89 e 50 g de carvão ativado
 - Agitar em shaker por 1h, a 250 rpm.
 - Filtrar as amostras em equipamento de filtração, usando nitrogênio como gás de arraste.
 - Lavar os resíduos no filtro com 5 porções de 5,0 mL de solução de lavagem preparada conforme SCAN W9:89 e então secar com nitrogênio, durante 2 ou 3 min, para minimizar perturbações dos NOX.
 - Colocar o fritz de quartzo no barquinho, levar na posição 70 e seguir as recomendações do software.
 - A leitura é direta e deve ser descontada a área do branco de todas as áreas das amostras analisadas. Para isso, deve ser aberta a pasta *Evaluate Results* e seguir as recomendações do software. Recomenda-se fazer de 2 a 3 brancos.
-

Procedimento para desligar o equipamento

- Desligar o scrubber.
 - Retirar cuidadosamente a solução de ácido sulfúrico
 - Fechar o gás de arraste.
 - Zerar Set Gain
 - Retirar primeiramente o catodo e então os outros eletrodos.
 - Fechar o software Theus.
 - Esvaziar a célula de titulação.
 - Desligar o equipamento DEXTAR VERTICAL
-

B. Rotina para a calculo do CE₅₀ e do IC_{p25}.**IC_{p25}**

Programa utilizado para encontrar o resultado da **CIp = Concentração de Inibição** – Concentração real da amostra que causa redução de uma determinada percentagem na reprodução dos organismos-teste em relação ao controle (p = 25%, 50% ou outra percentagem).

1- Tela – Enter para iniciar

2- Inserir as concentrações:

- 0%(controle)
- 0.10
- 5,0
- 10,0
- 20,0, etc

Mudar de linha usando as setas

3- Depois de preencher com os resultados cada concentração, tecla – F10

4- Aparecerão – New, Save, Load, Run, Option, Plot, Quit

5- Com o auxílio das setas escolher opção – Options – Enter

6- Preencher os campos com as informações:

- Data – início e término do teste
- Substância/Efluente/Amostra
- Espécie testada (*Ceriodaphnia silvestrii* ou *Ceriodaphnia dubia*)
- Duração do teste (7 dias)
- Tipo de teste (crônico)
- Tipo de água (reconstituída)
- Unidade das concentrações (% , grama, mililitro, etc)
- Nome da amostra
- Operador
- P value : 25
- Randon number seed: não alterar
- Número de recombinações : não alterar
- Output Device : Screen – resultado

Print – imprimir

Disk file – salvar

7- F10

8- Novamente F10

9- Aparecerão as opções - New, Save, Load, Run, Option, Plot, Quit.

Usar - Run – Enter

10 - Resultado da interpolação linear estimada

CE₅₀

Passos do Trimmed Spearman - Karber

Gwbasic.exe

F₃. - Digita Jspear (Enter)

F₂ - (Enter)

Não

Data do teste

Nº teste

Estimar EC50 : E

Espécie:

Substância:

Unidade:

5 (em ordem crescente, menos o controle)

1

2

3

4

5

Nº de indivíduos em cada concentração

horas : 48

Para plotar o gráfico (N)

Para sair - System

C. Registro fotográfico da montagem do ensaio com *Allium cepa* L.**Tabela C1 – Registro fotográfico das etapas do ensaio com *Allium cepa* L.**

Etapas	Observações
Seleção das sementes de cebola.	
Germinação em água Milli-Q	
Exposição aos tratamentos	

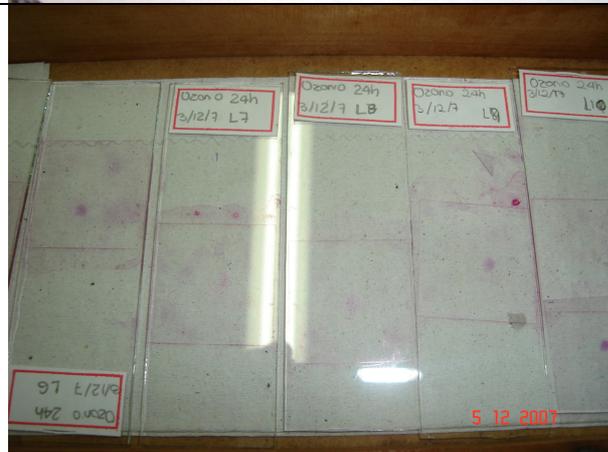
Fixação



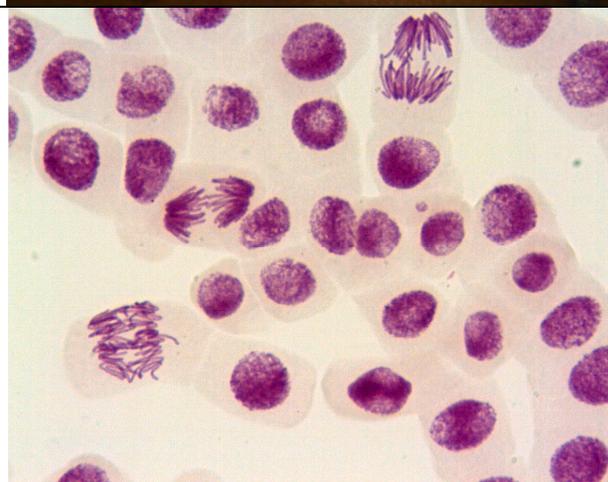
Coloração das raízes



Preparação da lâmina



Leitura



D. Metodologia do ensaio de Zahn Wellens (Adaptado de OECD-302B)

Introdução

O propósito desse ensaio é avaliar o potencial de biodegradabilidade última de substâncias não voláteis, solúveis em água, quando expostas a altas concentrações de microrganismos. A substância ou mistura complexa a ser estudada usualmente deve estar em concentração entre 50 mg/L e 400 mg/L de COd ou entre 100 mg/L e 1000 mg/L de DQO. Essas concentrações relativamente altas permitem resultados mais confiáveis.

Princípio

Uma mistura contendo a substância teste, nutrientes e concentração relativamente alta de lodos é agitada e aerada entre 20°C e 25°C, no escuro ou luz difusa, durante 28 dias. Controles contendo apenas o lodo e os nutrientes no meio mineral devem ser operados paralelamente. O processo de biodegradação é monitorado pela determinação de carbono orgânico dissolvido ou da demanda química de oxigênio em amostras filtradas em membrana de acetato de celulose, de 0,45µm, coletadas diariamente, ou em intervalos definidos. A porcentagem de biodegradação no tempo (t) é calculada com a equação D1. Essa porcentagem plotada contra o tempo permite determinar a curva de biodegradação.

$$D_t = \left[1 - \frac{C_t - C_b}{C_a - C_{ab}} \right] * 100 \quad (D1)$$

Na qual:

D_t : Biodegradação no tempo t (%);

C_a : Valor de COd ou DQO na mistura (lodos + substância + meio mineral) , três horas após o início do ensaio (mg/L);

C_t : Valores de COd ou DQO na mistura no tempo t (mg/L);

C_b : Valores de COd ou DQO no branco no tempo t (mg/L);

C_{ab} : Valores de COd ou DQO no branco, medidos três horas após o início do ensaio (mg/L).

Preparação dos reatores

Em um frasco de vidro, colocar 500 mL de meio mineral, um volume adequado da substância ou efluente a ser analisado e quantidade de inóculo, que permitam atingir concentrações entre 50 e 400 mg/L de COd e 0,2 a 1,0 g de massa seca/L no volume final. Completar com meio mineral até 1000 mL ou 1500 mL, se necessário, dependendo do número de amostras a serem tomadas.

Composição do meio mineral

- solução A (8,5g de KH_2PO_4 + 21,75 g de K_2HPO_4 + 33,4 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0,5 g de NH_4Cl e completar para 1L).
- solução B (27,5 g de CaCl + 36,4 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e completar para 1L).
- solução C (22,5 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e completar para 1L).
- solução D (0,25 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e completar para 1L).

Transferir para balão volumétrico de 1000 mL, contendo cerca de 900ml de água destilada, 10ml da solução A; 1,0mL da solução B; 1,0mL da solução C e 1,0mL da solução D. Completar o volume do balão e homogeneizar a solução.

Preparar em frasco de vidro, para o controle, uma mistura contendo apenas o inóculo e o meio mineral, com volume idêntico aos das amostras analisadas. Na Tabela D1 podem ser observadas as condições experimentais adotadas durante o ensaio.

Tabela D1. Condições experimentais finais adotadas durante o ensaio ZW.

Componentes	Concentração de sólidos no licor misto, g/L em SST no volume final	Distribuição dos componentes no licor misto	
Inóculo	3,980	-----	
Branco (controle)	1,170	Inóculo	= 150 mL
		Meio mineral	= 400 mL
Efluente RAHLF	0,790	Inóculo	= 150 mL
Efluente ozônio	0,830	Meio mineral	= 400 mL
Efluente ozônio/UV	0,830	Amostra	= 500 mL

Procedimento

Manter a aeração e a agitação continuamente para que os níveis de oxigênio dissolvido sejam maiores que 2 mg/L. Regularmente deve ajustar-se o pH para manter valores entre 6,5 e 8,0.

Para um acompanhamento adequado da biodegradabilidade da mistura estudada, a determinação do COd deve ser realizada :

- $3h \pm 30$ min após o início do ensaio - para determinar se o fenômeno de adsorção no lodo ativado pode interferir na biodegradação.

- Pelo menos em quatro ocasiões no intervalo entre o primeiro e o 27 dia;

- Nos dias 27 e 28 de operação, se a estabilidade foi atingida, ou nos últimos dois dias do experimento quando a estabilidade apresenta-se após esse período.

Interpretação de resultados

Os resultados são considerados válidos se a remoção de DQO ou COd na suspensão for relativamente gradual ao longo do tempo. Valores baixos ou zero na porcentagem de biodegradabilidade indicam inibição da população microbiana.

As Figuras D1 e D2 mostram o registro fotográfico da montagem do ensaio.



Figura D1. Vista geral do inóculo



Figura D2. Vista geral da montagem do teste de Zahn- Wellens

E. Resultados da produção de ozônio.

Na Tabela E1 observam-se os resultados da produção de ozônio calculados conforme metodologia descrita no capítulo de material e métodos. Destaca-se que todos os ensaios foram feitos com 500 mL da solução de KI (2%) no reator utilizado posteriormente na aplicação dos processos de oxidação avançada.

Tabela E1- Produção estimada de ozônio no gerador EAGLESAT PXZ3507.

Produção de ozônio informada pelo fabricante	
4, 2 g/h±10%	
Ensaio	Produção estimada (g/h)
1	4,8
2	4,5
3	3,8

Produção de ozônio informada pelo fabricante	
1,4 g/h±10%	
Ensaio	Produção estimada (g/h)
1	1,5
2	1,4
3	1,8
4	1,8
5	1,4

F. Resultados experimentais.

Tabela F1. Dados experimentais da Demanda química de oxigênio – RAHLF-I

Dia	Data	DQO (mg/L)	
		Afluente	Efluente
4	2/2/2007	1272	860
6	2/4/2007	1125	633
7	2/5/2007	1229	727
9	2/7/2007	1107	595
11	2/9/2007	1217	643
17	2/15/2007	1225	483
21	2/19/2007	1149	469
24	2/22/2007	1121	584
28	2/26/2007	1051	604
30	2/28/2007	1006	499
33	3/3/2007	837	502
36	3/6/2007	846	379
37	3/7/2007	1301	333
39	3/9/2007	1147	553
42	3/12/2007	958	556
44	3/14/2007	1341	494
50	3/20/2007	1268	465
53	3/23/2007	1116	457
56	3/26/2007	1220	517
60	3/30/2007	1338	503
63	4/2/2007	1180	464
66	4/5/2007	1135	525
70	4/9/2007	1237	528
74	4/13/2007	1192	487
77	4/16/2007	1144	431
79	4/18/2007	1045	416
84	4/23/2007	1197	480
91	4/30/2007	1068	438
93	5/2/2007	1228	407
105	5/14/2007	1211	392
106	5/15/2007	1118	436
112	5/21/2007	1208	485
122	5/31/2007	1190	621
128	6/6/2007	1103	559

Tabela F2 - Dados experimentais do pH – RAHLF-I

Dia	Data	pH	
		Afluente	Efluente
1	1/30/2007	6.8	
2	1/31/2007	6.6	7.5
3	2/1/2007	7.1	7.9
4	2/2/2007	7.0	7.5
5	2/3/2007	7.1	7.6
6	2/4/2007	7.4	8.1
7	2/5/2007	7.2	7.5
9	2/7/2007	7.5	7.6
11	2/9/2007	7.3	7.9
14	2/12/2007	7.3	8.0
17	2/15/2007	7.1	8.0
24	2/22/2007	7.2	7.8
28	2/26/2007	7.1	7.9
30	2/28/2007	7.1	8.0
32	3/2/2007	7.4	8.0
36	3/6/2007	7.3	8.1
37	3/7/2007	7.1	7.9
39	3/9/2007	7.2	8.1
42	3/12/2007	7.3	8.2
45	3/15/2007	6.9	8.1
50	3/20/2007	7.0	8.2
53	3/23/2007	7.3	8.1
56	3/26/2007	7.0	8.1
60	3/30/2007	6.8	8.1
63	4/2/2007	7.0	8.0
70	4/9/2007	7.1	8.0
74	4/13/2007	7.0	8.0
77	4/16/2007	6.8	8.0
80	4/19/2007	6.9	8.0
84	4/23/2007	6.8	8.0
87	4/26/2007	7.5	8.1
94	5/3/2007	6.9	8.1
98	5/7/2007	7.1	8.2
112	5/21/2007	7.4	8.1
116	5/25/2007	7.0	7.9
119	5/28/2007	7.3	8.1
122	5/31/2007	7.1	8.1
125	6/3/2007	7.2	8.0
128	6/6/2007	7.1	8.1

Tabela F3 - Dados experimentais da Alcalinidade – RAHLF-I

Data	Dia	Alc. Parcial (mg CaCO ₃ /L)		Alc. Intermet. (mg CaCO ₃ /L)		Alc. total (mg CaCO ₃ /L)	
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
2/3/2007	5	104	613	139	224	243	838
2/4/2007	6	152	279	130	67	282	346
2/5/2007	7	109	463	132	198	240	661
2/7/2007	9	182	502	140	135	323	637
2/9/2007	11	110	544	142	100	252	644
2/12/2007	14	343	490	124	163	467	654
2/15/2007	17	143	460	137	162	281	622
2/22/2007	24	272	545	150	135	422	680
2/26/2007	28	343	586	198	116	541	702
3/2/2007	32	354	511	181	184	535	694
3/6/2007	36	365	543	182	166	547	709
3/9/2007	39	362	561	146	148	508	709
3/12/2007	42	395	576	152	133	547	709
3/15/2007	45	314	609	158	123	472	732
3/20/2007	50	321	561	149	119	470	680
3/23/2007	53	268	486	171	145	438	631
3/26/2007	56	250	548	145	132	395	680
3/30/2007	60	85	605	127	90	213	694
4/2/2007	63	304	550	163	130	467	680
4/9/2007	70	297	564	175	130	472	694
4/13/2007	74	301	540	153	155	454	694
4/16/2007	77	250	564	114	159	365	723
4/19/2007	80	87	537	137	158	224	694
4/23/2007	84	191	519	158	161	349	680
4/26/2007	87	506	629	185	163	692	793
5/3/2007	94	343	590	178	90	521	680
5/7/2007	98	453	629	204	65	657	694
5/21/2007	112	347	680	145	116	492	796
5/25/2007	116	238	609	145	178	383	787
5/28/2007	119	360	669	151	118	511	787
5/31/2007	122	135	571	128	153	263	725
6/3/2007	125	89	571	460	153	549	725
6/6/2007	128	186	600	143	145	329	745

Tabela F4 - Dados experimentais dos Ácidos voláteis totais – RAHLF-I

Data	Dia	Ác. Voláteis (mg HAc/L)	
		Afluente	Efluente
2/3/2007	5	95	113
2/4/2007	6	140	56
2/5/2007	7	154	63
2/7/2007	9	127	54
2/9/2007	11	168	56
2/12/2007	14	70	30
2/15/2007	17	144	35
2/22/2007	24	91	35
2/26/2007	28	96	29
3/2/2007	32	98	41
3/6/2007	36	95	19
3/9/2007	39	91	19
3/12/2007	42	77	35
3/15/2007	45	116	46
3/20/2007	50	127	49
3/23/2007	53	119	42
3/26/2007	56	109	42
3/30/2007	60	168	42
4/2/2007	63	109	49
4/9/2007	70	123	39
4/13/2007	74	140	49
4/16/2007	77	137	42
4/19/2007	80	109	42
4/23/2007	84	147	46
4/26/2007	87	112	42
5/3/2007	94	126	49
5/7/2007	98	112	46
5/21/2007	112	98	63
5/25/2007	116	144	72
5/28/2007	119	98	40
5/31/2007	122	192	80
6/3/2007	125	172	68
6/6/2007	128	144	69

Tabela F5 - Dados experimentais do Cloreto – RAHLF-I

Dia	Data	Cloreto (mg Cl⁻/L)	
		Afluente	Efluente
43	3/16/2007	325	420
49	3/22/2007	308	405
56	3/29/2007	378	445
63	4/5/2007	310	343
69	4/11/2007	398	483
77	4/19/2007	515	485
81	4/23/2007	475	515
91	5/3/2007	383	505
104	5/16/2007	403	583
109	5/21/2007	378	453

Tabela F6 - Dados experimentais – RAHLF + Ozônio- I.

Data	Amostras/consumo específico ozônio	pH	Cor (U.C)	Cloreto (mg Cl/l)	AOX (mg/l)	DQOb (mg/l)	DQOd (mg/l)	COd (mg/L)
4/5/2007	AF-RAHLF	7.3	675	465		1135		341
	EF-RAHLF	8.1	500	455		525		288
	0,15	8.0	550	510		509		252
	0,29	8.1	425	515		434		240
	0,45	8.1	425	505		476		237
	0,74	8.2	225	485		410		228
4/9/2007	AF-RAHLF	7.3	675	460	13.52	1071		292
	EF-RAHLF	8.0	600	450	8.89	679		130
	0,15	7.9	500	435	6.84	468		124
	0,29	7.9	425	433	6.33	445		120
	0,45	8.0	400	445	7.13	407		119
	0,74	8.0	275	475	7.06	447		121
4/16/2007	AF-RAHLF	7.0	625	425	14.54	1144	848	357
	EF-RAHLF	8.0	500	380	8.51	431	413	131
	0,15	8.0	425	443	4.38	426	409	124
	0,29	8.1	375	443	5.34	420	383	128
	0,45	8.0	350	453	5.44	409	374	118
	0,74	7.9	275	450	4.66	397	381	118
4/24/2007	AF-RAHLF	7.3	600	475	14.54	1197	843	400
	EF-RAHLF	8.2	525	500	8.51	480	382	131
	0,15	8.2	525	503	5.5	419	379	129
	0,29	8.1	450	525	4.74	399	374	135
	0,45	8.2	400	518	4.41	357	351	128
	0,74	8.2	325	568	4.02	348	320	130
4/30/2007	AF-RAHLF	6.9	650	550	8.45	1068	860	325
	EF-RAHLF	7.9	425	500	5.69	438	354	192
	0,15	8.0	400	560	4.66	427	409	156
	0,29	7.9	325	478	3.75	389	389	176
	0,45	8.0	225	495	3.24	385	385	221
	0,74	8.0	175	533	3.5	379	376	153
5/7/2007 (avaliação da toxicidade aguda)	AF-RAHLF	6.1	785	390	13.53	893		272
	EF-RAHLF	7.9	520	378	6.33	495		135
	0,15	8.0	470	370	4.74	430		133
	0,29	8.1	425	405	4.02	427		134
	0,45	8.0	395	415	4.18	420		130
	0,74	8.1	340	433	3.2	402		125
5/14/2007 (avaliação da toxicidade aguda)	AF-RAHLF	7.2	1275	680	15.51	1211	787	284
	EF-RAHLF	7.8	470	473	12.41	392	387	141
	0,15	8.0	370	408	7.16	381	374	141
	0,29	8.0	285	440	5.02	347	355	141
	0,45	8.1	230	370	3.74	326	342	128
	0,74	8.1	175	360	3.71		282	128
5/21/2007 (avaliação da toxicidade aguda)	AF-RAHLF	7.4		390	21.71	1208	805	295
	EF-RAHLF	7.9		418	9.27	485	396	140
	0,15	8.1		478	7.17	449		138
	0,29	8.2		493	7.38	431		141
	0,45	8.0		418	6.36	424	388	134
	0,74	8.0		433	6.17	408	383	141

Tabela F7 - Dados experimentais das absorvâncias em diferentes comprimentos de onda na região do espectro UV-VIS – RAHLF + Ozônio- I.

Data	Amostras/consumo específico ozônio	205nm	215nm	254nm	272nm	280nm	346nm
4/24/2007	AF-RAHLF		0.992	0.382	0.328	0.312	0.109
	EF-RAHLF		1.113	0.395	0.303	0.285	0.103
	0,15		0.835	0.36	0.265	0.24	0.117
	0,29		0.759	0.331	0.243	0.218	0.111
	0,45		0.117	0.388	0.272	0.23	0.123
	0,74		0.667	0.292	0.211	0.182	0.103
4/30/2007	AF-RAHLF		1.06	0.416	0.319	0.305	0.072
	EF-RAHLF		0.901	0.36	0.266	0.255	0.062
	0,15		0.812	0.329	0.239	0.228	0.055
	0,29		0.771	0.303	0.218	0.215	0.051
	0,45		0.707	0.276	0.197	0.204	0.045
	0,74		0.67	0.275	0.196	0.174	0.044
	C5		0.546	0.138	0.089	0.102	0.017
5/7/2007 (avaliação da toxicidade aguda)	AF-RAHLF	1.302	1.04	0.394	0.34	0.316	0.07
	EF-RAHLF	1.016	0.839	0.33	0.248	0.231	0.056
	0,15	0.905	0.76	0.3	0.219	0.202	0.051
	0,29	0.863	0.733	0.294	0.213	0.195	0.054
	0,45	0.793	0.677	0.276	0.199	0.182	0.053
	0,74	0.729	0.627	0.245	0.175	0.159	0.047
5/14/2007 (avaliação da toxicidade aguda)	AF-RAHLF	1.452	1.126	0.368	0.312	0.29	0.063
	EF-RAHLF	0.994	0.814	0.325	0.242	0.226	0.053
	0,15	0.908	0.757	0.277	0.2	0.183	0.046
	0,29	0.729	0.617	0.237	0.169	0.154	0.039
	0,45	0.674	0.571	0.217	0.153	0.139	0.034
	0,74	0.581	0.494	0.184	0.128	0.116	0.03
5/21/2007 (avaliação da toxicidade aguda)	AF-RAHLF	1.433	1.162	0.427	0.332	0.316	0.07
	EF-RAHLF	1.151	0.953	0.387	0.29	0.272	0.068
	0,15	1.057	0.889	0.36	0.264	0.244	0.063
	0,29	1.03	0.891	0.349	0.251	0.231	0.061
	0,45	0.913	0.774	0.31	0.226	0.207	0.057
	0,74	0.905	0.765	0.301	0.218	0.2	0.056

FD. 1:10 (Diluição em ácido sulfúrico 3% w/w).

Tabela F8 - Dados experimentais – RAHLF + Ozônio/UV- I.

Data	Amostras/consumo específico ozônio	pH	Cor (U.C)	Cloreto s (Cl-)	AOX (mg/l)	DQOb (mg/l)	DQOd (mg/l)	COd (mg/L)
5/29/2007	AF-RAHLF	7.0	325	389		1098	982	441
	EF-RAHLF	7.7	445	430		508	450	339
	0,74	8.3	200	348		449	365	322
6/11/2007 (avaliação da toxicidade aguda)	AF-RAHLF	7.0	350	303	21.7	1041	1013	446
	EF-RAHLF	7.8	400	268	8.73	516	516	179
	0,74	8.3	275	405	4.2	364	369	176
7/11/2007	AF-RAHLF	7.0	350	303	21.7	1041	1013	446
	EF-RAHLF	7.8	400	268	8.73	516	516	179
	0,74	8.3	275	440	5.95	364	351	176
8/11/2007	AF-RAHLF	7.0	350	303	21.7	1041	1013	446
	EF-RAHLF	7.8	400	268	8.73	516	516	179
	0,74	8.3	300	325	5.82	356	331	172

Tabela F9 - Dados experimentais das absorbâncias em diferentes comprimentos de onda na região do espectro UV-VIS – RAHLF + Ozônio/UV- I.

Data	Amostras/consumo específico ozônio	190nm	205nm	215nm	254nm	272nm	280nm	346nm
5/29/2007	AF-RAHLF	0.619	1.305	1.032	0.386	0.299	0.286	0.06
	EF-RAHLF	0.576	1.119	0.908	0.367	0.28	0.261	0.06
	0,74	0.459	0.798	0.672	0.264	0.193	0.178	0.047
6/11/2007 (avaliação da toxicidade aguda)	AF-RAHLF	0.685	1.577	1.266	0.466	0.356	0.337	0.092
	EF-RAHLF	0.539	1.153	0.941	0.37	0.285	0.268	0.065
	0,74	0.451	0.839	0.708	0.265	0.196	0.181	0.048
7/11/2007	AF-RAHLF	0.685	1.577	1.266	0.466	0.356	0.337	0.092
	EF-RAHLF	0.539	1.153	0.941	0.37	0.285	0.268	0.065
	0,74	0.4	0.812	0.684	0.254	0.187	0.172	0.044
8/11/2007	AF-RAHLF	0.685	1.577	1.266	0.466	0.356	0.337	0.092
	EF-RAHLF	0.539	1.153	0.941	0.37	0.285	0.268	0.065
	0,74	0.427	0.807	0.679	0.251	0.185	0.169	0.042

FD. 1:10 (Diluição em ácido sulfúrico 3% m/m).

Tabela F10 - Dados experimentais da Demanda química de oxigênio – RAHLF-II.

Dia	Data	DQOb (mg/L)	
		Afluente	Efluente
4	8/20/2007	2395	1417
6	8/22/2007	2331	1259
11	8/27/2007	2241	1121
12	8/28/2007	2115	952
18	9/3/2007	2368	894
20	9/5/2007	2347	920
25	9/10/2007	2336	1063
28	9/13/2007	2315	1142
33	9/18/2007	2484	1303
39	9/24/2007	2685	1279
49	10/4/2007	2606	1279
60	10/15/2007	2199	1084
67	10/22/2007	2141	965
70	10/25/2007	2632	1110
81	11/5/2007	2506	1113
83	11/7/2007	2506	1160
88	11/12/2007	2521	1150
95	11/19/2007	2537	1131
97	11/21/2007	2537	1158
98	11/22/2007	2537	1226
99	11/23/2007	2537	1179
102	11/26/2007	2521	1216
127	12/21/2007	2546	1271
215	3/18/2008	2391	1124
221	3/24/2008	2220	1100
225	3/28/2008	2305	1158
228	3/31/2008	2310	1142
232	4/4/2008	2391	1205
238	4/10/2008	2273	1115
244	4/16/2008	2299	1049
250	4/22/2008	2173	997
256	4/28/2008	2241	978
258	4/30/2008	2210	944
265	5/7/2008	2252	1045
270	5/12/2008	2284	1089
277	5/19/2008	2326	1018
287	5/29/2008	2410	1100
294	6/5/2008	2167	1100
299	6/10/2008	2220	1195
306	6/17/2008	2336	1115

Tabela F11 - Dados experimentais do pH – RAHLF-II.

Dia	Data	pH	
		Afluente	Efluente
4	8/20/2007	7.0	7.8
6	8/22/2007	7.2	8.0
13	8/29/2007	7.8	8.3
18	9/3/2007	6.9	8.1
20	9/5/2007	6.9	8.0
25	9/10/2007	7.8	8.8
28	9/13/2007	7.0	8.2
33	9/18/2007		8.4
35	9/20/2007		8.5
41	9/26/2007		8.5
42	9/27/2007		8.5
60	10/15/2007	7.9	8.5
67	10/22/2007	7.4	8.8
70	10/25/2007	7.0	8.6
77	11/1/2007	7.1	8.9
81	11/5/2007	7.5	8.8
83	11/7/2007	7.5	8.8
85	11/9/2007	7.1	8.9
88	11/12/2007	7.3	8.8
95	11/19/2007	7.3	8.9
99	11/23/2007	7.4	8.9
102	11/26/2007	7.3	8.9
104	11/28/2007	7.6	8.9
127	12/21/2007	7.4	8.3
188	2/20/2008	7.3	8.3
193	2/25/2008	7.4	7.8
200	3/3/2008	7.3	8.3
202	3/5/2008	7.4	7.7
204	3/7/2008	7.3	7.7
207	3/10/2008	7.3	8.4
211	3/14/2008	7.4	8.4
215	3/18/2008	7.6	8.6
217	3/20/2008	7.4	8.5
221	3/24/2008	7.2	8.5
228	3/31/2008	7.4	8.7
235	4/7/2008	7.3	8.6
238	4/10/2008	7.3	8.8
244	4/16/2008	7.2	8.8
250	4/22/2008	7.5	8.6
256	4/28/2008	7.4	8.6
264	5/6/2008	7.3	8.8
270	5/12/2008	7.3	8.8
277	5/19/2008	7.3	8.6
285	5/27/2008	7.1	8.8
287	5/29/2008	7.1	8.7
292	6/3/2008	7.6	8.8
298	6/9/2008	7.5	8.6
306	6/17/2008	7.5	8.7

Tabela F12 -Dados experimentais da Alcalinidade – RAHLF-II.

Dia	Data	Alc. Parcial (mg CaCO ₃ /L)		Alc. Intermet. (mg CaCO ₃ /L)		Alc. total (mg CaCO ₃ /L)	
		Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
4	8/20/2007	176	988	314	626	490	1614
6	8/22/2007		1214		592		1806
13	8/29/2007	672	1261	388	438	1060	1699
18	9/3/2007	152	1289	367	536	519	1825
20	9/5/2007	176	1287	388	608	564	1895
28	9/13/2007		1303		716	571	2019
60	10/15/2007	680	1282	321	398	1000	1680
67	10/22/2007	683	1328	326	372	1009	1699
70	10/25/2007	155	1296	328	397	483	1693
77	11/1/2007	165	1660	342	525	507	2185
85	11/9/2007	163	1521	348	497	511	2018
88	11/12/2007	158	1567	597	511	486	2164
95	11/19/2007	148	1544	321	507	468	1873
99	11/23/2007	146	1422	307	452	453	1874
104	11/28/2007	182	1530	350	470	533	2001
127	12/21/2007	164	1476	329	461	493	1938
193	2/25/2008	132	1114	330	591	463	1705
202	3/5/2008	150	1031	346	578	495	1609
204	3/7/2008	149	1006	354	577	503	1583
207	3/10/2008	138	1055	331	525	469	1580
211	3/14/2008	141	1016	337	502	478	1518
215	3/18/2008	159	1066	330	470	490	1536
221	3/24/2008	144	1104	332	481	476	1585
228	3/31/2008	161	1140	326	518	488	1679
235	4/7/2008	156	1104	334	436	491	1540
238	4/10/2008	150	1228	349	366	499	1594
244	4/16/2008	153	1170	327	362	480	1532
250	4/22/2008	161	1200	314	389	475	1589
256	4/28/2008	158	1327	338	373	496	1700
264	5/6/2008	153	1248	311	396	464	1769
270	5/12/2008	163	1344	337	444	500	1788
277	5/19/2008	156	1517	330	319	486	1835
285	5/27/2008	136	1367	355	361	491	1728
292	6/3/2008	169	1294	353	357	522	1652
298	6/9/2008	180	1125	361	536	541	1662
306	6/17/2008		1198		426		1624

Tabela F13 - Dados experimentais dos Ácidos voláteis totais – RAHLF-II.

Data	Dia	Ác. Voláteis (mg HAc/L)	
		Afluente	Efluente
8/20/2007	4	97	59
8/22/2007	6		44
8/29/2007	13	670	282
9/3/2007	18	534	234
9/5/2007	20	826	330
9/13/2007	28	567	334
10/15/2007	60	287	141
10/22/2007	67	287	158
10/25/2007	70	609	181
11/1/2007	77	564	160
11/9/2007	85	640	235
11/12/2007	88	588	346
11/19/2007	95	588	259
11/23/2007	99	541	294
11/28/2007	104	565	277
12/21/2007	127	553	286
2/25/2008	193	612	430
3/5/2008	202	640	499
3/7/2008	204	654	470
3/10/2008	207	649	381
3/14/2008	211	623	442
3/18/2008	215	588	447
3/24/2008	221	602	362
3/31/2008	228	597	423
4/7/2008	235	602	372
4/10/2008	238	560	397
4/16/2008	244	553	376
4/22/2008	250	569	353
4/28/2008	256	612	303
5/6/2008	264	616	390
5/12/2008	270	600	310
5/19/2008	277	621	242
5/26/2008	284	640	332
6/3/2008	292	652	447
6/9/2008	298	640	372
6/17/2008	306		393

Tabela F14 - Dados experimentais – RAHLF + Ozônio- II.

Data	Amostras/consumo específico ozônio	pH	Color (U.C)	Cloreto (mgCl-L)	AOX (mg/l)	DQOb (mg/l)	DQOd (mg/l)	COd (mg/L)	DBO (mg/L)
5/11/2007	AF- RAHLF	7.53	1150	780	24.46	2506	2310	1007	
	EF-RAHLF	8.98	1625	1145	11.19	1113	1049	454	
	0,71	8.86	400	1123	7.3	920	904	412	
7/11/2007	AF- RAHLF	7.47	1050	685	21.77	2506	2099	915	1174
	EF-RAHLF	8.83	1625	1290	11.55	1160	1041	437	318
	0,71	8.88	525	1137	9.1	1049	1010	436	285
12/11/2007	AF- RAHLF	7.21	1175	685	23.79	2521	2395	1029	
	EF-RAHLF	8.78	1850	1080	13.15	1150	1131	424	
	0,71	8.91	425	1137	8.4	1105	1078	422	
19/11/2007 (teste toxicidade preliminar)	AF- RAHLF	7.31				2537		895	1071
	EF-RAHLF	8.70				1131		449	207
	0,71	8.84				1026		366	218
26/11/2007 (teste de toxicidade aguda, crônica e mutagenicidade)	AF- RAHLF	7.30				2521			
	EF-RAHLF	8.93				1216			
	0,71	8.87				967			
3/4/2008	Afluente	7.34	815	605		2391	2115		
	Efluente	8.55	1505	930		1205	1084		
	C4	8.84	290	875		1137	1026		
29/04/08 (teste Zanh Wellens)									
29/05/08 (teste de toxicidade crônica)	AF- RAHLF					2410			
	EF-RAHLF	8.71				1100			
	0,71					1075			

Tabela F15 - Dados experimentais das absorvâncias em diferentes comprimentos de onda na região do espectro UV-VIS – RAHLF + Ozônio- II.

Data	Amostras/consumo específico ozônio	205nm	215nm	254nm	272nm	280nm	346nm
5/11/2007	AF- RAHLF	1.995	1.654	1.019	0.593	0.485	0.094
	EF-RAHLF	1.587	1.335	0.548	0.440	0.400	0.106
	0,71	1.129	0.973	0.363	0.272	0.247	0.050
7/11/2007	AF- RAHLF	1.774	1.443	0.925	0.525	0.431	0.078
	EF-RAHLF	1.488	1.233	0.507	0.401	0.363	0.092
	0,71	1.177	0.985	0.381	0.283	0.254	0.048
12/11/2007	AF- RAHLF	2.038	1.684	1.044	0.605	0.495	0.098
	EF-RAHLF	1.535	1.284	0.542	0.426	0.388	0.107
	0,71	1.105	0.936	0.359	0.270	0.245	0.053
3/4/2008	AF- RAHLF	1.637	1.351	1.012	0.536	0.422	0.073
	EF-RAHLF	1.093	0.921	0.392	0.312	0.284	0.074
	0,71	0.727	0.620	0.227	0.167	0.152	0.031

Tabela F16 -Dados experimentais – RAHLF + Ozônio/UV- II.

Data	Amostras/consumo específico ozônio	pH	Cor (U.C)	Cloreto (mgCl-/L)	AOX (mg/l)	DQOb (mg/l)	DQOd (mg/l)	COd (mg/L)	DBO
5/11/2007	AF- RAHLF	7.53	1150	780	24.46	2506	2310	1007	1174
	EF-RAHLF	8.82	1625	1145	11.19	1113	1049	454	318
	0,71	8.86	350	1128	6.00	888	867	385	405
7/11/2007	AF- RAHLF	7.47	1050	685	21.77	2506	2099	915	1174
	EF-RAHLF	8.85	1625	1290	11.55	1160	1041	437	318
	0,71	8.90	375	1202	6.87	1034	941	384	414
12/11/2007	AF- RAHLF	7.21	1175	685	23.79	2521	2395	1029	
	EF-RAHLF	8.84	1850	1080	13.15	1150	1131	424	
	0,71	8.92	375	1153	6.29	1084	984	380	
19/11/2007 (teste toxicidade preliminar)	AF- RAHLF	7.31				2537		895	1071
	EF-RAHLF	8.87				1131		449	207
	0,71	8.84				933		389	235
26/11/2007 (teste de toxicidade aguda, crônica e mutagenicidade)	AF- RAHLF	7.30				2521			
	EF-RAHLF	8.87				1216			
	0,71	8.84				994			
3/4/2008	AF- RAHLF	7.34	815	605		2391	2115		
	EF-RAHLF	8.63	1505	930		1205	1084		
	0,71	8.78	250	875		1094	967		
29/04/08 (teste Zahn Wellens)									
29/05/2008 (teste toxicidade crônica)	AF- RAHLF					2410			
	EF-RAHLF	8.71	27			1100			
	0,71					1075			

Tabela F17 - Dados experimentais das absorvâncias em diferentes comprimentos de onda na região do espectro UV-VIS – RAHLF + Ozônio/UV- II.

Data	Amostras/consumo específico ozônio	205nm	215nm	254nm	272nm	280nm	346nm
5/11/2007	AF- RAHLF	1.995	1.654	1.019	0.593	0.485	0.094
	EF-RAHLF	1.587	1.335	0.548	0.44	0.4	0.106
	0,71	1.058	0.905	0.33	0.248	0.226	0.046
7/11/2007	AF- RAHLF	1.774	1.443	0.925	0.525	0.431	0.078
	EF-RAHLF	1.488	1.233	0.507	0.401	0.363	0.092
	0,71	1.101	0.917	0.334	0.262	0.238	0.05
12/11/2007	AF- RAHLF	2.038	1.684	1.044	0.605	0.495	0.098
	EF-RAHLF	1.535	1.284	0.542	0.426	0.388	0.107
	0,71	1.004	0.851	0.315	0.239	0.218	0.049
3/4/2007	AF- RAHLF	1.637	1.351	1.012	0.536	0.422	0.073
	EF-RAHLF	1.093	0.921	0.392	0.312	0.284	0.074
	0,71	0.707	0.595	0.208	0.157	0.143	0.031

Tabela F18 - Dados experimentais do estudo cinético aplicando Ozônio – II.

Data	Tempo (min)	T (C)	DQOd (mg/l)	AOX (mgCl-/l)	LSA (mg/l)
18/09/2007 pH= 8.42	AF-RAHFL	23	2226	22.58	452
	0		1171	12.02	350
	10		1121	----	304
	20		1076	-----	291
	30		1055		273
	40		973	7.62	266
	50		973	--	254
	60		---	--	258
20/09/2007 pH=8.45	AF-RAHFL	22	2241	22.58	428
	0		1158	11.75	333
	10		1126	9.47	283
	20		1023	---	252
	30		1041	--	252
	40		1018	7.59	243
	50		991	--	230
	60		---	--	226
26/09/2007 pH=8.49	AF-RAHFL	24		21.71	452
	0			10.89	349
	10			9.41	287
	20			7.92	267
	30			7.17	246
	40			7.07	244
	50			6.98	230
	60			6.30	220
27/09/2007 pH=8.46	AF-RAHFL	24	1982	19.78	400
	0		1253	13.26	362
	10		1115	10.50	295
	20		1075	9.38	274
	30		1089	9.37	265
	40		1063	8.91	231
	50		978	8.45	223
	60		967	7.83	227

Tabela F19 -Dados experimentais do estudo cinético aplicando Ozônio/UV – II.

Data	Tempo (min)	T (C)	DQOd (mg/l)	AOX (mgCl-/l)	LSA (mg lig/l)
8/10/2007 pH=8.27	AF-RAHFL	28		18.64	444
	0		10.26	359	
	10		8.90	307	
	20		8.51	297	
	30		8.12	293	
	40		7.06	266	
	50		6.27	249	
	60	4.87	215		
10/10/2007 pH=8.39	AF-RAHFL	22	2019	19.88	441
	0		1047	10.86	394
	10		994	8.77	392
	20		978	7.90	390
	30		962	7.06	276
	40		888	6.56	248
	50		883	5.29	239
	60	888	5.12	229	
11/10/2007 pH=8.63	AF-RAHFL	25	2395	22.73	427
	0		941	11.11	379
	10		857	7.95	295
	20		846	6.39	264
	30		814	6.47	241
	40		809	5.21	228
	50		804	4.84	219
	60	817	4.63	212	
16/10/2007 pH=8.60	AF-RAHFL	26	2152	24.43	457
	0		899	12.62	347
	10		870	11.83	288
	20		814	7.48	252
	30		756	5.55	229
	40		751	5.08	224
	50		746	4.88	207
	60	743	4.82	197	

Tabela F20 – Caracterização inicial da mistura ácido-alcalino sem ajuste de pH do efluente de branqueamento da Indústria 2.

Parâmetro	Und	Coleta 1	Coleta 2
Turbiedade	UNT	256	45
Cor	U.C	718	750
pH	--	4,0	4,15
Sólidos totais	mg/L	6830	5032
Sólidos suspensos totais	mg/L	275	76
Sólidos dissolvidos totais	mg/L	6555	4956
Sólidos voláteis totais	mg/L	2126	2000
Sólidos suspensos voláteis	mg/L	230	52
Sólidos suspensos fixos	mg/L	45	24
Condutividade	mS	5,05	4,59
Cloreto	mgCl/L	720	698
Sulfato	mgSO ₄ /L	---	713
Fósforo total	mgP/L	0,864	0,0058
Nitrogênio total	mgNT/L	4,54	4,50
DBO	mg/L	964	948
DQOb	mg/L	2395	2348
DQOd	mg/L	---	2232
COT	mg/L	---	476

G. Resultados da análise da toxicidade aguda, crônica e sensibilidade dos organismos -teste.

1. Toxicidade aguda – efluente de branqueamento Indústria 1.

DATE	15/05/07	TEST NUMBER	1	DURATION	48 h
CHEMICAL		Branqueamento		SPECIES	<i>Daphnia similis</i>
RAW DATA					
CONCENTRATION (%)	6.25	12.50	25.00	50.00	100.00
NUMBER EXPOSED	20	20	20	20	20
MORTALITIES	0	1	0	3	19
SPEARMAN-KARBER TRIM	5.00				
SPEARMAN-KARBER ESTIMATES	EC50 65.9753952				
95% LOWER CONFIDENCE	57.81				
95% UPPER CONFIDENCE	75.29				

NOTE MORTALITY PROPORTIONS WERE NOT MONOTONICALLY INCREASING
ADJUSTMENTS WERE MADE PRIOR TO SPEARMAN-KARBER ESTIMATION.

DATE	7 /05/07	TEST NUMBER	2	DURATION	48 h
CHEMICAL		Branqueamento		SPECIES	<i>Daphnia similis</i>
RAW DATA					
CONCENTRATION(%)	12.50	25.00	50.00	100.00	
NUMBER EXPOSED	16	15	16	15	
MORTALITIES	0	0	1	14	
SPEARMAN-KARBER TRIM	6.67				
SPEARMAN-KARBER ESTIMATES	EC50 70.8280182				
95% LOWER CONFIDENCE	64.99				
95% UPPER CONFIDENCE	77.19				

2. Toxicidade aguda – efluente de branqueamento Indústria 2.

DATE	02/10/07	TEST NUMBER	1	DURATION	48 h
CHEMICAL		Branqueamento		SPECIES	<i>Daphnia similis</i>
RAW DATA					
CONCENTRATION(%)	5.00	5.80	6.90	8.80	10.00
NUMBER EXPOSED	20	20	20	20	20
MORTALITIES	0	18	20	20	20
SPEARMAN-KARBER TRIM	0.00				
SPEARMAN-KARBER ESTIMATES	eC50 5.4725900				
95% LOWER CONFIDENCE	5.36				
95% UPPER CONFIDENCE	5.59				

DATE 14/03/08 TEST NUMBER 2 DURATION 48 h
 CHEMICAL Branqueamento ripasa SPECIES *Daphnia similis*
 RAW DATA
 CONCENTRATION(%) 5.70 6.90 8.30 10.00
 NUMBER EXPOSED 20 20 20 20
 MORTALITIES 0 2 20 20
 SPEARMAN-KARBER TRIM 0.00
 SPEARMAN-KARBER ESTIMATES eC50 7.4268293
 95% LOWER CONFIDENCE 7.24
 95% UPPER CONFIDENCE 7.62

3. Toxicidade crônica – efluente de branqueamento Indústria 2.

*** Inhibition Concentration Percentage Estimate ***
 Toxicant/Effluent: Efluente de branqueamento Indústria 2
 Test Start Date: 28/09/07 Test Ending Date: 6/10/07
 Test Species: *Ceriodaphnia dubia*
 Test Duration: 8
 DATA FILE:

Conc. ID	Number Replicates	Concentration %	Response Means	Response Dev.	Std. Response	Pooled Response Means
1	10	0.000	10.900	3.573	10.900	
2	10	2.200	10.300	2.058	10.300	
3	10	3.300	10.200	1.229	10.200	
4	10	5.000	8.100	1.912	8.100	

The Linear Interpolation Estimate: 4.9393 Entered P Value: 25

Number of Resamplings: 80 36 Resamples Generated
 Those resamples not used had estimates
 above the highest concentration/ %Effluent.
 Resampling time in Seconds: 0.00 Random_Seed: 314160245

Test Start Date: 12/03/08 Test Ending Date: 21/03/08
 Test Species: *Ceriodaphnia dubia*
 Test Duration: 9
 DATA FILE:

Conc. ID	Number Replicates	Concentration %	Response Means	Response Dev.	Std. Response	Pooled Response Means
1	10	0.000	13.500	3.064	13.500	
2	10	3.800	12.300	6.977	12.300	
3	10	4.500	11.600	7.106	11.600	
4	10	5.400	10.300	6.516	10.300	
5	10	6.500	8.700	4.498	8.700	

 The Linear Interpolation Estimate: 5.5203 Entered P Value: 25

Number of Resamplings: 80 71 Resamples Generated

Those resamples not used had estimates
 above the highest concentration/ %Effluent.

The Bootstrap Estimates Mean: 4.9619 Standard Deviation: 0.9109

No Confidence Limits can be produced since the number of resamples
 generated is not a multiple of 40.

Resampling time in Seconds: 0.00 Random_Seed: 435879320

4. Toxicidade aguda – efluente Reator RAHLF – Indústria 2.

DATE 27/11/07 TEST NUMBER 1 DURATION 48 h
 CHEMICAL Efluente RAHLF SPECIES *Daphnia similis*

RAW DATA

CONCENTRATION(%)	6.25	12.50	25.00	50.00	100.00
NUMBER EXPOSED	20	20	20	21	20
MORTALITIES	0	0	0	5	20
SPEARMAN-KARBER TRIM	0.00				
SPEARMAN-KARBER ESTIMATES	EC50		59.9530334		
95% LOWER CONFIDENCE			52.71		
95% UPPER CONFIDENCE			68.20		

DATE 18/05/08 TEST NUMBER 1 DURATION 48 h
 CHEMICAL Efluente RAHLF SPECIES *Daphnia similis*

RAW DATA

CONCENTRATION(%)	20.00	30.00	44.00	66.00	100.00
NUMBER EXPOSED	20	20	20	20	20
MORTALITIES	0	0	2	7	20
SPEARMAN-KARBER TRIM	0.00				
SPEARMAN-KARBER ESTIMATES	eC50		67.6480331		
95% LOWER CONFIDENCE			61.07		
95% UPPER CONFIDENCE			74.93		

DATE 14/09/08 TEST NUMBER 2 DURATION 48 h
 CHEMICAL Efluente RAHLF SPECIES *Daphnia similis*

RAW DATA

CONCENTRATION(%)	6.25	12.50	25.00	50.00	100.00
NUMBER EXPOSED	20	20	20	20	20
MORTALITIES	0	0	0	1	20
SPEARMAN-KARBER TRIM	0.00				
SPEARMAN-KARBER ESTIMATES	eC50		68.3019943		
95% LOWER CONFIDENCE			63.84		
95% UPPER CONFIDENCE			73.08		

5. Toxicidade crônica – efluente reator RAHLF – Indústria 2 .

*** Inhibition Concentration Percentage Estimate ***

Toxicant/Effluent: Efluente RAHLF

Test Start Date: 7/12/07 Test Ending Date: 14/12/07

Test Species: *Ceriodaphnia silvestrii*

Test Duration: 7

DATA FILE:

Conc. ID	Number Replicates	Concentration %	Response Means	Response Dev.	Std. Response	Pooled Means
1	9	0.000	7.667	1.323	7.667	
2	10	12.500	1.400	1.350	1.400	
3	10	25.000	0.000	0.000	0.000	

The Linear Interpolation Estimate: 3.8231 Entered P Value: 25

Number of Resamplings: 80 80 Resamples Generated

The Bootstrap Estimates Mean: 3.8683 Standard Deviation: 0.2846

Original Confidence Limits: Lower: 3.4247 Upper: 4.5422

Resampling time in Seconds: 0.00 Random_Seed: -181298520

*** Inhibition Concentration Percentage Estimate ***

Toxicant/Effluent: Efluente RAHLF

Test Start Date: 30/05/08 Test Ending Date: 8/06/08

Test Species: *Ceriodaphnia silvestrii*

Test Duration: 9

DATA FILE:

Conc. ID	Number Replicates	Concentration %	Response Means	Response Dev.	Std. Response	Pooled Means
1	10	0.000	11.100	6.999	12.824	
2	7	11.850	15.286	5.345	12.824	
3	10	17.700	9.800	5.673	9.900	
4	10	26.600	10.000	6.146	9.900	
5	10	40.000	2.100	2.807	2.100	

The Linear Interpolation Estimate: 27.0851 Entered P Value: 25

Number of Resamplings: 80 80 Resamples Generated

The Bootstrap Estimates Mean: 23.1732 Standard Deviation: 5.4741

Original Confidence Limits: Lower: 15.4527 Upper: 30.5956

Resampling time in Seconds: 0.00 Random_Seed: -1470801740

6. Toxicidade aguda – efluente ozônio e ozônio/UV – Indústria 2.

DATE 27/11/07 TEST NUMBER 1 DURATION 48 h
 CHEMICAL Ozônio/UV SPECIES *Daphnia similis*

RAW DATA

CONCENTRATION(%)	6.25	12.50	25.00	50.00	100.00
NUMBER EXPOSED	20	20	20	21	20
MORTALITIES	0	0	0	3	20
SPEARMAN-KARBER TRIM	0.00				
SPEARMAN-KARBER ESTIMATES	EC50 64.0443344				
95% LOWER CONFIDENCE	57.61				
95% UPPER CONFIDENCE	71.20				

DATE 18/05/08 TEST NUMBER 2 DURATION 48h
 CHEMICAL Efluente Ozônio/UV SPECIES *Daphnia similis*

RAW DATA

CONCENTRATION(%)	20.00	30.00	44.00	66.00	100.00
NUMBER EXPOSED	20	20	19	20	20
MORTALITIES	0	0	0	2	20
SPEARMAN-KARBER TRIM	0.00				
SPEARMAN-KARBER ESTIMATES	eC50 77.9730453				
95% LOWER CONFIDENCE	73.79				
95% UPPER CONFIDENCE	82.39				

DATE 27/11/07 TEST NUMBER 1 DURATION 48 h
 CHEMICAL Efluente Ozônio SPECIES *Daphnia similis*

RAW DATA

CONCENTRATION(%)	6.25	12.50	25.00	50.00	100.00
NUMBER EXPOSED	20	20	20	20	20
MORTALITIES	0	0	0	2	20
SPEARMAN-KARBER TRIM	0.00				
SPEARMAN-KARBER ESTIMATES	EC50 65.9753952				
95% LOWER CONFIDENCE	60.12				
95% UPPER CONFIDENCE	72.41				

DATE 18/05/08 TEST NUMBER 2 DURATION 48 h
 CHEMICAL Efluente Ozônio SPECIES *Daphnia similis*

RAW DATA

CONCENTRATION(%)	20.00	30.00	44.00	66.00	100.00
NUMBER EXPOSED	19	20	18	20	20
MORTALITIES	0	0	0	1	20
SPEARMAN-KARBER TRIM	0.00				
SPEARMAN-KARBER ESTIMATES	eC50 79.5899353				
95% LOWER CONFIDENCE	76.47				
95% UPPER CONFIDENCE	82.84				

7. Toxicidade crônica – efluente ozônio e ozônio/UV – Indústria 2

*** Inhibition Concentration Percentage Estimate ***

Toxicant/Effluent: Efluente ozônio

Test Start Date: 7/12/07 Test Ending Date: 14/12/07

Test Species: *Ceriodaphnia silvestrii*

Test Duration: 7

DATA FILE:

Conc. ID	Number Replicates	Concentration %	Response Means	Response Dev.	Std. Response	Pooled Response Means
1	9	0.000	7.667	1.323	8.684	
2	10	12.500	9.600	4.402	8.684	
3	10	25.000	1.400	1.506	1.400	

The Linear Interpolation Estimate: 16.2256 Entered P Value: 25

Number of Resamplings: 80 80 Resamples Generated

The Bootstrap Estimates Mean: 16.1503 Standard Deviation: 0.3784

Original Confidence Limits: Lower: 15.5014 Upper: 16.6576

Resampling time in Seconds: 0.00 Random_Seed: -347644830

*** Inhibition Concentration Percentage Estimate ***

Toxicant/Effluent: Efluente Ozônio

Test Start Date: 30/05/08 Test Ending Date: 8/06/08

Test Species: *Ceriodaphnia silvestrii*

Test Duration: 9

DATA FILE:

Conc. ID	Number Replicates	Concentration %	Response Means	Response Dev.	Std. Response	Pooled Response Means
1	10	0.000	12.600	2.989	13.000	
2	10	15.800	13.400	4.624	13.000	
3	10	23.700	2.800	2.348	2.800	
4	10	35.550	1.100	0.876	1.100	

The Linear Interpolation Estimate: 18.3172 Entered P Value: 25

Number of Resamplings: 80 80 Resamples Generated

The Bootstrap Estimates Mean: 18.1233 Standard Deviation: 0.7975

Original Confidence Limits: Lower: 17.1929 Upper: 18.6884

Resampling time in Seconds: 0.00 Random_Seed: -27183750

*** Inhibition Concentration Percentage Estimate ***

Toxicant/Effluent: Efluente Ozônio/UV

Test Start Date: 7/12/07 Test Ending Date: 14/12/07

Test Species: *Ceriodaphnia silvestrii*

Test Duration: 7

DATA FILE:

Conc. ID	Number Replicates	Concentration %	Response Means	Response Dev.	Std. Response	Pooled Means
1	9	0.000	7.667	1.323	8.421	
2	10	12.500	9.100	2.644	8.421	
3	10	25.000	1.700	1.829	1.700	

The Linear Interpolation Estimate: 16.4154 Entered P Value: 25

Number of Resamplings: 80 80 Resamples Generated

The Bootstrap Estimates Mean: 16.3993 Standard Deviation: 0.3723

Original Confidence Limits: Lower: 15.9225 Upper: 17.0320

Resampling time in Seconds: 0.00 Random_Seed: -5333658

*** Inhibition Concentration Percentage Estimate ***

Toxicant/Effluent: Efluente Ozônio/UV

Test Start Date: 11/06/08 Test Ending Date: 20/06/08

Test Species: *Ceriodaphnia silvestrii*

Test Duration: 9

DATA FILE:

Conc. ID	Number Replicates	Concentration %	Response Means	Response Dev.	Std. Response	Pooled Means
1	10	0.000	12.600	2.989	15.850	
2	10	10.000	19.100	7.430	15.850	
3	10	20.000	5.400	2.797	5.400	
4	10	40.000	0.000	0.000	0.000	

The Linear Interpolation Estimate: 13.7919 Entered P Value: 25

Number of Resamplings: 80 80 Resamples Generated

The Bootstrap Estimates Mean: 13.8374 Standard Deviation: 0.5653

Original Confidence Limits: Lower: 13.2224 Upper: 14.6104

Resampling time in Seconds: 0.00 Random_Seed: -119261604.

Tabela G1 - Dados da análise de sensibilidade para *Ceriodaphnia dubia* e *Ceriodaphnia silvestrii*.

Data	<i>Ceriodaphnia dubia</i> CE 50 (gNaCl/L)	<i>Ceriodaphnia silvestrii</i> CE 50 (gNaCl/L)
04/09/08	1,42 (1,33 – 1,51)*	----
16/09/08	1,28 (1,21-1,37)	----
22/07/08	----	1,40 (1,26 -1,56)
21/10/08	----	1,50 (1,33 – 1,70)
11/11/08	----	1,50 (1,34 -1,68)
08/01/09	----	1,00 (Não disponível)
17/04/09	1,45 (1,33-1,51)	1,54 (1,44 -1,66)

* valor mínimo e máximo do intervalo de confiança para 95%

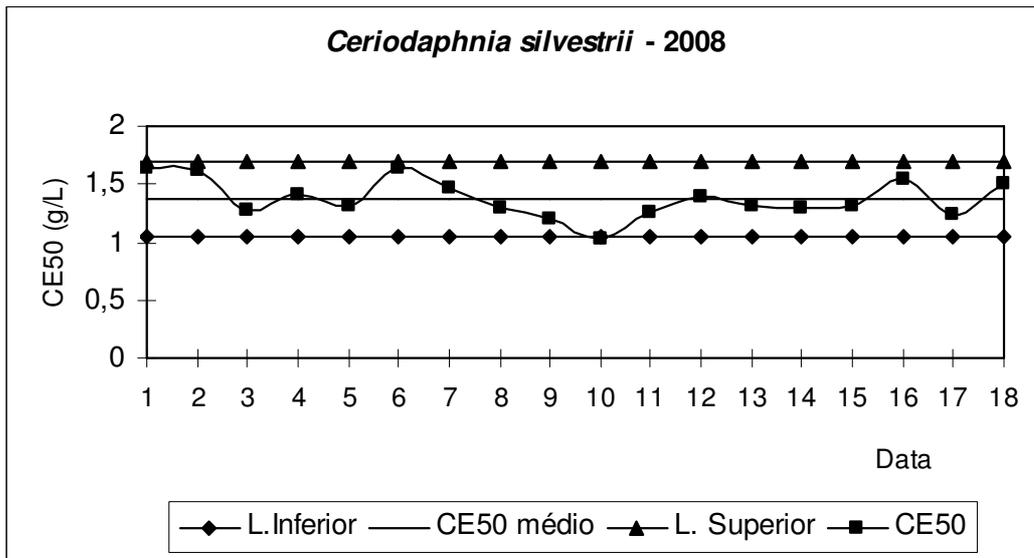


Figura G1- Sensibilidade para *Ceriodaphnia silvestrii* (substância teste: NaCl).

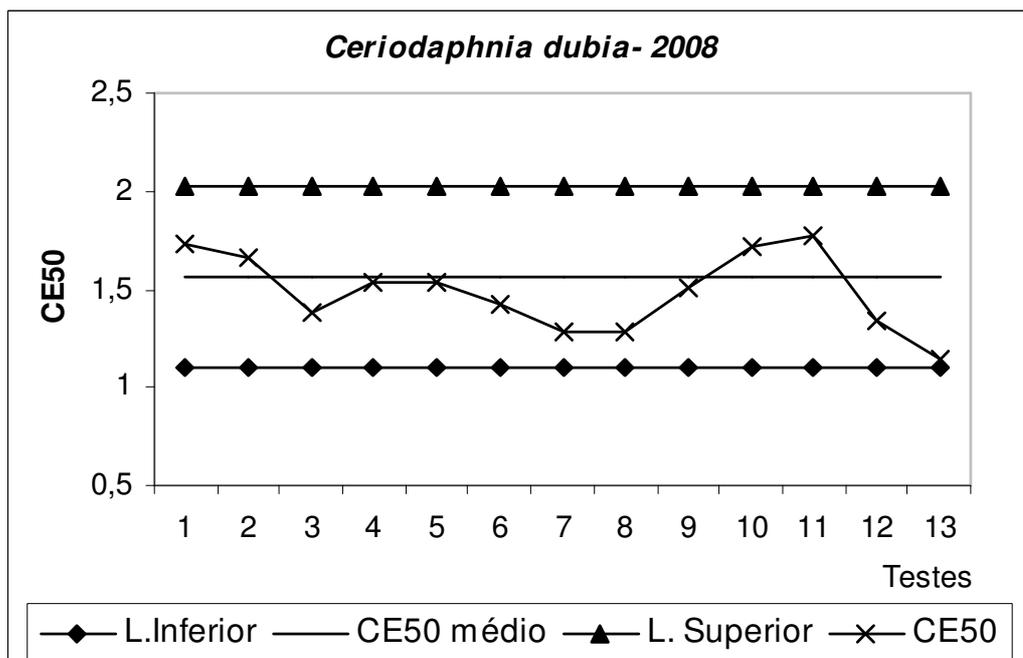


Figura G2- Sensibilidade para *Ceriodaphnia dubia* (substância teste: NaCl).

H. Decaimento dos valores da absorbância na região do espectro UV-VIS após aplicação de ozônio e ozônio/UV.

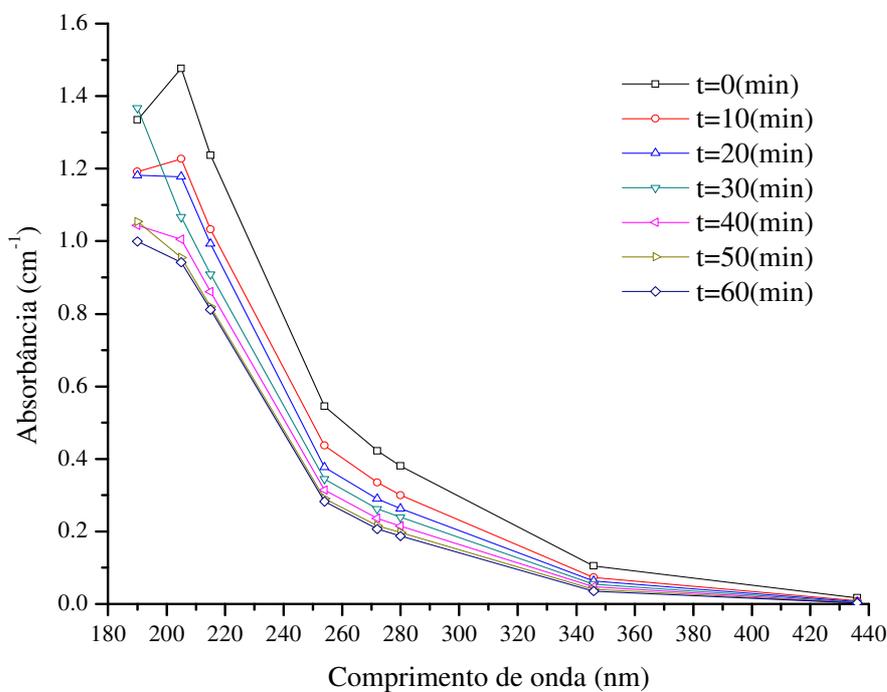


Figura H1- Decaimento da absorbância na região do espectro após aplicação com ozônio.

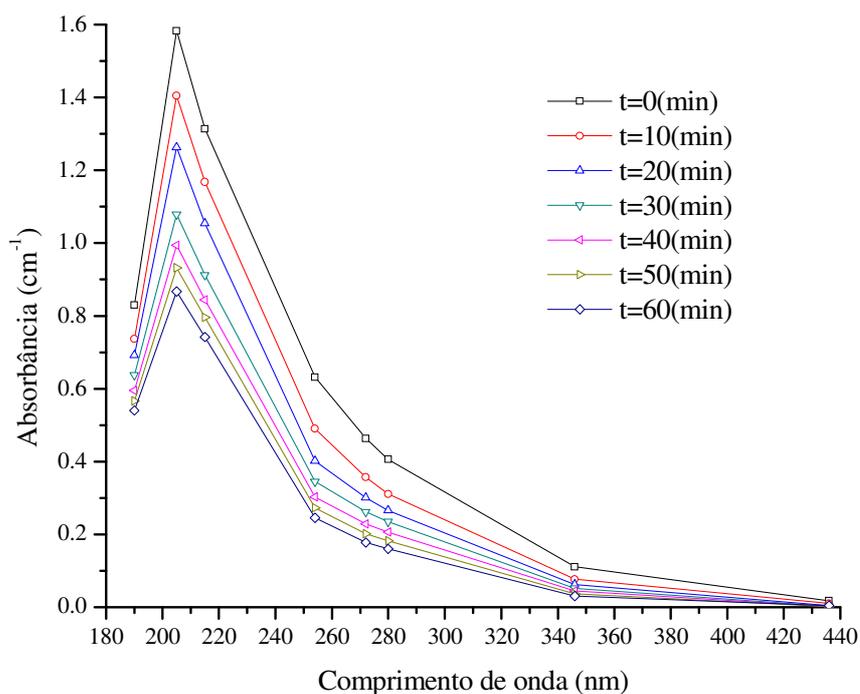


Figura H2- Decaimento da absorbância na região do espectro após aplicação com ozônio/UV.

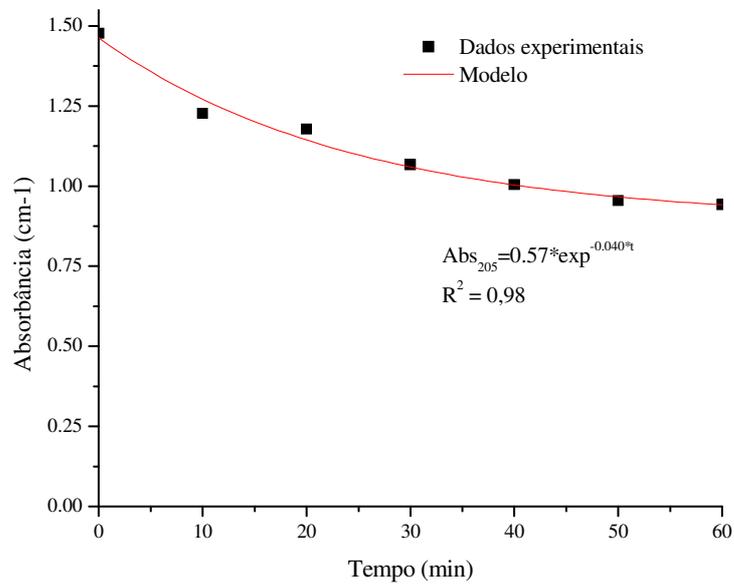


Figura H3- Decaimento da absorvância em 205 nm aplicando ozônio.

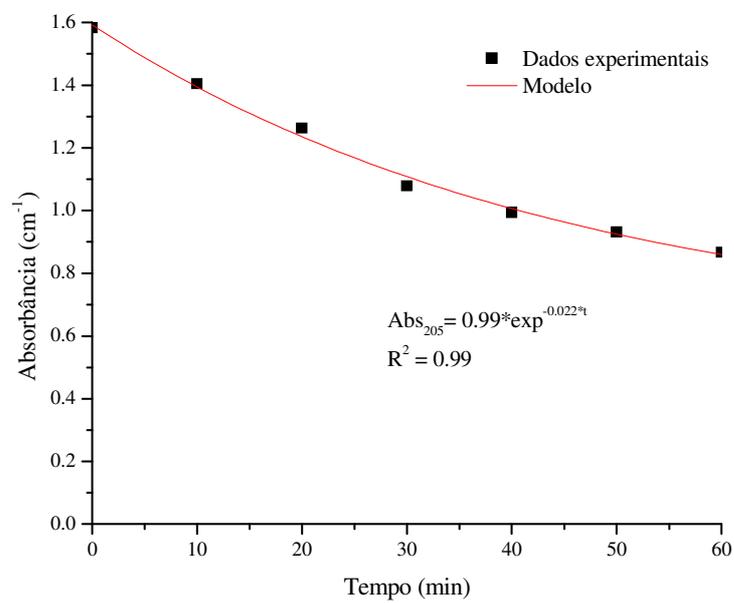


Figura H4- Decaimento da absorvância em 205 nm aplicando ozônio/UV.

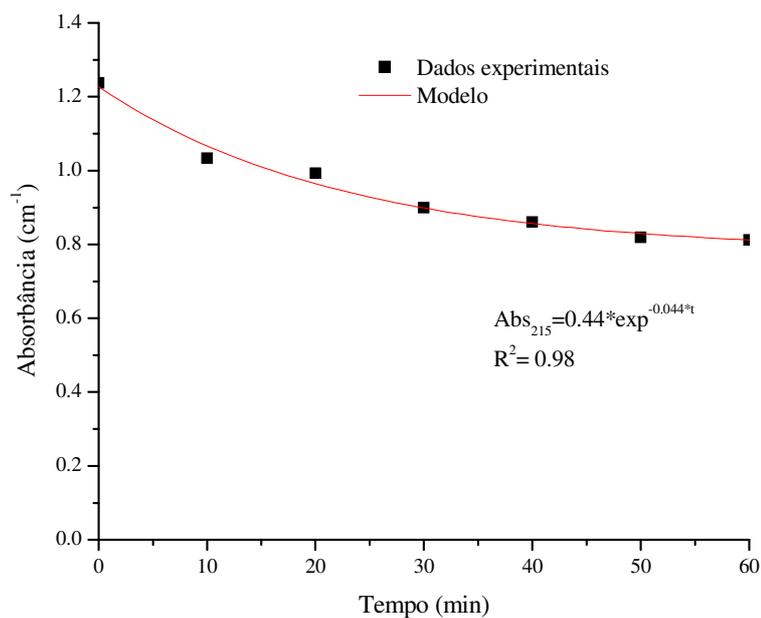


Figura H5- Decaimento da absorbância em 215 nm aplicando ozônio.

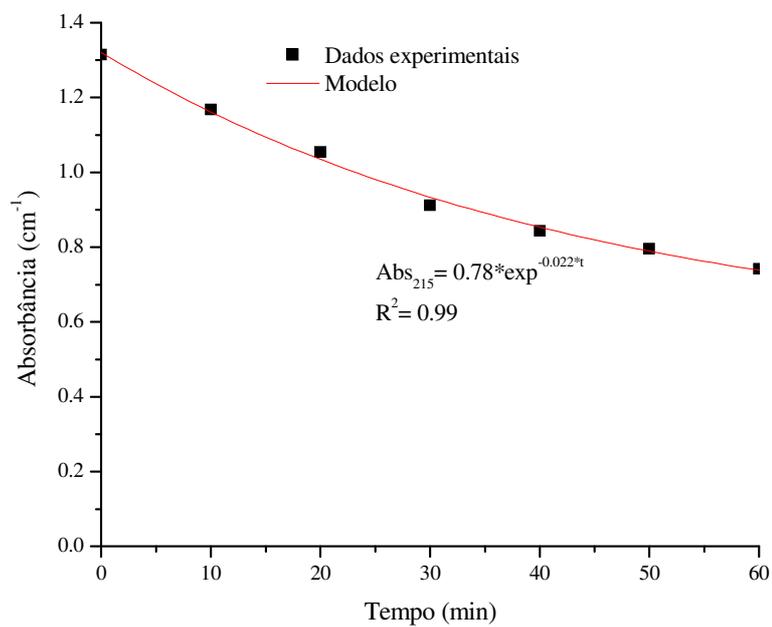


Figura H6- Decaimento da absorbância em 215 nm aplicando ozônio/UV.

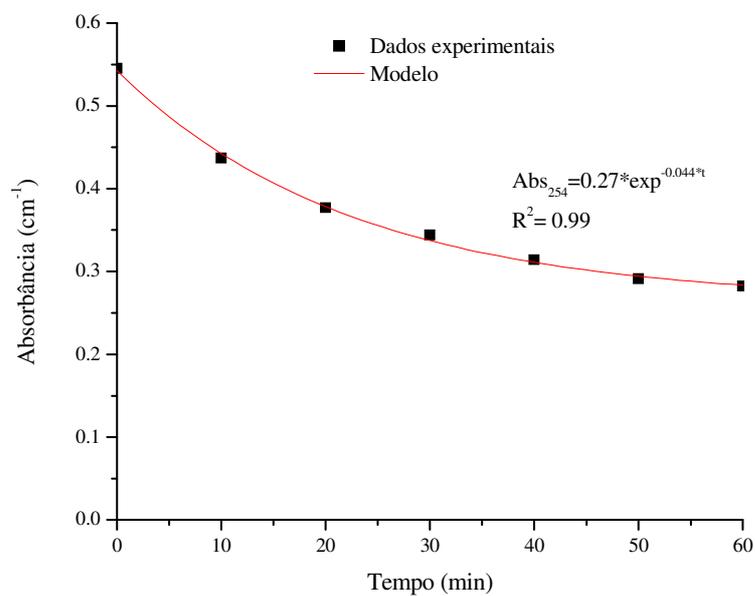


Figura H7- Decaimento da absorvância em 254 nm aplicando ozônio.

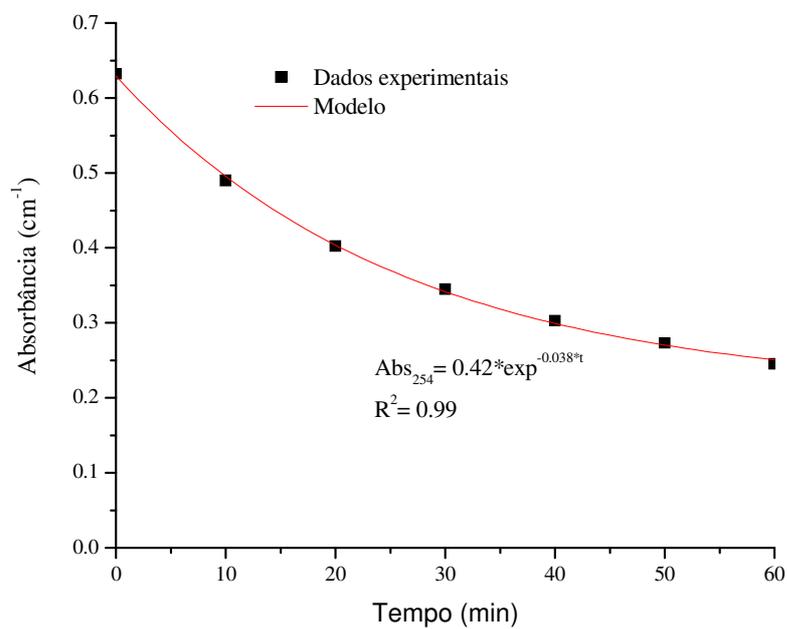


Figura H8- Decaimento da absorvância em 254 nm aplicando ozônio/UV.

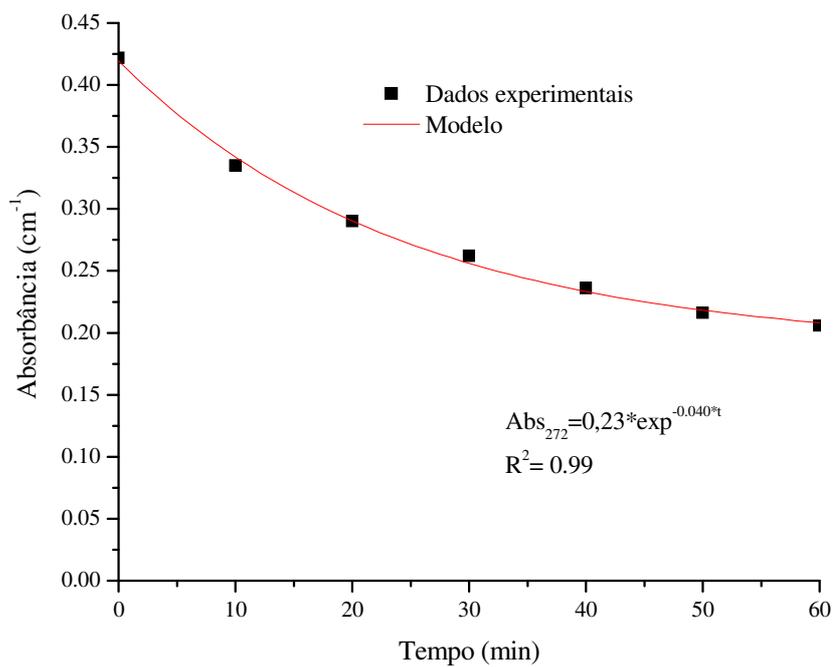


Figura H9- Decaimento da absorvância em 272 nm aplicando ozônio.

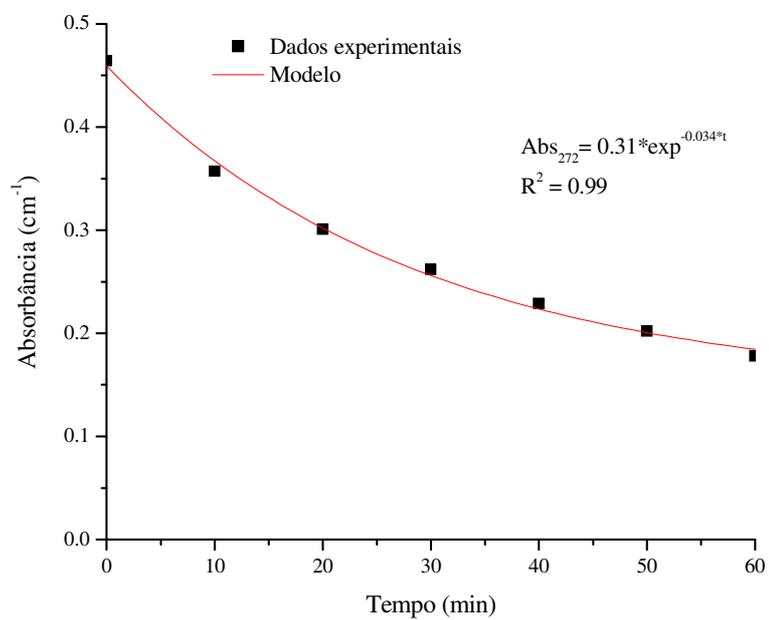


Figura H10- Decaimento da absorvância em 272 nm aplicando ozônio/UV.

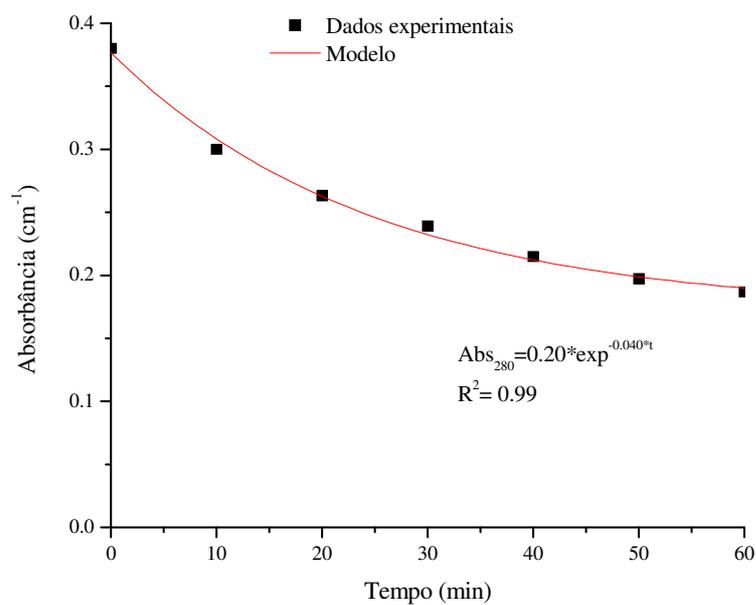


Figura H11- Decaimento da absorbância em 280 nm aplicando ozônio.

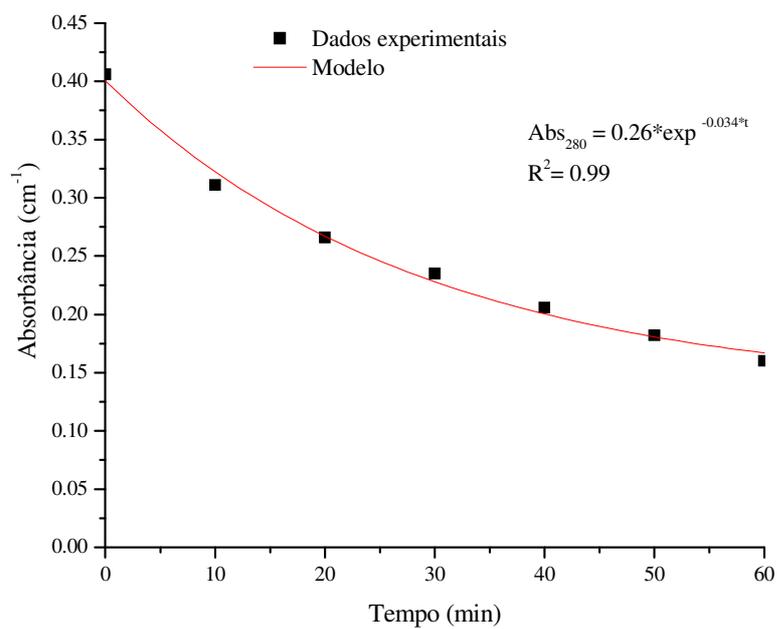


Figura H12- Decaimento da absorbância em 280 nm aplicando ozônio/UV.

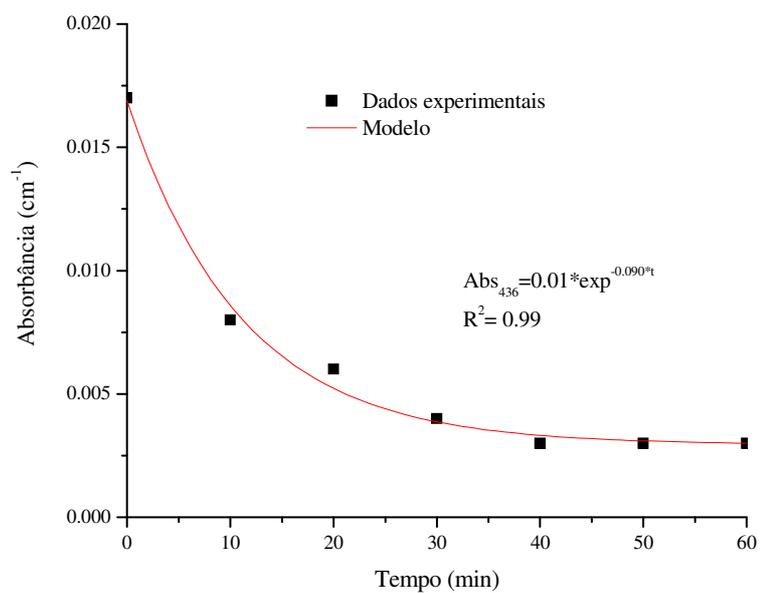


Figura H13- Decaimento da absorvância em 436 nm aplicando ozônio.

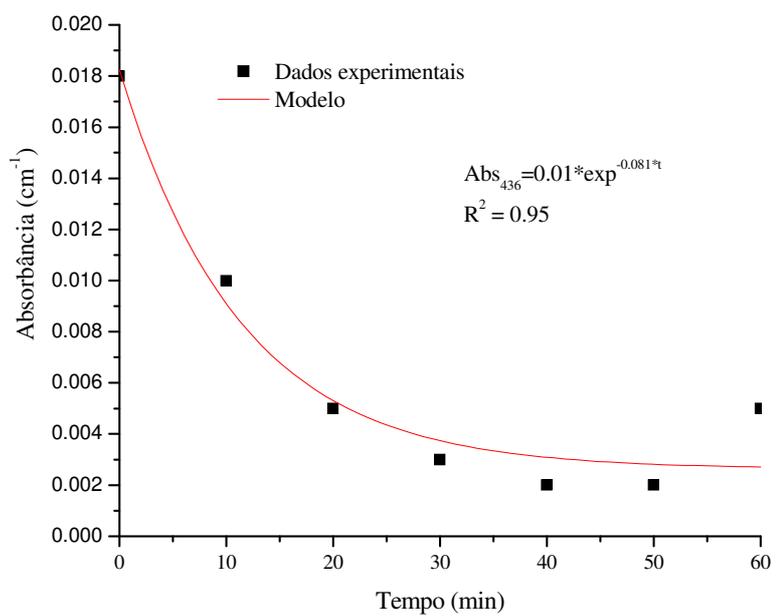


Figura H14- Decaimento da absorvância em 436 nm aplicando ozônio/UV.

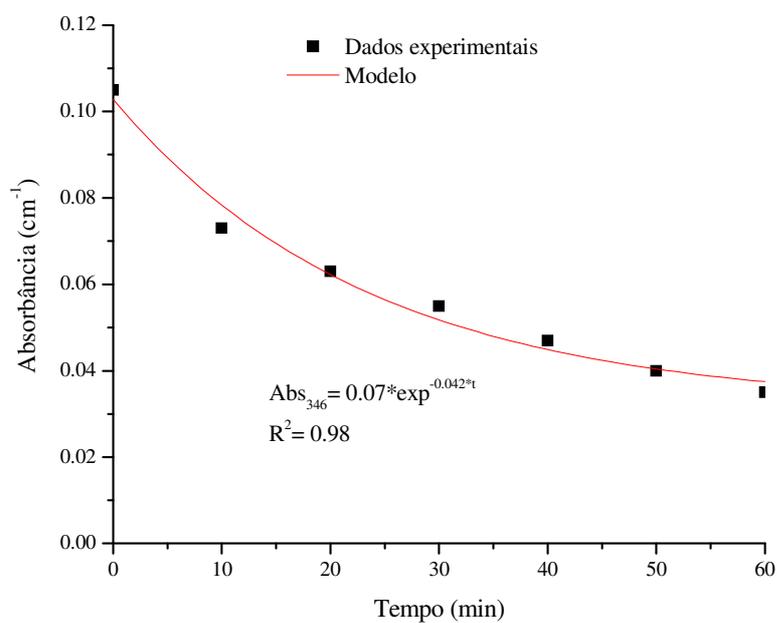


Figura H15- Decaimento da absorbância em 346 nm aplicando ozônio.

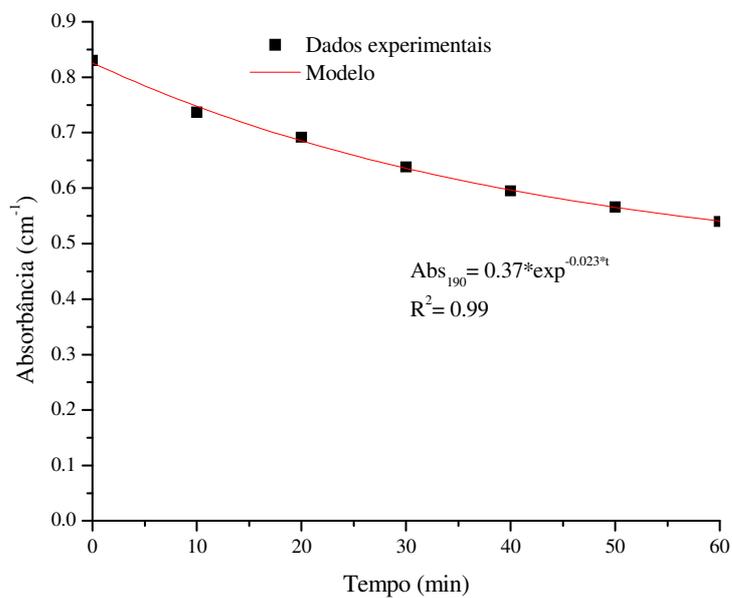


Figura H16- Decaimento da absorbância em 190 nm aplicando ozônio/UV.