THIAGO JOSÉ MOMENTI

**Processo anaeróbio conjugado com Processos Oxidativos Avançados (POA)
no tratamento dos efluentes do processo industrial de branqueamento da
polpa celulósica**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em Hidráulica e
Saneamento

Orientador: Prof. Tit. Eduardo Cleto Pires

São Carlos

2006

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

M732p

Momenti, Thiago José

Processo anaeróbio conjugado com processos oxidativos
avançados (POA) no tratamento dos efluentes do processo
industrial de branqueamento da polpa celulósica / Thiago
José Momenti ; orientador Eduardo Cleto Pires. -- São
Carlos, 2006.

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,
2006.

1. POA. 2. RAHLF. 3. Processos de tratamento
combinados. 4. Branqueamento. 5. Polpa celulósica.
6. Efluentes industriais. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **THIAGO JOSÉ MOMENTI**

Tese defendida e julgada em 15-12-2006 perante a Comissão Julgadora:

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

Aprovado

Prof. Dr. **LUIZ ANTONIO DANIEL**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

APROVADO

Prof. Dr. **JOSÉ ROBERTO GUIMARÃES**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

APROVADO

Prof. Dr. **CLAUDIO MUDADO SILVA**
(Universidade Federal de Viçosa/UFV)

APROVADO

Dr.^a **ANDRÉA PAULA BUZZINI**
(Pesquisadora Autônoma)

aprovado

Prof.^a Titular **MARIA DO CARMO CALIJURI**
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia (Hidráulica e Saneamento) e
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

**Dedico esse trabalho aos meus pais, Ademir
e Aurea, por tudo que já fizeram na vida
para me proporcionar essa conquista.**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires, pela oportunidade, orientação e apoio em todas as etapas desse trabalho;

Ao Programa de Pós-Graduação em Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade e suporte;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de doutorado e pelo suporte financeiro para a realização dessa pesquisa;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico (DAAD) pela oportunidade e suporte financeiro no estágio realizado na Alemanha;

Aos participantes da Comissão Julgadora da Tese defendida, pelas correções e sugestões: Prof. Tit. Eduardo Cleto Pires (EESC – USP), Prof. Dr. Luis Antonio Daniel (EESC – USP), Prof. Dr. José Roberto Guimarães (UNICAMP), Prof. Dr. Cláudio Mudado Silva (UFV) e Dra. Andréa Paula Buzzini.

À Empresa VCP – Votorantim Celulose e Papel, pelo fornecimento de amostras de efluentes para a realização deste trabalho. Em especial ao funcionário Danilo Vergílio pela disposição em ajudar;

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel pelas informações transmitidas, o fornecimento da lâmpada de UV e outros materiais para realização dessa pesquisa;

Aos participantes da banca examinadora nos exames de qualificação desse trabalho, pelas sugestões e correções realizadas: Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel, Dra. Andréa Paula Buzzini, Prof. Dr. Marcelo Zaiat e Prof. Dr. Marco Reali;

A todos os técnicos e funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento que estiveram sempre dispostos a colaborar;

À Dra. Kim Karen Kleeberg do TU Hamburg-Harburg (Hamburg University of Technology) - Institut of Waste Management na Alemanha, por possibilitar a realização das análises de AOX;

Aos meus pais Ademir e Aurea, pelo apoio incondicional de sempre;

A todos os colegas do SHS que direta ou indiretamente ajudaram na realização deste trabalho;

A todos os meus amigos, pela paciência, apoio e força que me passaram;

E a Deus, por tudo.

Muito Obrigado!

RESUMO

MOMENTI, T. J. **Processo anaeróbio conjugado com Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento dos efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica**. 2006. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

Alguns dos chamados Processos Oxidativos Avançados (POA) foram aplicados após um processo biológico anaeróbio no tratamento de efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica, visando a aumentar a biodegradabilidade desses efluentes e remover compostos tóxicos, de modo a permitir que um posterior tratamento biológico possa ser mais eficiente e atender às regulamentações ambientais. Para que esse objetivo fosse alcançado, as seguintes etapas de tratamento foram realizadas: processo biológico realizado em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), visando à redução inicial da carga orgânica do efluente, seguido de aplicação de um dos POA: O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV , UV , H_2O_2 , H_2O_2/UV e $O_3/H_2O_2/UV$, visando a aumentar a biodegradabilidade dos compostos recalcitrantes encontrados no efluente do primeiro tratamento biológico e diminuir a toxicidade. No tratamento biológico, a biomassa anaeróbia se adaptou facilmente à água residuária. Dessa forma, o reator atingiu a estabilidade e apresentou eficiências de remoção de DQO e AOX adequadas para esta etapa da pesquisa (média de 50%), satisfazendo o objetivo de promover uma redução inicial da matéria orgânica de fácil degradação presente nessa água residuária. Com relação aos POA, foi concluído que todos os processos testados provocaram modificações na biodegradabilidade do efluente do RAHLF. O processo O_3/UV , realizado em meio neutro, foi considerado o mais eficiente, provocando um aumento de biodegradabilidade de 160%, após 45 minutos de oxidação com uma concentração de ozônio de 1155 mg.L^{-1} . Através da análise de AOX, observaram-se também degradações médias dos compostos organoclorados maiores que 95% para todos os processos testados. Os resultados gerais mostram a importância e a vantagem de se utilizar um POA como complemento de um tratamento biológico para efluentes de baixa biodegradabilidade, provocada pela presença de compostos recalcitrantes e tóxicos.

Palavras-chave: POA, RAHLF, processos de tratamento combinados, branqueamento, polpa celulósica, efluentes industriais.

ABSTRACT

MOMENTI, T. J. **Anaerobic Process conjugated with Advanced Oxidation Processes (AOP) for the treatment of the bleaching effluents from a kraft pulp mill.** 2006. Thesis (Doctoral) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

Some Advanced Oxidation Processes (AOP) were applied after an anaerobic process for the treatment of bleaching effluents from a kraft pulp mill, aiming the increase of the effluent biodegradability and the removal of toxic compounds, in a way that a further biological treatment could be more efficient to attain the environmental regulations. A Horizontal Anaerobic Immobilized Sludge Reactor (HAIS) was used as the anaerobic treatment in order to reduce the effluent initial organic load. The AOP used were O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV , UV , H_2O_2 , H_2O_2/UV and $O_3/H_2O_2/UV$. These AOP were not applied only to promote a further degradation of the remaining COD from the HAIS reactor, but in order to increase the effluent biodegradability and eliminate AOX or other toxic compounds from this effluent. In this way, the AOP would provide an effluent with characteristics to be easily treated by a further and final biological process. In the biological process, the anaerobic biomass was fast adapted to the wastewater. The HAIS reactor reached the stability and had efficiency in COD and AOX removals of approximately 50%, satisfying the aim of promoting an initial reduction in the easy-to-degrade organic matter presented in the bleaching effluents. All the tested AOP promoted modifications in de HAIS effluent biodegradability. The O_3/UV at pH 8 was the more efficient process, achieving an increase of 160% on the biodegradability of the HAIS effluent after 45 minutes of oxidation and an ozone concentration of 1155 mg.L^{-1} . By the AOX analyses, it was observed average degradations of the organochlorine compounds higher than 95% for all the AOP tested. The general results show the importance and the advantage of using an AOP as a complement of a biological treatment process for the degradation of effluents with low biodegradability, due to the presence of recalcitrant and toxic compounds.

Keywords: AOP, HAIS reactor, combined treatment processes, bleaching, cellulose pulp, industrial effluents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma simplificado do processamento da madeira para fabricação do papel.....	29
Figura 2. Esquema do processamento industrial da polpa celulósica.	62
Figura 3. Esquema do Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF)	65
Figura 4. Esquema do reator de Processos Oxidativos Avançados (POA)	67
Figura 5. Sistema de POA: a) Sistema desligado, mostrando reservatório para destruição e quantificação de ozônio não consumido. b) Sistema com a lâmpada de UV ligada.....	69
Figura 6. Fluxograma dos tratamentos realizados.....	71
Figura 7. Morfologias observadas na amostra de lodo utilizado como inóculo do RAHLF: (a) bacilos; (b) células semelhantes à <i>Methanosaeta</i> sp. e cocos; (c) filamentos agrupados; (d) filamentos delgados; (e) cocos agrupados; (f) célula semelhante à <i>Methanosarcina</i> sp. (fluorescência)	82
Figura 8. Variação do pH, Alcalinidade e Ácidos voláteis no RAHLF	83
Figura 9. Variação da eficiência de remoção de DQO no RAHLF.....	84
Figura 10. Variação da concentração de gás metano produzido no RAHLF	85
Figura 11. Curva de calibração do gerador de ozônio.....	88
Figura 12. Remoção de DQO pela aplicação de ozônio.....	92
Figura 13. Remoção de cor pela aplicação de ozônio	94
Figura 14. Variação da biodegradabilidade provocada pela aplicação de ozônio.....	94
Figura 15. Remoção de DQO pelos processos O ₃ /UV	100
Figura 16. Remoção de cor pelos processos O ₃ /UV.....	101
Figura 17. Variação da biodegradabilidade provocada pelos processos O ₃ /UV	101
Figura 18. Variação na biodegradabilidade das amostras tratadas pelos POA (%)	109
Figura 19. Comparação dos processos de aplicação de ozônio em meio neutro.....	111
Figura 20. Comparação dos processos de aplicação de UV em meio neutro.....	112
Figura 21. Remoção de AOX.....	113
Figura 22. Comparação da remoção de cor obtida nos POA	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições experimentais de alguns trabalhos que desenvolveram ou utilizaram POA.	58
Tabela 2. Parâmetros para caracterização da água residuária.....	77
Tabela 3. Caracterização da água residuária do processo industrial de branqueamento (Mistura dos efluentes ácido e alcalino, proporção 60:40%).	80
Tabela 4. Calibração do gerador de ozônio.....	87
Tabela 5. Ensaio de aplicação de ozônio (pH 8).	89
Tabela 6. Ensaio de aplicação de ozônio (pH 8), sem tratamento preliminar no RAHLF.	90
Tabela 7. Ensaio de aplicação de ozônio (pH 3).	91
Tabela 8. Ensaio de aplicação de ozônio (pH 10).	91
Tabela 9. Ensaio de aplicação de ozônio (pH 8) e radiação UV.	96
Tabela 10. Ensaio de aplicação de ozônio (pH 3) e radiação UV.	98
Tabela 11. Ensaio de aplicação de ozônio (pH 10) e radiação UV.	99
Tabela 12. Ensaio de aplicação de peróxido de hidrogênio (1 g.L ⁻¹).	102
Tabela 13. Ensaio de aplicação de peróxido de hidrogênio (2 g.L ⁻¹).	103
Tabela 14. Ensaio de aplicação de ozônio (pH 8) e peróxido de hidrogênio (2 g.L ⁻¹).	104
Tabela 15. Ensaio de aplicação de ozônio (pH 8), peróxido de hidrogênio (2 g.L ⁻¹) e radiação UV	105
Tabela 16. Ensaio de aplicação de radiação UV (pH 8).	106
Tabela 17. Ensaio de aplicação de radiação UV e peróxido de hidrogênio (2 g.L ⁻¹) (pH 8). .	107

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AOX	Adsorbable Organic Halogen (Halogênio Orgânico Adsorvível)
COT	Carbono Orgânico Total
CP	Clorofenóis
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio (análise realizada em 5 dias)
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto/Efluentes
h ν	energia radioativa
HO $\cdot$	Radical Hidroxila
NTK	Nitrogênio Total Kjeldhal
POA	Processos Oxidativos Avançados
ppm	partes por milhão
RAHLF	Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo
SHS	Departamento de Hidráulica e Saneamento
uma	unidade de massa atômica
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVOS	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1. Os efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica	25
3.2. Os processos biológicos aplicados no tratamento dos efluentes do processo de branqueamento da polpa celulósica	31
3.3. Os Processos Oxidativos Avançados (POA)	36
3.3.1. Aplicação do ozônio	40
3.3.2. Aplicação de ozônio/peróxido de hidrogênio	46
3.3.3. Aplicação da radiação UV	50
3.3.4. Aplicação da radiação UV/peróxido de hidrogênio.....	51
3.3.5. Aplicação de radiação UV/ozônio	53
3.3.6. Combinação de vários POA.....	55
4. PROCEDIMENTOS.....	61
4.1. Água residuária	61
4.2. Primeiro estágio de tratamento – Processo Biológico Anaeróbio	64
4.3. Segundo estágio de tratamento – Processos Oxidativos Avançados (POA)	66
4.3.1. Planejamento dos experimentos de POA.....	69
4.3.1.1. Aplicação de Ozônio	72
4.3.1.2. Aplicação de peróxido de hidrogênio	74
4.3.1.3. Aplicação da radiação UV	76
4.4 Análises realizadas.....	76
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	80

5.1. Caracterização da água residuária industrial	80
5.2. Primeiro estágio de tratamento – Processo Anaeróbio (RAHLF)	81
5.3. Segundo estágio de tratamento – POA	86
5.3.1. Aplicação do ozônio	87
5.3.2. Aplicação de ozônio/radiação UV	96
5.3.3. Aplicação de peróxido de hidrogênio	102
5.3.4. Aplicação de ozônio/peróxido de hidrogênio	103
5.3.5. Aplicação de ozônio/peróxido de hidrogênio/radiação UV	104
5.3.6. Aplicação da radiação UV	106
5.3.7. Aplicação da radiação UV/peróxido de hidrogênio.....	107
5.3.8. Comparação dos resultados	108
6. CONCLUSÕES	116
7. SUGESTÕES	119
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121
APÊNDICE A – RESULTADOS DE OPERAÇÃO DO REATOR ANAERÓBIO	
HORIZONTAL DE LEITO FIXO (RAHLF)	129
APÊNDICE B – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE POA	134

1. INTRODUÇÃO

A indústria de celulose e papel, apesar dos avanços ocorridos nos últimos anos, ainda é uma das maiores consumidoras de água. O consumo varia de acordo com o tipo de produto e pode chegar até a 60 m³ por tonelada de papel, mesmo com as mais modernas e eficientes técnicas operacionais (THOMPSON et al., 2001). Dessa forma, há a geração de enormes volumes de águas residuárias no processamento da polpa celulósica.

Segundo informação obtida junto ao responsável pela ETE de uma indústria, a geração de águas residuárias de uma fábrica com produção de celulose de 370.000 t/ano e 330.000 t/ano de papel, produz um despejo hídrico de aproximadamente 2.600 m³.h⁻¹, equivalente à vazão para abastecimento de uma cidade de 400.000 habitantes (SATTTLER et al., 2004).

Nesse tipo de indústria, a planta de branqueamento é a principal fonte de poluição hídrica no processamento da polpa celulósica. O efeito da DBO no corpo receptor em que a água residuária é lançada não é o único problema que esse tipo de efluente pode causar. Os compostos presentes nesta água residuária podem ser cloretos inorgânicos, extrativos (ex: os ácidos resinosos), e derivados clorados da lignina e dos carboidratos (os chamados compostos organoclorados). Muitos desses compostos organoclorados são considerados tóxicos, recalcitrantes e de meia-vida longa. Muitos desses compostos mostram uma tendência à bioacumulação e podem ser cancerígenos e mutagênicos (SAVANT; ABDUL-RAHMAN; RANADE, 2006).

A emissão desses compostos organoclorados é usualmente medida em termos de halogênios orgânicos adsorvíveis (Adsorbable Organic Halogen – AOX), que é uma medida genérica de uma grande série de compostos orgânicos que possuem ligações com um ou mais átomos de halogênio (YETIS et al., 1997). No caso dos efluentes dos processos de

branqueamento, que utilizam cloro e/ou compostos clorados, as ligações dos compostos orgânicos sempre ocorrem com o átomo de cloro, o que faz da medida de AOX, uma análise direta da quantidade de compostos organoclorados.

Existe uma grande preocupação sobre o possível impacto ambiental desses compostos organoclorados. Esses são frequentemente resistentes à degradação na natureza, o que significa que os seres humanos e os animais estão expostos a tais compostos por longos períodos de tempo. As alterações genéticas nos organismos são umas das possíveis consequências dessa exposição, o que é muito preocupante, já que há um grande grau de correlação entre efeitos genéticos-mutagênicos e o desenvolvimento de câncer.

Já é conhecido, através do teste de Ames, que efluentes dos processos de branqueamento podem ser mutagênicos. Testes com animais superiores indicam que esses efluentes também contêm compostos que podem ser cancerígenos (ROSA, 1997).

Dessa forma, os principais esforços da indústria de papel e celulose na área ambiental estão direcionados à redução do consumo de água, controle das emissões de AOX e redução das cargas orgânicas (DQO e DBO) lançadas nos rios.

Processos biológicos de tratamento de efluentes aplicados atualmente podem remover mais de 90% dos poluentes apolares encontrados nas águas residuárias. Mas com efluentes que contêm principalmente compostos polares, é impossível obter esses excelentes resultados de eliminação (SCHRODER, 1996). Estes compostos polares são considerados compostos de difícil biodegradação e são chamados de recalcitrantes. Além das condições inadequadas em que o processo de tratamento biológico pode ser conduzido (pH, temperatura, etc.), uma das razões para a ocorrência de compostos recalcitrantes após o tratamento é a presença de substâncias (orgânicas ou inorgânicas) que inibem ou são tóxicas aos microrganismos (GULYAS, 1997).

As águas residuárias do processo de branqueamento geralmente contêm uma grande quantidade de substâncias orgânicas não-biodegradáveis, encontrada como DQO remanescente no efluente tratado biologicamente. Esses compostos persistentes geralmente possuem uma coloração marrom escura, devido à presença de substâncias coloridas de difícil degradação.

Segundo Oeller, Demel e Weinberger (1997) os efluentes de uma fábrica de celulose tratados biologicamente freqüentemente ainda possuem uma DQO da ordem de 70-600 mg.L⁻¹, que se origina de substâncias persistentes que não podem ser reduzidas com apenas outros processos biológicos subsequentes.

Quando a água residuária tem a presença de compostos com essas características descritas, os severos níveis de descarga exigidos pelos órgãos fiscalizadores, que requerem baixos valores de DQO ou de COT, não podem ser atingidos apenas com o uso de processos biológicos. Essa limitação dos sistemas biológicos de tratamento, muitas vezes pode ser compensada por longos tempos de detenção hidráulica ou aplicação de processos de tratamento físico-químicos.

Uma alternativa é a utilização dos Processos Oxidativos Avançados (POA), que englobam uma série de tecnologias, que têm em comum o uso de espécies oxidantes muito reativas, chamadas de radicais hidroxila (HO•), na oxidação de contaminantes.

Esses processos de tratamento avançado podem ser empregados antes ou após o processo de tratamento biológico. São processos considerados bastante caros, quando se pretende uma oxidação orgânica de alta eficiência. Entretanto, estudos e publicações mostram que estes processos são capazes de transformar certos compostos orgânicos de difícil degradação por processos biológicos, em compostos de fácil degradação, freqüentemente sem nenhuma redução considerável nos valores de DQO ou concentrações de COT, porém com um aumento considerável na razão DBO/DQO (MOBIUS; CORDES-TOLLE, 1997). Quando

ocorre essa transformação na biodegradabilidade dos compostos, o valor da DBO já reduzido no primeiro estágio de tratamento volta a aumentar, porém quando o processo de oxidação é seguido de um pós-tratamento biológico, os novos compostos degradáveis formados, são efetivamente removidos.

O tratamento pode ser definido como um processo combinado de oxidação química e bioquímica. O processo completo: biológico-químico-biológico torna-se muito benéfico ao meio ambiente (MOBIUS; CORDES-TOLLE, 1997). Resumindo, o primeiro estágio biológico remove a porção orgânica biodegradável e o estágio químico aumenta a biodegradabilidade dos resíduos orgânicos para que ocorra uma maior remoção no segundo estágio biológico.

Segundo Scott e Ollis (1995), o método deve ser aplicado de forma integrada, levando a usos mais eficientes dos oxidantes químicos e diminuindo os efeitos tóxicos ou inibitórios dos compostos nos bioreatores, obtendo-se dessa forma, tratamentos biológicos mais robustos e estáveis. Ainda segundo estes autores, as vantagens do processo combinado de tratamento são: i) efeito sinérgico dos métodos químicos e biológicos, ii) redução da dosagem de produtos químicos (custo), pelo uso dos tratamentos biológicos, iii) flexibilidade no tempo de residência, iv) possibilidade de mineralização completa dos poluentes com menores custos.

Ollis (2001) ainda destaca a existência na última década de mais de 100 exemplos disponíveis na literatura de indicações da plausibilidade da utilização de oxidação química e biológica para efluentes recalcitrantes.

Nesses processos de oxidação são utilizados diversos agentes oxidantes, sendo os mais usuais nessa área e de interesse nesse trabalho os seguintes: ozônio, peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta (UV) e a combinação destes.

Algumas indústrias de celulose e papel já utilizam o ozônio como um de seus agentes branqueadores, o que torna mais fácil a possibilidade de sua aplicação nas estações de

tratamento de águas residuárias. Além disso, segundo Helble et al. (1999) o custo do ozônio diminuiu 50%, comparado com os valores do início da década de 1990.

Pretendeu-se nesta pesquisa demonstrar os benefícios da conjugação do processo de tratamento biológico, por meio de um Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) e dos Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento de efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica. Essa proposta inclui a avaliação da degradação preliminar da fração de matéria orgânica de fácil degradação, promovida pelo reator anaeróbio; o aumento da biodegradabilidade da matéria orgânica remanescente e a eliminação dos compostos organoclorados presentes, provocada pelos processos subsequentes, os POA.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi a avaliação dos chamados Processos Oxidativos Avançados (POA), aplicados após um processo anaeróbio no tratamento de efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica.

Para alcançar esse objetivo principal foram considerados os seguintes objetivos secundários:

- Avaliar o uso de um Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) no tratamento dessa água residuária, visando à redução inicial da carga orgânica, principalmente a parcela de fácil degradação;
- Aplicar e comparar os resultados de diversos POA:
 - ozônio,
 - ozônio/peróxido de hidrogênio,
 - ozônio/UV,
 - UV,
 - peróxido de hidrogênio,
 - peróxido de hidrogênio/UV e
 - ozônio/peróxido de hidrogênio/UV, visando a aumentar a biodegradabilidade dos compostos recalcitrantes encontrados no efluente do primeiro tratamento, realizado pelo RAHLF, e diminuir a concentração dos compostos organoclorados presentes;
- Avaliar os efeitos da combinação desses processos (biológico e químico).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será descrito resumidamente como são gerados os efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica a partir do processamento da madeira, o processo de tratamento anaeróbio aplicado para este tipo de água residuária e os Processos Oxidativos Avançados utilizados nesse trabalho. Serão também apresentados trabalhos que descrevem a aplicação de processos de tratamento combinado que serviram de base para a proposição dessa pesquisa.

3.1. Os efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica

Este texto pretende apenas situar o leitor no assunto do processamento da madeira na indústria de polpa celulósica e da geração da água residuária de estudo dessa pesquisa. O leitor interessado em maiores detalhes sobre todo o processo industrial de fabricação e branqueamento da polpa celulósica pode consultar as obras “*Pulp and paper: chemistry and chemical technology*” (CASEY, 1980), “*Spent liquors from pulp bleaching*” (KRINGSTAD; LINDSTROM, 1984), “*Celulose e papel: tecnologia da fabricação da pasta celulósica*” (INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – IPT, 1988), “*Handbook for pulp & paper technologists*” (SMOOK, 1992), “*Pulp and paper technologies and improvements in environmental emissions to aquatic environments*” (SHIMP; OWENS, 1993), “*Perspectives in pulping and bleaching process at the crossing of the millennium frontier*” (CHOUDENS; LACHENAL, 1999), “*Papermaking science and technology: Chemical pulping*” (GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000) e “*Obtenção de um efluente sintético do processo de branqueamento da indústria de papel e celulose*” (MOMENTI, 2002).

Os principais componentes da madeira são a celulose, a hemicelulose, a lignina e os extrativos. A celulose é um polissacarídeo, composto por um grande número de unidades do monossacarídeo glicose e constitui aproximadamente 40% da madeira. As ligações entre essas unidades são as responsáveis pela rigidez e pela formação da fibra vegetal.

Ao contrário da celulose, que é um polímero com monômeros apenas de glicose, as hemiceluloses são constituídas de diferentes unidades de carboidratos, compreendendo uma mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular.

A lignina é essencialmente um polímero aromático que tem funções de dar rigidez e unir as fibras da madeira. É também a responsável pela coloração da fibra. Pode ser quebrada em unidades menores por mecanismos de reação ácidos ou alcalinos.

Os extrativos são componentes da madeira que são solúveis em água ou em solventes orgânicos. Nessa categoria está incluída uma variedade de compostos, como os ácidos resinosos, os ácidos graxos, os compostos terpenóides e os álcoois.

Os efluentes do processo de branqueamento da polpa celulósica provavelmente irão conter porções e resíduos dessas quatro categorias de compostos, além dos outros que serão formados durante o processamento da madeira, entre eles, os compostos organoclorados.

O primeiro processamento onde ocorrem reações com os componentes da madeira é o processo de polpação que antecede o processo de branqueamento da pasta celulósica. Neste processo, a madeira é tratada para que ocorra a separação das fibras, formando uma polpa. Polpação é, portanto, o processo no qual as ligações da estrutura da madeira são rompidas. Essa operação pode ser realizada mecanicamente, termicamente, quimicamente, ou por uma combinação desses processos.

O processo de polpação mais usado atualmente é químico, fortemente alcalino e é chamado processo *Kraft* (força, em alemão). Esse processo consiste no cozimento da madeira em um reator com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S). O

principal objetivo desse processo é dissolver e remover lignina, a fim de facilitar a separação das fibras de celulose e hemicelulose, e melhorar as propriedades dessas fibras para a posterior fabricação do papel. As fibras de celulose e hemicelulose separadas são os produtos de interesse no processamento geral da madeira.

A deslignificação que ocorre no processo de polpação provoca também degradação dos carboidratos. Assim, o processo de polpação deve ser encerrado num ponto em que ainda exista lignina residual nas fibras, a fim de se evitar a degradação excessiva de celulose. A remoção da lignina residual, que é responsável pela cor escura da polpa *Kraft*, ocorre por meio do processo de branqueamento, processo que pode ser considerado como uma continuação do processo de polpação.

No processo de polpação é gerado um efluente chamado de licor negro. Este licor geralmente não é encaminhado para a ETE industrial. Ele passa por um processo de recuperação de energia e produtos químicos.

O licor negro é formado pelos materiais dissolvidos, resultantes da solubilização da madeira e pelos produtos químicos utilizados no tratamento desta. Esse licor primeiramente é separado da pasta celulósica formada e concentrado por evaporação, formando-se um licor negro forte e concentrado.

Após a concentração, o licor negro é queimado numa caldeira de recuperação e dessa forma, os materiais combustíveis presentes neste licor são utilizados para gerar vapor. Parte deste vapor é dirigida para produzir energia necessária à produção de pasta.

Os sais de sódio presentes no licor negro fundem por ação do calor gerado na combustão, dando origem a uma massa formada essencialmente por carbonato de sódio e sulfeto de sódio. Essa massa é dissolvida em licor branco ou em água. A matéria insolúvel é removida e o licor clarificado resultante é submetido a um tratamento com cal viva (óxido de

cálcio), onde se forma hidróxido de cálcio. Ocorre também a reação entre o hidróxido de cálcio e o carbonato de sódio, formando hidróxido de sódio e carbonato de cálcio.

Dessa forma, se obtém uma mistura de licor branco com lamas de cal (essencialmente carbonato de cálcio). Após a clarificação da mistura, tem-se um licor branco clarificado que é enviado de volta para o digestor do processo de polpação. As lamas resultantes são calcinadas num forno, após desidratação e espessamento. Está assim fechado o processo (ou ciclo) de recuperação dos produtos químicos.

Com relação à polpa obtida, esta geralmente passa por um processo chamado de pré-branqueamento que comumente é feito com a aplicação de oxigênio à polpa. Esse procedimento também reduz a quantidade de lignina da polpa celulósica e, portanto, diminui a quantidade de produtos químicos necessários no processo de branqueamento subsequente e a quantidade de subprodutos nos efluentes gerados neste estágio.

O processo de branqueamento é um processo de purificação, na qual as propriedades ópticas das fibras são alteradas, pela remoção dos componentes capazes de absorver luz visível ou pela redução da capacidade destes componentes em absorver a luz. A lignina residual da polpa celulósica será removida neste estágio do processo e será um constituinte das águas residuárias do processo de branqueamento. É importante mencionar que a lignina é bastante estável com relação aos processos de tratamento biológicos (SATTLER et al., 2003).

Um fluxograma simplificado do processamento da madeira pode ser observado na Figura 1, com destaque para o descarte de efluentes na etapa do processo de branqueamento (ponto de interesse dessa pesquisa).

Com relação aos efluentes do processo de branqueamento, o efeito da elevada DBO desse resíduo no corpo receptor não é o único problema encontrado. Como mencionado anteriormente, um grande problema encontrado nessas águas residuárias é a presença dos

compostos tóxicos, como os organoclorados que também podem apresentar efeitos carcinogênicos e mutagênicos (ROSA, 1997).

Figura 1. Fluxograma simplificado do processamento da madeira para fabricação do papel

Ledakowicz et al. (2006) destaca a importância dos ácidos resinosos na composição desses efluentes. Segundo os autores, esses ácidos também contribuem substancialmente para a toxicidade desses efluentes, sendo prejudiciais aos microrganismos dos sistemas de tratamento biológico.

Os compostos organoclorados são geralmente produtos da reação entre a lignina residual da polpa com os agentes branqueadores aplicados no processo de branqueamento. A reação que ocorre é uma adição eletrofílica do cloro ao anel aromático da lignina residual (AET, 2000).

Vários são os possíveis efeitos diretos dos compostos organoclorados sobre o metabolismo aquático, como por exemplo, a contaminação de peixes comestíveis, a bioacumulação nos níveis tróficos, toxicidade aguda e crônica, a carcinogênese e a mutagenicidade (ROSA, 1997).

A descoberta na década de 80 do 2,3,7,8-tetraclorodibenzeno-p-dioxina (TCDD) e do seu furano análogo (TCDF) em efluentes de fábricas de polpa celulósica, que usavam significativas quantidades de cloro e hipoclorito em suas seqüências de branqueamento, levou à extensiva pesquisa sobre os efeitos de pequenas quantidades desses compostos na ecologia de corpos d'água receptores e sobre como reduzir ou eliminar a sua formação (GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000). Foi mostrado em seguida, que a formação desses compostos poderia ser eliminada pela substituição do cloro pelo dióxido de cloro. É o que mostraram Wiegand, Tacker e Miner (1999) em trabalho de compilação de dados: a dioxina não foi detectada acima dos mínimos analíticos em nenhuma de 119 amostras de efluentes desse tipo e o furano foi detectado em apenas 7 das 119 amostras, ou seja aproximadamente 6% do total.

Entretanto, há outros compostos organoclorados que são formados no processo de branqueamento da polpa celulósica, inclusive com o uso do dióxido de cloro. Segundo Yetis et al. (1997), o dióxido de cloro também produz compostos organoclorados, mas apenas um quinto da quantidade produzida pela aplicação de cloro elementar.

Os compostos organoclorados são medidos por parâmetros como o AOX. Segundo Gullichsen e Paulapuro (2000), a formação de AOX decresce linearmente com a diminuição da quantidade de cloro utilizado na oxidação da polpa, ou com o aumento do grau de substituição por dióxido de cloro. A pré-deslignificação com oxigênio e/ou peróxido de hidrogênio também reduz a formação de AOX drasticamente. O potencial poluidor dos efluentes do processo de branqueamento aumenta quanto menor for a deslignificação antes desse processo (GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000).

Aproximadamente quinhentos diferentes compostos organoclorados já foram identificados nos efluentes dos processos de branqueamento (SAVANT; ABDUL-RAHMAN; RANADE, 2006). A maioria (quase 60%) desses se encaixa em duas classes químicas:

clorofenóis e hidrocarbonetos clorados. O restante entra em uma variedade de classes que incluem ácidos, aldeídos e cetonas (AET, 2000).

Segundo Kringstad e Lindstrom (1984) e Zini (1993), os clorofenóis, cloroguaicóis, clorocatecóis, clorosiringóis, clorosiringaldeídos e clorovanilinas foram identificados como sendo os principais organoclorados presentes nas águas residuárias da indústria de polpa celulósica.

Compostos organoclorados, principalmente fenólicos, tendem a ser resistente à degradação biológica. Paralelamente, a coloração desses efluentes aquosos é outra forte limitação para os tratamentos biológicos. A cor pode ser altamente interferente nos processos fotossintéticos naturais nos leitos dos rios e em lagoas, provocando alterações na biota aquática principalmente nas imediações da descarga. Os tratamentos biológicos convencionais são pouco eficientes na remoção de cor e, em muitos casos, o efluente tratado pode apresentar uma coloração ainda mais acentuada (BERTAZZOLI; PELEGRINI, 2002).

3.2. Os processos biológicos aplicados no tratamento dos efluentes do processo de branqueamento da polpa celulósica

As principais formas de tratamento de efluentes na indústria de papel e celulose têm sido por processos aeróbios, predominantemente o processo de lodos ativados. Mas esse processo apresenta algumas desvantagens, como a de produzir lodo como subproduto em grandes quantidades e necessitar de aeração, que aumenta os custos energéticos e pode volatilizar alguns organoclorados. O lodo gerado nesse processo é um material que requer tratamento adequado e a sua disposição final ainda não tem uma solução satisfatória, principalmente com relação ao aspecto econômico. Além disso, de acordo com Leunberger et

al. (1985), os processos aeróbios tradicionais, como os de lodos ativados, não são totalmente eficientes na degradação de compostos organoclorados.

Nolasco (1998) verificou a remoção de compostos organoclorados de um efluente sintético de polpa branqueada, utilizando um sistema de lodos ativados em escala de bancada e obteve eficiências de remoção de aproximadamente 85%.

Zini (1993) e Yin, Renard e Philips (1994) obtiveram eficiências de remoção de AOX de 50 a 85% em sistema de lodos ativados.

De qualquer forma, a indústria de celulose e papel tem investido na tecnologia de tratamento anaeróbio, pois este processo é favorecido pelas elevadas concentrações de matéria orgânica que geralmente estão presentes em seus efluentes.

A digestão anaeróbia é um processo biológico natural que ocorre na ausência de oxigênio molecular, no qual populações de microrganismos 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. Para aplicação desse processo em escala industrial, várias configurações de reatores têm sido desenvolvidas, algumas já em operação em escala real, como os reatores UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket – Reator Anaeróbio de Manta de Lodo), e outros ainda em desenvolvimento, como o RAHLF (Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo).

O RAHLF foi primeiramente projetado por Zaiat, Cabral e Foresti (1994) e é um sistema que emprega a tecnologia anaeróbia com células imobilizadas. Nessa configuração de reator o líquido tem um fluxo horizontal, enquanto o gás produzido tem um fluxo horizontal, favorecendo a predominância do regime hidrodinâmico *plug-flow*.

O termo células imobilizadas pode ser definido como “células que são fisicamente confinadas ou localizadas em uma região definida do espaço com manutenção de sua

atividade catalítica e/ou viabilidade, podendo ser usadas repetidamente e continuamente” (FAN, 1989¹ apud ZAIAT, 1996).

Um benefício da imobilização de células é a obtenção de concentrações celulares mais altas que em sistemas com células livres. Com a utilização de células imobilizadas, o reator pode ser operado continuamente sem que ocorra arraste de microrganismos. Em muitos casos, estes sistemas permitem a separação de produtos e remoção de inibidores da reação (BAILEY; OLLIS, 1986).

Segundo Stevens (1988), os processos utilizando células imobilizadas são menos sensíveis à presença de substâncias tóxicas e inibidoras que os processos utilizando biomassa suspensa.

Apesar dos fenômenos que governam a auto-imobilização estarem, sob vários aspectos, bem compreendidos, não há uma garantia de formação e manutenção da granulação do lodo anaeróbio para todos os sistemas. Esta incerteza torna-se um ponto negativo para utilização do lodo na forma auto-imobilizada. Dessa forma, a utilização de suportes inertes aparece como uma solução segura para a manutenção de biomassa imobilizada (ZAIAT, 1996).

A utilização de espumas de poliuretana como suporte de imobilização de microrganismos é motivada por uma grande variedade de fatores: propriedades como densidade, tamanho de partículas e velocidade de sedimentação que podem ser modificadas de acordo com as necessidades, alta porosidade interna, alta estabilidade a hidrólise e difícil degradação biológica (ZAIAT, 1996).

Além disso, Zaiat, Cabral e Foresti (1996) que estudaram o carreamento de células do suporte de espuma de poliuretana, concluíram que estas matrizes são completamente adequadas para imobilização de lodo anaeróbio. Para uma velocidade superficial do líquido de

¹ FAN, L. S. (1989). *Gas-liquid-solid fluidization engineering*. Boston, Butterworths Publishers.

até $2,2 \text{ cm.s}^{-1}$ aplicada ao leito de espuma contendo lodo imobilizado, apenas 9% dos sólidos suspensos voláteis foram carreados.

O RAHLF em escala de bancada contendo lodo imobilizado em espumas de poliuretana foi primeiramente utilizado para o tratamento de um efluente da indústria de papel por Foresti et al. (1995). Foi observada uma resposta rápida do sistema e o reator atingiu a estabilidade num período de oito dias. Durante o período experimental, a média de eficiência de remoção da DQO foi de 82%, quando este foi operado com tempo de detenção hidráulica de 9,2 horas e temperatura média de 23°C . Após este trabalho, foram investigados outros aspectos fundamentais do processo para se obter bases racionais para o desenvolvimento do reator.

Pelo conhecimento da composição dos efluentes do processo de branqueamento, num primeiro instante pode-se pensar que esses efluentes são muito tóxicos para serem tratados por um processo anaeróbio, entretanto em muitos casos, esta toxicidade pode ser controlada (SPEECE, 1996). A aplicação dos processos anaeróbios em conjunto com outros processos de tratamento pode ser uma alternativa para eliminar os compostos orgânicos tóxicos ou modificar esses compostos, de modo a promover o aumento da biodegradabilidade e a diminuição dos efeitos tóxicos.

Já foram realizados diversos estudos, aplicando a tecnologia anaeróbia, na tentativa de uma avaliação do comportamento dos efluentes do processo de branqueamento da polpa celulósica.

Wang et al. (1997) em experimentos com reatores em batelada, testaram a biodegradabilidade de efluentes de diversas seqüências de branqueamento. Os resultados mostraram que a seqüência de branqueamento e as condições operacionais de tratamento exerceram significativo efeito sobre a biodegradação. Mostraram também que uma seqüência de branqueamento que utiliza apenas dióxido de cloro e extração alcalina foi a que apresentou

a melhor biotratabilidade. Os autores observaram eficiências de remoções de AOX de até 41,4% e remoções de DQO de até 46,7%, operando um sistema de tratamento anaeróbio seguido de um aeróbio.

Ali e Sreekrishnan (2000) avaliaram a eficiência de um tratamento anaeróbio para um efluente do processo de branqueamento de polpa celulósica proveniente de resíduo agrícola. Obtiveram 31% de remoção de DQO e 73% de remoção de AOX.

Em um reator UASB em escala de bancada, Buzzini (2000) tratou um efluente simulado do processo de branqueamento com adição de organoclorados e verificou eficiência média de remoção de DQO de 79%. Observou também eficiências médias de remoção dos compostos organoclorados de: 99,9% para o 2-clorofenol, 97,5% para o 2,4-diclorofenol, 95,8% para o 2,6-diclorofenol, 98,9% para o 2,4,6-triclorofenol e 92,8% para o tetraclorocatecol.

Porém segundo Çeçen (1999), os efluentes da indústria de celulose e papel estão entre os mais importantes efluentes industriais que têm tratabilidade limitada em sistemas biológicos. Grande parte do substrato inicial é constituída de matéria de lenta biodegradação, devido à presença de grupos como clorofenóis, ligninas, etc. O autor verificou por meio de medidas de DQO e COT residual em sistemas biológicos, que uma porção de 30 a 60% do substrato inicial é constituída de matéria não biodegradável. Foi verificado também que a remoção de AOX e a descloração foram muito pequenas ou não ocorreram, dependendo das características da água residuária.

Wiegand, Tacker e Miner (1999) avaliaram dados de 28 plantas, que operavam 40 seqüências de branqueamento diferentes. O trabalho mostrou que as taxas de remoção de AOX por sistemas de tratamento biológico variaram de 29 a 71%. Entretanto, os autores mencionam que apenas uma quantidade limitada de informações está disponível sobre remoção de AOX em sistemas de tratamento. Imagina-se que vários mecanismos contribuam

para essa remoção, mas poucos mecanismos foram estudados de maneira a permitir conclusões acuradas sobre essas taxas de remoção de AOX.

São sugeridos três mecanismos pelos quais os microrganismos anaeróbios metabolizam os compostos organoclorados: utilização como fonte de carbono e energia, utilização do composto como um cometabólito (a deshalogenação não confere nenhum benefício para o microrganismo) e a utilização do composto como um aceptor de elétrons (SAVANT; ABDUL-RAHMAN; RANADE, 2006).

Savant, Abdul-Rahman e Ranade (2006) em seu trabalho de revisão, citam dezenas de pesquisas que aplicaram a tecnologia anaeróbia para remover AOX de águas residuárias de indústrias de celulose e papel, com resultados variando de 16 a 96% na remoção desses compostos. Os autores concluem que os processos anaeróbios ainda são os processos mais viáveis e econômicos, entretanto estes podem ser bastante instáveis com relação à carga de AOX. Os autores sugerem que novas estratégias e tecnologias devem ser acopladas à tecnologia anaeróbia, a fim melhorar a remoção de AOX.

3.3. Os Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são processos físico-químicos que quando aplicados ao tratamento de efluentes, são capazes de produzir mudanças nas estruturas químicas dos contaminantes. O conceito foi inicialmente estabelecido por Glaze et al. (1987), que definiram os POA como processos que envolvem a geração e uso de espécies transitórias, principalmente o radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$). Este radical pode ser gerado por meios fotoquímicos ou outras formas de energia e possui alta eficiência na oxidação da matéria orgânica.

A oxidação dos poluentes ocorre então pelo ataque dos radicais hidroxila às moléculas orgânicas, que provocam a abstração de um átomo de hidrogênio ou a adição desse átomo às ligações duplas das moléculas. Dessa forma, as moléculas orgânicas poderiam ser mineralizadas até os produtos finais: gás carbônico e água.

Os POA podem ser considerados economicamente e ecologicamente inadequados para tratar águas residuárias que possuam alta concentração de constituintes orgânicos, porque o consumo de oxidantes aumenta com o aumento da quantidade de matéria orgânica. Entretanto, estes processos podem ser usados para transformar os constituintes orgânicos recalcitrantes do efluente em compostos mais biodegradáveis (GULYAS, 1997). Nestas oxidações químicas, os mecanismos de reação alteram as propriedades estruturais e químicas dos compostos orgânicos. As moléculas são quebradas em fragmentos menores e uma maior porcentagem de oxigênio aparece nestas moléculas, na forma de funções álcoois, ácidos carboxílicos, etc. Estas espécies mais oxidadas são, na maioria dos casos, mais facilmente biodegradáveis que as espécies anteriores (MARCO; ESPLUGAS; SAUM, 1997). Dessa forma, o consumo de oxidantes é notavelmente reduzido, mas um estágio biológico posterior é necessário

Se a mineralização de compostos tóxicos por meio dos POA tem um custo muito elevado, por outro lado, os tratamentos biológicos são baratos e seguros, mas geralmente não podem tratar certos compostos. Uma combinação de ambos os processos pode ser uma alternativa economicamente viável para a degradação de um efluente com presença de compostos tóxicos (MARCO; ESPLUGAS; SAUM, 1997).

Suty, Traversay e Cost (2004) em seu trabalho de revisão mostram um aumento no interesse pelos POA desde 1975, sendo que um maior número de trabalhos vem ocorrendo desde 1995. Mencionam que processos como O_3/H_2O_2 e H_2O_2/UV já vêm sendo utilizados nos Estados Unidos para remover tricloroetileno (TCE) e percloroetileno (PCE) de águas

subterrâneas há mais de 10 anos. No trabalho, são também apontadas algumas desvantagens dos POA, como a reatividade dos radicais hidroxila com compostos redutores presentes na água a ser tratada, a produção de subprodutos mais hidrofílicos que os originais, pouco conhecimento sobre a toxicidade dos subprodutos das reações e o fator custo. Os autores consideram que os POA são efetivos, porém apontam que a viabilidade econômica, assim como a investigação dos subprodutos devem ser os fatores chave, para se estabelecer uma sustentabilidade desses processos.

Pouca informação é reportada na literatura sobre os custos totais dos POA devido a sua dependência com o tipo de efluente a ser tratado e as características da planta de tratamento. A comparação geralmente torna-se sem sentido. Mais interessante parece ser uma comparação entre os POA e outras técnicas de tratamento convencionais (exceto processos biológicos). Os resultados desses estudos geralmente indicam que os custos totais para os tratamentos com POA são equiparáveis com aqueles de tecnologias bem estabelecidas (ANDREOZZI et al., 1999).

Marco, Esplugas e Saum (1997) mencionam que os processos biológicos são muito mais baratos que os processos químicos, tanto em investimento inicial, como nos custos operacionais. Citam que os custos de investimento de um processo biológico são de 5 a 20 vezes menores que os de um processo com aplicação de ozônio ou peróxido de hidrogênio. Sobre os custos operacionais, os processos biológicos podem ser de 3 a 10 vezes mais baratos.

Observa-se, no entanto que a introdução de novas tecnologias para a produção de ozônio, lâmpadas de UV, eletrodos e outros componentes empregados nos POA têm contribuído para a queda contínua dos custos de implantação e operação desses processos.

De qualquer forma, os POA parecem ser especialmente úteis quando combinados com os processos biológicos, seja como pré-tratamento, para quando existirem contaminantes

resistentes à biodegradação, ou como processo de pós-tratamento para efetuar um polimento no efluente antes do descarte nos corpos receptores.

Vidal et al. (2004) verificaram que para um efluente de curtume, uma sequência de tratamento que utilizava um pré-tratamento com POA, seguido de processo biológico aeróbio, produzia remoção de DQO de 96%, comparada com 60% sem o pré-tratamento.

Ledakowicz e Gonera (1999) realizaram testes de inibição do crescimento microbiano em um sistema de lodos ativados operando com efluente sintético de uma indústria têxtil quando vários POA foram aplicados como pré-tratamento. A aplicação dos POA antes da biodegradação mostrou um efeito inibidor no crescimento microbiano de apenas 10%, enquanto o efluente não-tratado apresentava um efeito inibidor de 47%.

Ledakowicz, Solecka e Zilla (2001) aplicando POA em um efluente da indústria têxtil, também verificaram que através da oxidação química e da fotólise, a estrutura molecular dos poluentes foi modificada, a tal ponto que, após essa degradação química, eles tornam-se mais facilmente disponíveis para as espécies degradadoras num sistema de lodos ativados. Esse efeito foi medido através do aumento da atividade enzimática no tanque de tratamento. Foi percebido também que um efeito sinérgico ocorria na combinação de H_2O_2 e radiação UV. Aplicados em separado, não foi observado nenhum aumento na atividade das enzimas.

Segundo Gogate e Pandit (2004a), uma combinação de oxidantes deve gerar melhores resultados que quando aplicados individualmente, devido à ocorrência de um comportamento sinérgico entre os métodos. Além disso, algumas desvantagens encontradas nos métodos dos oxidantes individuais podem ser eliminadas quando as técnicas são combinadas.

Os POA utilizados neste trabalho foram aplicados visando o ataque dos radicais hidroxila às ligações duplas ($C=C$) dos compostos orgânicos, como as dos derivados de lignina, encontrados nos efluentes do processo de branqueamento da polpa celulósica. Foram utilizados processos fotoquímicos e processos não fotoquímicos. Dentre os não fotoquímicos

está a aplicação de ozônio, de peróxido de hidrogênio e a combinação de ozônio com peróxido de hidrogênio. Os processos fotoquímicos foram a fotólise da água (apenas radiação UV) e os processos combinados de peróxido de hidrogênio com radiação UV; ozônio com radiação UV; e ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação UV juntos.

Sendo assim, com o intuito de facilitar a compreensão dos resultados relatados neste trabalho, apresenta-se uma breve revisão bibliográfica específica para cada um dos processos aplicados.

3.3.1. Aplicação do ozônio

O ozônio existe como um gás à temperatura ambiente, é incolor e possui um odor característico facilmente detectável em concentrações de 0,02 a 0,05 ppm (por volume). É um gás altamente corrosivo, tóxico e oxidante. Entre os produtos tipicamente utilizados no tratamento de água, apenas o radical livre hidroxila tem poder oxidante maior que o ozônio.

A solubilidade do ozônio em água a 20°C, a 100% é de 570 mg.L⁻¹. Dessa forma, ele é mais solúvel que o oxigênio, porém menos solúvel que gás cloro (12 vezes). Geralmente o ozônio é produzido em porcentagens menores que 14%, o que limita a transferência de massa da fase gasosa à fase líquida. Conseqüentemente, as concentrações típicas de ozônio em tratamento de água variam de < 0,1 a 1 mg.L⁻¹, apesar de maiores concentrações poderem ser obtidas em condições ótimas (EPA, 1999).

Por ser uma molécula instável, o ozônio deve ser gerado no local de sua aplicação. É geralmente formado pela combinação de um átomo de oxigênio com uma molécula de oxigênio (O₂) e pode ser produzido a partir de ar, oxigênio ultra-puro ou uma mistura desses dois. A reação é endotérmica e requer uma considerável quantidade de energia (EPA, 1999).

O ozônio é capaz de oxidar muitos compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água (EPA, 1999). Entretanto, a oxidação se dá mais facilmente com as espécies que possuem ligações múltiplas (C=C, C=N, N=N, etc.). O mecanismo químico para a oxidação das espécies com ligações simples (C-C, C-O, O-H) não é facilitado nesse caso (GOGATE; PANDIT, 2004a).

O ozônio se decompõe espontaneamente na água por um mecanismo complexo que envolve a geração dos radicais livres hidroxila. Estes radicais estão entre os agentes oxidantes mais reativos na água, com velocidades de reação da ordem de 10^{10} a 10^{13} L. mol⁻¹.s⁻¹. Por outro lado, o tempo de meia vida desses radicais é da ordem de microssegundos e, portanto, a concentração desses radicais nunca ultrapassa níveis maiores que 10^{-12} mol.L⁻¹ (EPA, 1999).

Segundo Hoigné e Bader (1977), o ozônio pode reagir por dois mecanismos diferentes em soluções aquosas:

- Oxidação direta por ozônio molecular (O_{3(aq)});
- Oxidação indireta por meio dos radicais hidroxila que ocorre segundo a reação a seguir:

Os dois mecanismos de oxidação competem por substratos (compostos a serem oxidados). A oxidação direta com ozônio molecular é relativamente lenta (comparada com a oxidação com o radical hidroxila), mas a concentração do ozônio molecular é relativamente alta. Por outro lado, a reação com os radicais hidroxila é rápida, mas a concentração desses radicais, sob condições normais de ozonização, é relativamente baixa.

Estes autores ainda encontraram que:

- Sob condições ácidas, a oxidação direta com ozônio molecular é predominante;

- Sob condições que favorecem a produção de radicais hidroxila, como pH alto, exposição à radiação UV, ou adição de peróxido de hidrogênio, a oxidação por esses radicais é predominante.

No tratamento de uma água residuária, ambos os mecanismos de reação podem ocorrer simultaneamente, devido à complexidade da amostra com relação à presença de espécies radicais iniciadoras, inibidoras e promotoras, que são produzidas e consumidas rapidamente.

Benitez et al. (2000b) estudaram a oxidação com ozônio de diversos clorofenóis (CP): 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, 2,3,4,6-tetraclorofenol, tetraclorocatecol (3,4,5,6-tetracloro-2-hidroxifenol) e 4-cloroguaiacol (4-cloro-2-metoxifenol), com o intuito de determinar os valores das constantes de velocidade para as reações entre o ozônio e estes clorofenóis. Os valores obtidos permitiram que se calculasse a reatividade dos vários CP em diferentes condições operacionais em toda a faixa do pH. Concluíram que a concentração inicial de clorofenol e o pH exercem influência positiva na taxa de consumo de ozônio. Em condições experimentais ácidas (pH 2; 2,5 e 3), a oxidação direta por ozônio molecular é a única que ocorre, e não houve contribuição da oxidação radicalar na reação global.

O caminho indireto é menos seletivo e em princípio, a ozonização é sensivelmente mais eficiente em meios alcalinos. Entretanto, deve-se tomar cuidado com o tipo de alcalinizante utilizado, devido aos íons bicarbonato e carbonato, presentes em soluções com elevada alcalinidade. Esses íons são capazes de consumir os radicais hidroxila, diminuindo a velocidade de decomposição do ozônio na água.

As reações dos radicais hidroxila com os íons carbonato e bicarbonato são apresentadas a seguir:

Tanaka, Tsuzuki e Takagi (2001) estudaram o efeito dos carbonatos sobre vários POA e concluíram que esses íons provocam uma redução na eficiência de todos os POA testados.

Alguns trabalhos que utilizaram a ozonização combinada com processos de tratamento biológicos estão relatados a seguir:

Segundo Hostachy et al. (1997), os primeiros estudos sobre ozonização dos efluentes da indústria de celulose e papel foram desenvolvidos na década de 70. Esses autores investigaram a ozonização com a finalidade de reduzir a carga poluidora desses efluentes. Os testes de toxicidade e de DBO_5 indicaram que o ozônio diminuiu a toxicidade e aumentou a biodegradabilidade do efluente. Foi observado também que os melhores resultados ocorreram em valores de pH menores e que a temperatura não provocou nenhum efeito nas reações. Esses autores ainda realizaram um teste de *stripping* para verificar se os compostos tóxicos voláteis estariam sendo arrastados pelo ozônio. No teste comparativo com oxigênio, nitrogênio e ozônio confirmou-se que o ozônio realmente destrói os compostos tóxicos, enquanto os outros gases arrastam uma grande parcela.

Mobius e Cordes-Tolle (1997) também estudaram a ozonização de um efluente de uma indústria de celulose e papel. A ozonização foi seguida de tratamento biológico com filtros anaeróbios. Foi notada variação negativa na remoção de DBO depois da ozonização, o que indicou um aumento na biodegradabilidade do efluente. Um tratamento biológico posterior a esse estágio foi sugerido pelos autores, com o objetivo de eliminar a carga orgânica com menores custos que a ozonização. Foi verificada também a remoção de mais de 90% de cor e 67% de AOX no estágio de aplicação do ozônio.

Zhou e Smith (1997) também mostraram que a ozonização de um efluente de uma indústria de polpa celulósica pré-tratado biologicamente resulta em 80% de remoção de cor e 60% de remoção de AOX.

Helble et al. (1999) verificaram que a utilização de estágios de ozonização seguidos de processos de biodegradação é uma ótima ferramenta para se obter elevada eficiência de remoção de DQO, em tratamento terciário de efluentes com altos valores de DQO persistente, como os efluentes da indústria de celulose. Mostraram assim, que ozonização combinada com biofiltração é uma poderosa e econômica alternativa para o controle da poluição e o reuso de efluentes industriais. Mobius e Helble (2004) que vinham desenvolvendo este sistema há sete anos, ainda confirmaram que esta combinação, que faz uso de uma oxidação parcial, na qual o uso de caros oxidantes químicos é reduzido, transforma DQO persistente em biodegradável. Também foi evidenciada uma elevada eficiência na remoção de AOX, cor e outras substâncias, como os agentes complexantes. A qualidade do efluente tratado atendeu às exigências da água de entrada para a maioria dos processos da indústria de celulose e papel. Porém devido à presença de elevada concentração de sais, que não são eliminados no processo, um reuso de apenas 20% da água de entrada é proposto pelos autores.

Beltrán, García-Araya e Álvarez (2001) trataram efluentes domésticos e de uma destilaria por um processo seqüencial de ozonização com variação do pH do meio. O processo envolvia uma sucessão de condições de meio ácido e alcalino para o efluente. A etapa alcalina promovia a oxidação da matéria orgânica através dos radicais hidroxila e produzia carbonatos, que eventualmente poderiam inibir a oxidação. Por outro lado, as etapas ácidas favoreciam as reações de oxidação direta e o *stripping* de carbonatos na forma de dióxido de carbono. Os resultados experimentais de ozonização seqüencial com variação de pH mostraram degradação e taxas de remoção dos poluentes maiores que aqueles atingidos em condições de pH constantes (ácidas ou alcalinas). Os melhores resultados foram obtidos pelo controle do número de ciclos, pH e tempo das fases ácidas e alcalinas. O efluente ozonizado também mostrou uma maior biodegradabilidade pela razão DBO_5/DQO , o que denotou uma possibilidade de integração da ozonização com um sistema de tratamento biológico. Quando

combinado com um processo de lodos ativados em escala de bancada, o processo de ozonização seqüencial com variação de pH também mostrou ser mais vantajoso em relação ao processo de ozonização com pH constante, para a remoção de parâmetros como DQO, COT e NTK.

Baig e Liechti (2001) estudaram a ozonização visando à remoção de DQO biorefratária em efluentes da indústria de papel tratados previamente por um processo de lodos ativados. Um estágio de ozonização foi aplicado e seguido de um processo com filtro biológico aeróbio de leito fixo. O estágio de ozonização resultou em um significativo acréscimo na biodegradabilidade do efluente, devido à oxidação parcial dos compostos orgânicos biorefratários residuais do processo de lodos ativados. O processo de tratamento combinado promoveu remoções de DQO da ordem de 80%.

Krull e Hempel (2001) aplicaram a ozonização no tratamento de um efluente da indústria de corantes. Foi utilizado um processo biológico anóxico, seguido da ozonização e por fim um processo aeróbio para mineralização dos metabólitos orgânicos gerados pela oxidação parcial com a aplicação do ozônio. Obtiveram remoção de 90% da DQO, 98% da cor e 99% da toxicidade do efluente. Foi verificado também que quando a configuração do processo de tratamento excluía a primeira etapa anóxica, o consumo de ozônio para obtenção de resultados semelhantes deveria ser 3,2 vezes maior, conseqüentemente maiores seriam os custos do tratamento proposto. Dessa forma, fica destacada a importância da combinação dos processos.

Contreras et al. (2003) estudaram o efeito da ozonização na biodegradabilidade de uma solução aquosa de 100 ppm de 2,4-diclorofenol. Para testar o efeito desse pré-tratamento, a oxidação biológica dessas soluções pré-ozonizadas foram realizadas em dois reatores semi-contínuos de tanque agitado, um com lodo não aclimatado e o outro com lodo aclimatado com fenol. Os resultados mostraram que depois de uma dosagem de ozônio de 120 mg.L^{-1} , a

biodegradabilidade da solução aquosa de 100 ppm de 2,4-DCF, medida pela razão DBO_5/DQO , aumentou de zero para 0,25; e a razão DBO_{21}/DQO , passou de zero a 0,48.

Tuin e Bos (2004) avaliaram a possibilidade de oxidação parcial e aumento da biodegradabilidade de um efluente contendo compostos sulfurados refratários pela ação do ozônio. Foi encontrado que a utilização do ozônio em pH 10 apresentou os melhores resultados: remoção de 80-90% de DQO e aumento na biodegradabilidade (DBO_5/DQO) maior que 65%. Segundo os autores, devido ao alto custo do ozônio comparado com processos biológicos, a oxidação parcial com o ozônio é uma alternativa muito interessante para tratamento de efluentes industriais, quando é necessário que ocorra um aumento da biodegradabilidade do efluente.

3.3.2. Aplicação de ozônio/peróxido de hidrogênio

Muitos métodos são usados para aumentar a decomposição do ozônio e produzir uma maior concentração de radicais hidroxila. Um dos processos mais comuns envolve a adição de peróxido de hidrogênio à água ozonizada (EPA, 1999). Esse processo é também chamado de peroxônio.

Nesse caso, a reação de formação dos radicais hidroxila é a seguinte:

O peróxido de hidrogênio é um líquido límpido, incolor, de odor picante, miscível com água em todas as proporções e solúvel em muitos meios orgânicos. É comercializado em solução aquosa, geralmente em concentrações de 35, 50, 60 e 70% em massa.

O peróxido de hidrogênio é caracterizado por sua forte reatividade e sua aplicação mais conhecida é como agente oxidante. Quanto menor for o valor do pH, maior é o poder de

oxidação do peróxido de hidrogênio. É capaz de oxidar a maioria das substâncias orgânicas, assim como muitas substâncias inorgânicas.

Em contraste com muitos outros agentes oxidantes, o peróxido de hidrogênio não introduz no sistema de tratamento substâncias adicionais que possam interferir no processo, a não ser a água. Entretanto, quando o peróxido de hidrogênio é aplicado a um tratamento, o residual no final do processo pode interferir com as determinações de DQO ou DBO. Além disso, um residual de peróxido pode prejudicar um posterior tratamento biológico, sendo tóxico aos microrganismos. Esse residual deve ser destruído, para que não ocorra interferência nos processos posteriores.

Com a adição do peróxido de hidrogênio, a transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida é aumentada devido ao aumento das taxas de reação do ozônio. Porém um excesso de peróxido de hidrogênio também pode limitar a formação dos radicais hidroxila e reduzir a eficiência do processo, havendo então, uma dosagem ótima de aplicação.

Quando o peróxido de hidrogênio é aplicado nesta dosagem adequada, a oxidação via radicais é favorecida. Essa oxidação radicalar é considerada muito mais eficiente que a oxidação direta com ozônio, e vem sendo usada extensivamente para tratar compostos orgânicos de difícil oxidação, como os organoclorados (EPA, 1999).

A ozonização combinada com o peróxido de hidrogênio pode ser descrita em dois estágios. No primeiro, ocorre a rápida destruição da demanda de oxidante inicial. Segundo Duguet et al. (1985), a adição de radicais hidroxila nesse primeiro estágio deve ser minimizada, devido ao peróxido de hidrogênio competir com as moléculas reativas do ozônio. Adicionado-se peróxido de hidrogênio em um segundo estágio é possível aumentar a eficiência da oxidação, já que a reação do peróxido de hidrogênio com o ozônio produzirá radicais hidroxila, aumentando as taxas da reação química.

A ótima produção de radicais hidroxila no processo ozônio/peróxido de hidrogênio parece ser dependente do pH, da concentração de ozônio, da razão peróxido de hidrogênio e ozônio, do tempo de contato e da composição da água (GLAZE et al., 1987). Glaze e Kang (1989) mostraram que a razão molar ótima deveria ser 0,33 (O_3/H_2O_2), abaixo da qual não ocorria aumento significativo na taxa de degradação. Entretanto deve ser notado, que a dosagem ótima deve ser função do tipo de poluente a ser tratado e deve ser estabelecida com estudos de laboratório, sempre que possível.

Gogate e Pandit (2004b) que realizaram uma compilação de trabalhos que aplicaram esse processo combinado, concluíram que o pH mais favorável para o processo deve ser mantido próximo das condições neutras.

Uma desvantagem do processo é que este está sujeito a interferências de substâncias que reagem com os radicais hidroxila, diminuindo a eficiência do processo. Alcalinidade e bicarbonato e pH influenciam a eficiência dos radicais hidroxilas, assim como descrito para o processo de ozonização (EPA, 1999).

Podem-se citar alguns trabalhos que utilizaram esse processo:

Karimi et al. (1997) conseguiram reduzir níveis iniciais de $447 \mu\text{g.L}^{-1}$ de tricloroetileno (TCE) e $163 \mu\text{g.L}^{-1}$ de percloroetileno (PCE) em uma planta de tratamento de água, alcançando níveis inferiores aos impostos pela legislação local ($5 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Ormand et al. (1997) usaram o processo para tratar águas residuárias da fabricação de praguicidas contendo clorobenzenos, DDT (diclorodifeniltricloreto) e outros compostos organoclorados. A oxidação ocorreu com a relação molar de H_2O_2/O_3 igual a 0,5, pH de 9,4 e até 1,5 g de O_3 /g COT inicial. Observou-se a remoção de vários compostos presentes na amostra original e se detectou inúmeros subprodutos hidroxilados residuais. Os autores indicam que esses subprodutos podem ainda ser tóxicos e, portanto, estudos sobre a toxicidade desses subprodutos são necessários.

Carr e Baird (2000) utilizaram espectroscopia de infravermelho (FT-IR) para estudar as etapas da mineralização em amostras tratadas com ozônio e peróxido de hidrogênio. Os resultados demonstraram que o uso do ozônio ou do ozônio combinado com o peróxido de hidrogênio para promover a redução de COT, pode ter limitações práticas quando aplicado a soluções aquosas diluídas. Entretanto, os autores mostraram que pode ocorrer a oxidação de compostos orgânicos complexos que são refratários a outros tratamentos, gerando produtos que possuem maior biodegradabilidade.

Sigge et al. (2002) utilizaram o processo como pós-tratamento de um reator UASB, tratando efluente de uma indústria de frutas enlatadas. A combinação do ozônio com o peróxido de hidrogênio gerou redução de até 90% da cor do efluente e 55% dos valores de DQO.

Fahmi, Nishijima e Okada (2003) utilizaram a combinação do POA ozônio/peróxido de hidrogênio com processos biológicos em estágios únicos e múltiplos para tratamento de água de abastecimento. Os resultados indicaram que um único estágio do processo ozônio/peróxido de hidrogênio-tratamento biológico pode aumentar a remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) em comparação com um único estágio de ozonização-tratamento biológico. Os resultados também indicaram que estágios múltiplos do processo combinado (4 estágios de 15 minutos de oxidação) reduziram significativamente o COD, atingindo uma remoção de 71%, enquanto a remoção de COD foi de 41% no estágio único, para o mesmo tempo de oxidação.

3.3.3. Aplicação da radiação UV

Os processos fotoquímicos são aqueles que utilizam a radiação ultravioleta (UV), classificada como UV de vácuo (100-200 nm), UV-C (200-280 nm), UV-B (280-315 nm) e UV-A (315-400 nm).

Em geral, nos equipamentos de tratamento de águas empregam-se lâmpadas UV que são envoltas por um bulbo de quartzo para separar a água da superfície da lâmpada. Este arranjo é recomendado para manter a superfície da lâmpada perto de sua temperatura ótima de 40°C. O bulbo de quartzo absorve apenas 5% da radiação UV produzida (EPA, 1999).

O leitor interessado em maiores detalhes da aplicação da radiação UV no tratamento de águas pode consultar a obra *“Alternative disinfectants and oxidants guidance manual”* (EPA, 1999).

Sendo a radiação UV uma energia na forma de ondas eletromagnéticas, sua eficiência não é limitada pelos parâmetros da qualidade química da água. A princípio parece que pH, temperatura e alcalinidade não causam impacto na eficiência da radiação UV. Entretanto, outros fatores são conhecidos por afetarem a eficiência da radiação UV: filmes químicos (dureza, ferro ou H₂S) ou biológicos que podem se formar na superfície da lâmpada, matéria orgânica ou inorgânica dissolvida, aglomerados de microrganismos, turbidez, cor e curto circuito no escoamento da água através da lâmpada (zonas mortas) (EPA, 1999).

Segundo Zalazar et al. (2003) os reatores fotoquímicos têm uma característica peculiar: é quase impossível se construir um reator com uma concentração uniforme de fótons no espaço reacional. Essa característica intrínseca é consequência de dois diferentes fenômenos: i) efeitos produzidos por geometrias cilíndricas ou esféricas e ii) absorção da radiação pelos reagentes, produtos e catalisadores.

A aplicação da radiação UV conduz, na maioria dos casos, a uma ruptura das ligações químicas e pode produzir a degradação da matéria orgânica. A irradiação na água produz radicais hidroxila e átomos de hidrogênio, segundo a reação:

Entretanto, segundo Andreozzi et al. (1999), a irradiação absorvida pelos substratos orgânicos pode ser considerada irradiação perdida, já que pouco contribui para a remoção de COT. A maior vantagem seria que as moléculas de ozônio ou peróxido de hidrogênio absorvessem essa luz nos POA.

3.3.4. Aplicação da radiação UV/peróxido de hidrogênio

Este processo é um dos POA mais antigos e já vem sendo utilizado com êxito na remoção de contaminantes de águas e efluentes industriais há algum tempo. A combinação dos oxidantes produz a reação:

O processo tem a vantagem do oxidante (peróxido de hidrogênio) ser comercialmente bem acessível, poder ser armazenado e possuir uma grande solubilidade na água. Com um excesso de peróxido, entretanto ocorrem reações competitivas que produzem um efeito inibitório para a degradação.

O tratamento é mais eficiente em valores de pH baixos (na faixa de 2,5 a 3,5). O processo não é extremamente afetado em valores de pH mais altos, mas o efeito dos inibidores, especialmente íons carbonato e bicarbonato, é minimizado em pH menores, o que produz uma maior taxa de degradação (GOGATE; PANDIT, 2004b).

A presença de compostos como os ácidos húmicos no efluente a ser tratado é um fator que também deve ser considerado, quando se determina a dosagem de peróxido de

hidrogênio. Estes compostos são fortes absorvedores da radiação incidente e, portanto, dosagens maiores de peróxido serão necessárias para que ocorra o efeito sinérgico entre os dois oxidantes (GOGATE; PANDIT, 2004b).

Durante o tratamento no sistema UV/H₂O₂, a eficiência do processo é controlada pela dosagem de peróxido de hidrogênio. Em altas concentrações, o peróxido reage com os próprios radicais hidroxila, competindo com os poluentes e diminuindo a eficiência de degradação do processo, conforme equação a seguir.

Em baixas concentrações de peróxido, a absorção de UV se torna insignificante e a geração dos radicais hidroxila é prejudicada (KOWALSKA et al., 2004)

Beltrán et al. (1996) estudaram a oxidação de tricloroetileno (TCE) e 1,1,1-tricloroetano (TCA), por UV/H₂O₂. Foi verificado que as taxas de degradação do TCE, quando tratado com radiação UV e peróxido de hidrogênio, aumentam significativamente comparadas com aquelas dos processos que só utilizam a radiação UV. Com a aplicação apenas de UV, foram necessários aproximadamente 90 minutos para que ocorresse 80% de conversão do TCE, enquanto apenas 3 minutos foram necessários quando a radiação UV foi combinada com o peróxido de hidrogênio.

Alnaizy e Akgerman (2000) utilizaram a combinação de peróxido de hidrogênio e radiação UV para tratar soluções contendo fenol. Foram analisados os efeitos da dosagem de peróxido aplicada, a concentração inicial de fenol, a razão molar peróxido/fenol, o pH e a temperatura. Os resultados mostraram que uma concentração muito elevada de peróxido pode inibir o processo e que o pH na faixa de 4 a 10 não produziu nenhum efeito. Foi observado também que na presença de peróxido, a fotodegradação aumenta significativamente com relação à aplicação de UV apenas. Verificou-se que a taxa de decomposição do fenol é muito

maior que a taxa de remoção de DQO, ou seja, o processo oxidativo transforma a matéria orgânica. Muitos intermediários da oxidação foram identificados nesse trabalho.

Bertanza e Pedrazzani (2004) aplicaram esse POA em um efluente de uma indústria farmacêutica. Obtiveram uma eficiência na remoção de DQO de 63% e um aumento na biodegradabilidade de 16%, após 120 minutos de tratamento. Foi observado também que quando este efluente tratado foi armazenado em um tanque fechado pelo período de 5 meses, a remoção final de DQO atingiu 95%, o que indicou a mudança ocorrida na biodegradabilidade da amostra.

3.3.5. Aplicação de radiação UV/ozônio

Segundo Andreozzi et al. (1999), o coeficiente de extinção molar do ozônio é muito maior que o do peróxido de hidrogênio, ou seja, a absorção de UV é muito mais eficiente. O processo com ozônio é também muito mais complexo, já que os radicais hidroxila são produzidos por diferentes mecanismos de reação.

A irradiação da água ozonizada produz H_2O_2 , que se ioniza e reage com o excesso de ozônio, gerando radicais hidroxila. As reações de formação dos radicais, segundo Gulyas (1997), são as seguintes:

Pode-se dizer que o processo O_3/UV é uma combinação dos processos $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

Nesse processo o controle da temperatura é bastante importante. A aplicação da radiação UV pode provocar um aumento da temperatura do sistema, o que pode prejudicar a transferência do ozônio gasoso para a fase líquida, já que a solubilidade do gás diminui com o

aumento da temperatura. Sistemas de resfriamento são propostos em reatores que aplicam esse POA.

Alguns trabalhos que utilizaram o processo são descritos resumidamente a seguir:

Jones, Sakaji e Daughton (1985) avaliaram a habilidade do ozônio e da radiação UV para mineralizar solutos orgânicos remanescentes de uma oxidação biológica de um efluente da fabricação de óleo de xisto. Estudaram também a possibilidade de alteração estrutural desses compostos recalcitrantes. Foi verificado que esses oxidantes ou a combinação dos dois pode provocar alterações estruturais desses compostos recalcitrantes por meio de clivagem intramolecular ou introdução de oxigênio nos átomos de carbono eletrofílicos. Dessa forma os produtos formados podem ser fragmentos de menor massa molecular, mais oxigenados e mais polares, o que os torna mais biodegradáveis. Esses autores ainda mencionam que a ozonização na presença de radiação UV, em meio neutro, minimiza o efeito das espécies seqüestrantes, como os carbonatos, que inibem a ação dos radicais hidroxila gerados a partir do ozônio.

A degradação do 4-clorofenol por oxidação fotolítica com luz ultravioleta e ozônio em um fotoreator foi estudada por Esplugas, Yue e Pervez (1994). Os resultados demonstraram que a radiação UV combinada com ozônio foi mais efetiva que UV ou ozônio aplicados sozinhos na quebra do 4-clorofenol. Uma completa mineralização do 4-CP foi obtida entre 6 e 30 minutos do processo, dependendo da concentração inicial de 4-CP.

Com o objetivo de aumentar a seletividade dos agentes oxidantes e diminuir custos, Boncz et al. (1997) estudaram a cinética das reações de oxidação promovidas por esse POA. Estudaram a cinética de degradação do orto-clorofenol e do para-clorofenol com a aplicação de ozônio como agente oxidante. Foram estudados os parâmetros: temperatura, pH, radiação UV e concentração de carbonato, que é conhecido como inibidor de radicais. Foi observado que o pH é o parâmetro mais importante, pois o grau de ionização do fenol é fortemente relacionado com o pH. Em soluções alcalinas, também foi verificado que o aumento na

velocidade das reações pode ser até de 20% quando ocorre a aplicação de radiação UV. Em meio neutro, nenhum efeito foi observado.

Sobre as águas residuárias da indústria de celulose e papel destaca-se aqui o trabalho de Oeller, Demel e Weinberger (1997), que submeteram amostras dessas águas residuárias a tratamentos de ozonização e também a uma combinação de ozônio e UV em várias temperaturas e valores de pH. Observou-se um aumento máximo na razão DBO_5/DQO de 87%.

Yeber et al. (1999) também estudaram a degradação do efluente do branqueamento da polpa celulósica utilizando diversas reações de oxidação avançada. O efluente foi submetido à ozonização e a mais cinco sistemas de oxidação. Foi verificado que a biodegradabilidade aumentou significativamente em todos os casos, sendo o sistema O_3/UV aquele que se mostrou mais eficiente na transformação da matéria orgânica a formas mais biodegradáveis. A biodegradabilidade tornou-se 3,3 vezes maior que a inicial, quando esse processo foi aplicado.

3.3.6. Combinação de vários POA

Os trabalhos relatados a seguir mostram a aplicação de diversos POA combinados utilizados para o tratamento de diversos tipos de águas residuárias. Nestes processos estão incluídos aqueles POA utilizados neste trabalho e outros que também servem como ilustração e comparação dos resultados esperados de um tratamento com POA.

Mokrini, Ousse e Esplugas (1997) investigaram a oxidação de dois benzenos substituídos, o fenol e o ácido benzóico, aplicando como POA: radiação UV, ozônio e peróxido de hidrogênio e uma combinação destes agentes. Os resultados indicaram que ambos os compostos foram destruídos mais rapidamente com a aplicação do ozônio em valores de

pH elevados (9 a 12), enquanto que a ozonização combinada com peróxido de hidrogênio ou radiação UV foi consideravelmente mais rápida em valores de pH baixos (3 a 7).

A degradação oxidativa de AOX e DQO por três diferentes POA ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$) foi estudada por Hofl et al. (1997). O trabalho apresenta um estudo comparativo com dois efluentes da indústria farmacêutica. Os resultados mostraram que os métodos foram adequados para a degradação de AOX e DQO. Os processos com radiação UV foram mais seletivos e eficientes na remoção de AOX. Por outro lado, os outros processos foram mais eficientes na remoção de DQO. A combinação dos processos levou a completa destruição do AOX e a uma grande remoção de DQO.

Beltrán, Encimar e Gonzáles (1997) avaliaram a oxidação de águas residuárias provenientes de destilaria e da indústria de derivados de tomate, aplicando ozônio combinado com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta. Os resultados dessas oxidações foram comparados com a aplicação do ozônio sozinho em condições experimentais similares. Verificou-se que oxidações com $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ produziram importantes acréscimos na taxa de degradação de DQO, enquanto que a aplicação de H_2O_2 sozinho não produziu nenhuma oxidação. Entretanto, a combinação de O_3/UV foi o melhor método de oxidação aplicado na redução de DQO e COT, independente do tipo de efluente tratado, quando comparado à aplicação da ozonização sozinha.

A degradação de diversos clorofenóis (4-clorofenol; 2,4-diclorofenol; 2,4,6-triclorofenol; 2,3,4,6-tetraclorofenol) foi avaliada por Benitez et al. (2000a). Os autores avaliaram a decomposição química de soluções aquosas desses compostos, por meio de diversos oxidantes (peróxido de hidrogênio, radiação UV, reagente de Fenton, e ozônio em pH 2 e 9) e também por uma combinação desses oxidantes ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/Fenton e O_3/UV). As taxas de degradação foram avaliadas por meio das constantes cinéticas de primeira ordem. Para os oxidantes aplicados sozinhos foi observada alguma degradação significativa, exceto

pelo uso do peróxido de hidrogênio. Para os sistemas combinados um aumento nos níveis de degradação foi observado devido à geração dos radicais hidroxila.

Os POA: UV/H₂O₂, UV/O₃ e O₃/H₂O₂ foram investigados por Muller e Jekel (2001) visando a atingir uma degradação de 90% do micropoluentes atrazina. Foi realizada uma comparação dos três processos com relação à energia elétrica consumida. Os tratamentos foram realizados em escala de bancada. Aqueles que utilizaram radiação UV mostraram gastos energéticos de até uma ordem de magnitude maior que o processo O₃/H₂O₂. Foi concluído que o processo O₃/H₂O₂ era o mais econômico. O resultado foi confirmado em trabalho posterior dos autores, quando realizaram uma comparação com dados encontrados na literatura de reatores em escalas de bancada, piloto e real.

Esplugas et al. (2002) também realizaram uma comparação de alguns processos de oxidação avançada (O₃, O₃/H₂O₂, UV, UV/O₃, UV/H₂O₂, O₃/UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ e fotocatalise) para tratamento de soluções aquosas de fenol. Foram comparados: influência do pH, constantes cinéticas, coeficiente estequiométrico e razão ótima de oxidante/poluentes. Nos processos testados, os menores custos foram obtidos com a ozonização. Para os processos com radiação UV, a aplicação de UV/H₂O₂ mostrou a maior taxa de degradação.

Andreozzi et al. (2003) investigaram a remoção de um fármaco organoclorado em uma solução aquosa utilizando ozônio e um sistema de H₂O₂/UV. Ambos os sistemas foram capazes de remover rapidamente o composto e promover uma conversão quase completa do cloro presente, em íons cloreto. Mostraram também uma dependência da constante cinética da reação de ozonização com o pH. Durante os processos com H₂O₂/UV, o pH não influenciou na cinética da reação de ataque dos radicais hidroxilas ao substrato.

A Tabela 1 lista e resume vários trabalhos referenciados com suas respectivas condições experimentais, para diferentes tipos de efluentes e objetivos.

Tabela 1. Condições experimentais de alguns trabalhos que desenvolveram ou utilizaram POA.

Referência	Água residuária	POA	[O ₃]	[H ₂ O ₂] mg.L ⁻¹	Tempo (min)	pH
Alaton, Balcioglu e Bahnemann (2002)	Simulada de indústria textil (corantes)	O ₃ , H ₂ O ₂ , UV e H ₂ O ₂ /UV	544-2970mg.L ⁻¹	170-1360	0-60	3, 7 e 11
Alnaizy e Akgerman (2000)	Solução de fenol	H ₂ O ₂ /UV e UV		170-17000	0-240	
Andreozzi et al. (1999)	Trabalho de revisão	O ₃ , O ₃ /UV e H ₂ O ₂ /UV	60-240mg.L ⁻¹	2000-15000		
Andreozzi et al. (2003)	Ácido clofibrico (medicamento)	O ₃ e H ₂ O ₂ /UV	0,48mg.L ⁻¹	34-1020	0-60	2-6,5
Baig e Liechti (2001)	Indústria de papel e chorume	O ₃	0-900mg.L ⁻¹		0-65	8
Beltrán et al. (1996)	Organoclorados (TCE e TCA)	H ₂ O ₂ /UV		3,4-10200	0-90	7
Beltrán, Encimar e Gonzáles (1997)	Indústria de tomate e destilaria	O ₃ , O ₃ /UV e O ₃ /H ₂ O ₂	1-3g (25mg.min ⁻¹)	34-3400	30-120	4, 6, 7, 9 e 11
Beltrán, Garcia-Araya e Álvarez (2001)	Esgoto doméstico e destilaria	O ₃	10-125mg.L ⁻¹		0-120	2, 4, 7,5 e 10
Benitez et al. (2000a)	Clorofenois	O ₃ , O ₃ /UV, H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ /UV e UV		≥17	0-80	2 e 9
Benitez et al. (2000b)	Clorofenois	O ₃	38,4-43,2 mg.L ⁻¹			2, 2,5 e 3
Bertanza, Collivignarelli e Pedrazzani (2001)	Indústria têxtil e de detergentes	O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ , UV e H ₂ O ₂ /UV	2,2g.h ⁻¹	2-12	0-180	
Bertanza e Pedrazzani (2004)	Indústria farmacêutica	H ₂ O ₂ /UV		700	0-120	3,5
Boncz et al. (1997)	Clorofenois	O ₃ e O ₃ /UV	12,5L.h ⁻¹		0-90	2-11
Carr e Baird (2000)	Abastecimento	O ₃ e O ₃ /H ₂ O ₂	7mg.L ⁻¹	5.0	0-215	

Tabela 1. Condições experimentais de alguns trabalhos que desenvolveram ou utilizaram POA - continuação.

Referência	Água residuária	POA	[O ₃]	[H ₂ O ₂] mg.L ⁻¹	Tempo (min)	pH
Catalkaya e Kargi (2006)	Indústria de polpa celulósica	O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ , UV, H ₂ O ₂ e H ₂ O ₂ /UV	800-2000mg.L ⁻¹	170-3400	0-30	3, 7 e 11
Contreras et al. (2003)	2,4-diclorofenol	O ₃	0-200mg.L ⁻¹		0-30	
Espulgas et. al. (1994)	4-clorofenol	O ₃ , O ₃ /UV e UV			0-30	
Esplugas et al. (2002)	Fenol	O ₃ , O ₃ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ /UV, UV e O ₃ /UV/H ₂ O ₂		0-18156	30-80	3-9
Fahmi, Nishijima e Okada (2003)	Abastecimento	O ₃ e O ₃ /H ₂ O ₂	1,37mg.min ⁻¹	0,5/mg O ₃	15, 30, 45 e 60	
Ghaly et al. (2001)	p-clorofenol	H ₂ O ₂ /UV		0-1700	0-60	
Glaze e Kang (1989)	tetracloroetileno	O ₃ /H ₂ O ₂	0,226-1 mg.L ⁻¹ .min ⁻¹	0-2,64 mg.L ⁻¹ .min ⁻¹	0-25	
Helble et al. (1999)	Indústria de papel e celulosa	O ₃	0-900mg.L ⁻¹			
Hofl et al. (1997)			3,5-5,2mg.min ⁻¹	2100- 11200	0-240	
Hostachy et al. (1997)	Indústria de papel e celulose	O ₃ e O ₃ /H ₂ O ₂	100-800 mg.L ⁻¹			4-10
Jones, Sakaji e Daughton (1985)	Óleo de xisto	O ₃ , UV e O ₃ /UV	1632-1864 mg.L ⁻¹		0-360	8,6-9,8
Kazuaki et al. (1998)	Esgoto tratado por UASB	O ₃ , O ₃ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ , H ₂ O ₂ /UV e O ₃ /UV/H ₂ O ₂	3,4mg.L ⁻¹	10-200	0-60	
Krull e Hempel (2001)	Indústria de corantes	O ₃	100mg.L ⁻¹			
Ledakowicz, Solecka e Zylla (2001)	Sintética de indústria têxtil	O ₃ , UV, H ₂ O ₂ e H ₂ O ₂ /UV	100mg.L ⁻¹	580	0-180	
Mobius e Cordes-Tolle (1997)	Indústria de papel e celulose	O ₃	285mg.L ⁻¹		60	

Tabela 1. Condições experimentais de alguns trabalhos que desenvolveram ou utilizaram POA - continuação.

Referência	Água residuária	POA	[O₃]	[H₂O₂] mg.L⁻¹	Tempo (min)	pH
Mokrini, Ousse e Esplugas (1997)	benzenos substituídos (fenol e ácido benzóico)	UV, O ₃ , O ₃ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ e O ₃ /UV/H ₂ O ₂	1,5-2mg.L ⁻¹	2-5400	0-120	3, 5, 7 e 9
Muller e Jekel (2001)	Atrazina	O ₃ /UV, O ₃ /H ₂ O ₂ e H ₂ O ₂ /UV	3,4-5,9mg.L ⁻¹	8-17	1-32	
Oeller, Demel e Weinberger (1997)	Indústria de papel	O ₃ e O ₃ /UV	11-14,6 mg.L ⁻¹		30 - 90	4-10
Schroder (1996)	Esgoto doméstico e indústria têxtil	O ₃ e O ₃ /UV	50mg.L ⁻¹		10	
Shen e Wang (2002)	Corante	H ₂ O ₂ /UV		50-200		
Sigge et al. (2001)	Indústria de frutas enlatadas	O ₃ , H ₂ O ₂ e H ₂ O ₂ /UV	240mg.L ⁻¹	3-15	5-60	
Talarico (1999)	Indústria têxtil	O ₃ e O ₃ /H ₂ O ₂	2,2-33,2 mg.L ⁻¹	0,4-26-5	2-20	6,7,8 e 12
Tanaka, Tsuzuki e Takagi (2001)	Esgoto doméstico tratado por lodos ativados	O ₃ e O ₃ /UV	42mg.L ⁻¹		1-180	8,5
Tuin e Bos (2004)	Compostos sulfurados refratários	O ₃	40-60mg.L ⁻¹		0-360	5, 7, 8, 10 e 12
Zalazar et al. (2004)	Ácido fórmico	H ₂ O ₂ /UV		40-4500		

4. PROCEDIMENTOS

Neste capítulo será apresentada a descrição dos procedimentos e condições experimentais utilizadas nesta pesquisa: a água residuária estudada, as análises realizadas para caracterização das amostras e monitoramento dos sistemas, o método de tratamento biológico anaeróbio proposto e os processos oxidativos avançados aplicados posteriormente ao processo de tratamento anaeróbio.

4.1. Água residuária

A sequência de branqueamento utilizada pela indústria de polpa celulósica que forneceu amostras de água residuária para o desenvolvimento dessa pesquisa é a ZD-EOP-D, que significa uma aplicação de dióxido de cloro na presença de ozônio, seguida de uma extração alcalina na presença de oxigênio e peróxido de hidrogênio, seguida de uma nova aplicação de dióxido de cloro.

O processo completo de branqueamento realizado nesta planta também possui um estágio de pré-branqueamento. Esse procedimento utiliza duas aplicações de oxigênio com peróxido de hidrogênio, seguidas por etapas de lavagem. O material orgânico dissolvido nesse tratamento é enviado para o ciclo de recuperação química, onde a água é evaporada e a fase sólida é incinerada, gerando energia térmica. Dessa forma, a água residuária de interesse para essa pesquisa é apenas a do processo de branqueamento.

Um esquema do processamento industrial da polpa celulósica, incluindo as etapas de polpação, pré-branqueamento e branqueamento pode ser observado na Figura 2.

dióxido de cloro não são solúveis em água, mas são em solução alcalina. Esses compostos clorados são quebrados em compostos de menor massa molecular e serão mais solúveis (GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000). A lignina clorada contém grande quantidade de grupos ácidos, e estes são solúveis na sua forma aniônica.

O álcali usualmente empregado na extração alcalina é o hidróxido de sódio.

O efeito do tratamento alcalino pode ser melhorado com a adição de agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio ou o oxigênio. O peróxido de hidrogênio, no caso, também é um agente branqueador. O propósito de usá-lo no estágio da extração alcalina é aumentar o grau de branqueamento da polpa, sem adição de outros estágios de branqueamento (GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000).

Nesta pesquisa, as águas residuárias do processo industrial de branqueamento, fornecidas pela indústria de polpa celulósica, são de dois tipos diferentes: uma é chamada de efluente ácido e é gerada após a oxidação com dióxido de cloro na presença de ozônio; e a segunda é o efluente alcalino, que é gerado na extração alcalina. Esses efluentes são descartados na planta industrial na proporção de 60% e 40%, respectivamente.

Foram realizadas cinco coletas de efluentes na planta industrial de branqueamento. Os efluentes foram coletados separadamente e foi preparada uma mistura dos dois tipos de efluentes, respeitando a proporção em que estes são descartados na planta industrial. Essa mistura preparada é a água residuária de estudo nesta pesquisa.

A água residuária proveniente das coletas 1, 2 e 3 tiveram o pH corrigido para o valor de aproximadamente 7, pois apresentavam pH levemente ácido, mesmo depois de realizada a mistura das duas porções (ácida e alcalina). A neutralização foi feita, a princípio, com adição de solução de bicarbonato de sódio 1 mol.L^{-1} , o que também proporcionou a suplementação de alcalinidade à amostra. Posteriormente, optou-se por neutralizar a mistura de efluentes com solução de hidróxido de sódio 1 mol.L^{-1} , por ser um produto de menor custo.

A mistura de efluentes proveniente das coletas de número 4 e 5 apresentaram pH de aproximadamente 7 e portanto, não houve a necessidade da neutralização da água residuária, antes da entrada no reator anaeróbio.

A água residuária também foi suplementada com nutrientes (nitrogênio e fósforo) para obedecer à relação DQO:N:P=500:5:1, proposta por Speece (1996) para uma boa manutenção de um sistema de tratamento anaeróbio. A suplementação foi realizada com solução preparada de fosfato de sódio ($3,9 \text{ g.L}^{-1}$) e cloreto de amônio (25 g.L^{-1}). Usou-se 2 mL dessa solução para cada litro de mistura de efluentes preparada.

4.2. Primeiro estágio de tratamento – Processo Biológico Anaeróbio

O primeiro estágio do tratamento proposto foi um processo biológico anaeróbio que visava à redução inicial da carga orgânica da água residuária, uma vez que trabalhos anteriores indicam que este tipo de efluente é possível de ser parcialmente biodegradado por tratamento anaeróbio (MOMENTI, 2002).

O tratamento foi conduzido em um Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF) em escala de bancada, construído em vidro de boro-silicato, com 100 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro, perfazendo 2000 mL de volume total.

Um esquema do equipamento experimental pode ser observado na Figura 3. O reator apresenta cinco pontos de coleta ao longo de seu comprimento e um sistema de coleta de gases localizado na sua parte superior.

O RAHLF foi preenchido com 25 g de cubos de espuma de poliuretana de aproximadamente 5 mm de aresta para imobilização da biomassa anaeróbia, o que resultou em 800 mL de volume líquido para o reator.

Figura 3. Esquema do Reator Anaeróbico Horizontal de Leito Fixo (RAHLF)

A inoculação do reator foi feita com lodo proveniente de um reator UASB tratando efluentes de um abatedouro de aves (Avícola Dacar, Tietê – SP). Os grânulos desse lodo foram macerados e imobilizados nas matrizes de poliuretana, conforme procedimento descrito por Zaiat, Cabral e Foresti (1994).

O reator foi mantido em uma câmara climatizada por aquecedor termostatizado a temperatura de aproximadamente 27 °C.

No início do período de operação do RAHLF, a suplementação de nutrientes à água residuária foi realizada com solução de fosfato de sódio, cloreto de amônio e também extrato de levedura. Resolveu-se abandonar a adição do extrato de levedura, pelo alto custo desse produto e também pelo fato deste produto facilitar o crescimento de microrganismos nas mangueiras de alimentação do reator, dificultando o bombeamento da água residuária.

O reator foi alimentado com a água residuária por meio de uma bomba dosadora peristáltica, marca Prominent, modelo Gamma G/4b.

A operação do reator foi contínua por 270 dias. A vazão de alimentação foi aumentada escalonadamente durante os primeiros 15 dias de operação. Após 17 dias, a vazão foi ajustada para se obter um tempo de detenção hidráulica (TDH) de aproximadamente 12

horas, baseada no volume líquido do reator (800 mL). Esse foi o TDH escolhido para gerar os resultados pretendidos da degradação anaeróbia, ou seja, remoção de 50%-60% da DQO.

A água residuária após ter sido submetida a esse processo de tratamento biológico foi caracterizada com relação à remoção de matéria orgânica (DQO e DBO), pH, alcalinidade, ácidos voláteis, cor e AOX.

Foi necessário realizar uma limpeza semanal das mangueiras de alimentação e descarte do reator, devido ao acúmulo de produtos formados no interior dessas mangueiras no decorrer do período de operação.

O efluente tratado pelo RAHLF foi coletado e utilizado imediatamente nos estudos de degradação pelos Processos Oxidativos Avançados, como segunda etapa do tratamento proposto nessa pesquisa.

4.3. Segundo estágio de tratamento – Processos Oxidativos Avançados (POA)

O efluente do primeiro estágio de tratamento com o RAHLF foi submetido a vários testes de oxidação com os POA, com a finalidade de aumentar a biodegradabilidade, modificar e/ou remover os compostos organoclorados e recalcitrantes. Foram utilizadas como processos oxidativos, as seguintes combinações de agentes oxidantes:

- Ozônio;
- Ozônio/Radiação UV;
- Ozônio/peróxido de hidrogênio;
- Radiação UV;
- Peróxido de hidrogênio;
- Peróxido de hidrogênio/Radiação UV;
- Peróxido de hidrogênio/Radiação UV/Ozônio.

Para a realização dessa etapa foi construído um sistema de oxidação em batelada, que foi chamado de reator de POA. Na Figura 4 é mostrado um esquema do reator de POA, assim como, dos seus constituintes adicionais.

Figura 4. Esquema do reator de Processos Oxidativos Avançados (POA)

O reator é constituído de um tubo cilíndrico confeccionado em vidro de boro-silicato. Este compartimento é encamisado por outro tubo com a finalidade de produzir um banho termostático. Dessa forma, a circulação de água por este compartimento externo impede o aquecimento do reator pelo calor produzido pela lâmpada de UV, quando acesa no compartimento interno.

O diâmetro do tubo externo é de 100 mm e o do interno é de 60 mm. Esse reator ainda tem as seguintes dimensões: altura de 54 cm e volume útil de 1200 mL.

A tampa rosqueável do reator foi fabricada em polipropileno e PVC (policloreto de vinila), contendo anel de vedação e encaixes para entradas e saídas dos reagentes e do efluente.

No centro do reator foi inserida uma lâmpada de radiação UV. O modelo utilizado foi PHILLIPS TUV de 15 W com 45 cm de comprimento. Na montagem do sistema, a lâmpada foi fixada pela tampa do reator de modo que ficasse centralizada ao diâmetro do reator. O pólo inferior da lâmpada ficou submerso e foi isolado com a resina epoxi Araldite®, para que um outro tubo de quartzo não fosse necessário para isolar a lâmpada do meio aquoso.

Com os espaços perdidos para o encaixe na tampa e o isolamento do pólo inferior, além de 5 cm de espaço onde a lâmpada não estava imersa, o comprimento útil da lâmpada imersa resultou em 33 cm.

O ozônio saía do ozonizador, era transportado por um tubo de vidro que entrava pela tampa do reator, descendo até a superfície inferior, onde havia uma placa porosa de vidro de granulometria média (aproximadamente 80 mesh), por onde o ozônio era disperso.

O ozônio não consumido durante o tempo de reação era encaminhado por uma saída, também na tampa do reator, para um compartimento contendo solução de iodeto de potássio (KI) a 2%, onde este ozônio poderia ser quantificado e destruído.

O reator foi operado em sistema de batelada, e ainda tinha como constituintes adicionais o gerador de ozônio, um agitador magnético e o mencionado compartimento para quantificação e destruição do ozônio não consumido.

Na Figura 5 são mostradas duas fotografias do sistema completo instalado. Na foto (a) é possível visualizar o reservatório com solução de KI 2% para onde o ozônio não consumido era encaminhado. Na foto (b) é possível visualizar o reator com a lâmpada de UV ligada.

Figura 5. Sistema de POA: a) Sistema desligado, mostrando reservatório para destruição e quantificação de ozônio não consumido. b) Sistema com a lâmpada de UV ligada.

4.3.1. Planejamento dos experimentos de POA

Os fatores variados nos experimentos de POA foram pH, concentração de peróxido de hidrogênio [H_2O_2] e tempo de reação. Este último fator determinava a dosagem de ozônio [O_3] aplicada, dependendo da produção do gerador de ozônio. A radiação da lâmpada e a temperatura do sistema foram consideradas constantes.

Para especificar inicialmente esses fatores baseou-se na pesquisa bibliográfica listada na Tabela 1 que lista alguns trabalhos com suas respectivas condições experimentais, para diferentes tipos de efluentes e objetivos. Baseando-se nestas condições experimentais e pretendendo que a oxidação promovida pelos POA nessa pesquisa não fosse completa, foram

definidos os níveis em que as variáveis (tempo de reação, pH e concentração de peróxido de hidrogênio) foram testadas.

O pH só foi variado para as bateladas que utilizaram a aplicação do ozônio, uma vez que segundo a literatura este agente oxidante possui mecanismos de reação diferentes para diferentes faixas de pH. Os valores de pH de reação escolhidos foram 3 (meio ácido), 8 (meio neutro) e 10 (meio alcalino).

Nos experimentos, o tempo de reação permitiu calcular a dosagem de ozônio aplicada, sendo esta uma variável dependente do tempo de reação. Os tempos de reação entre o efluente do RAHLF e os oxidantes foram estabelecidos em: 10, 30, 45 e 60 minutos. Foi coletada uma amostra para análise após cada um desses intervalos de tempo.

As concentrações de peróxido de hidrogênio testadas foram de 1000 e 2000 mg.L⁻¹.

Depois de testadas as várias combinações dos agentes de oxidação, as amostras que passaram pelos POA foram submetidas às análises de DQO, DBO₅, AOX e cor, para uma verificação do aumento da biodegradabilidade e da eficiência dos processos combinados (processo biológico anaeróbico e oxidação química).

A verificação da ocorrência do aumento da biodegradabilidade foi realizada através da avaliação da razão DBO₅/DQO, que é indicadora desse parâmetro.

Amostras de água residuária que não tiveram o tratamento no RAHLF também foram submetidas aos POA (O₃ em pH 8, O₃/UV em pH 8, O₃/H₂O₂/UV em pH 8 e UV), para que fosse possível uma comparação da eficiência dos processos.

Um fluxograma dos procedimentos de tratamento realizados pode ser observado na Figura 6.

Figura 6. Fluxograma dos tratamentos realizados

4.3.1.1. Aplicação de Ozônio

Foi utilizado um gerador de ozônio da marca Qualid'or, modelo laboratório, com capacidade de produção de $8 \text{ g O}_3\cdot\text{h}^{-1}$ à concentração de $20 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ (2%). Todo o aparato de ozonização era constituído de um rotâmetro para controle da vazão de oxigênio, variando de 0 a $400 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$; um compressor, um secador de ar e um sistema de refrigeração com uma serpentina mergulhada em água resfriada a 4°C . Esse gerador produzia ozônio a partir de oxigênio puro.

Todos os experimentos com utilização de ozônio, com exceção dos processos que combinaram ozônio e peróxido de hidrogênio ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) foram realizados em três valores de pH: 3 (meio ácido), aproximadamente 8 (meio neutro) e 10 (meio alcalino).

Para os processos $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a variação do pH não foi realizada. Nesses casos, os processos foram realizados apenas no pH 8, que era o pH de saída do reator anaeróbio.

Dessa forma, realizaram-se oito bateladas utilizando ozônio no reator de POA: (O_3 em pH 3, O_3 em pH 8, O_3 em pH 10, O_3/UV em pH 3, O_3/UV em pH 8, O_3/UV em pH 10, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).

Para os processos onde foi variado o pH do meio, o meio ácido (pH 3) foi obtido com adição de alguns mililitros de solução de ácido sulfúrico diluído e o meio alcalino (pH 10), com a adição de solução de hidróxido de sódio $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Anteriormente ao processo de ozonização foi necessário realizar a calibração do gerador de ozônio. A calibração foi realizada pelo método de titulação iodométrica, descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1995).

O método iodométrico é baseado na oxidação do íon iodeto pelo ozônio, liberando iodo. O gás passa através da solução de iodeto de potássio, reagindo quantitativamente para

produzir um mol de oxigênio para cada mol de ozônio. O iodo liberado é fixado com ácido sulfúrico e titulado com solução padronizada de tiosulfato de sódio. As reações que ocorrem são as seguintes:

A concentração de ozônio é calculada pelo volume da solução de tiosulfato de sódio, gasto na titulação.

Para a calibração, o reator de POA foi preenchido com 1 L de solução de iodeto de potássio (KI) 2% e iniciou-se a aplicação de ozônio à solução por um período de 3 minutos. Realizou-se esta operação, variando-se a vazão, lida no rotâmetro na saída do gerador de ozônio. As vazões escolhidas foram: 40, 60, 80, 120 e 200 L.h⁻¹.

Após cada período de 3 minutos em uma vazão de ozônio diferente, era coletada uma amostra de 100 mL da solução ozonizada, e a esta era adicionado 2 mL de solução de ácido sulfúrico 1 N. A amostra era titulada com solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,025 N até que aparecesse uma coloração amarela clara. Após este estágio, era adicionado à amostra 1 mL de solução de amido, que provocava o escurecimento da amostra. Continuava-se a titulação com a solução de tiosulfato de sódio, até que a amostra se tornasse incolor. Este procedimento era realizado em duplicata para cada amostra coletada.

Na preparação do branco, apenas solução de KI sem sofrer ozonização era titulada com o mesmo procedimento.

O volume gasto de tiosulfato de sódio na titulação era anotado para se calcular a produção de ozônio pelo gerador de ozônio naquele intervalo de tempo e vazão. Dessa forma, construiu-se uma curva de produção de ozônio versus vazão do rotâmetro.

O mesmo procedimento de determinação de ozônio era aplicado à solução de iodeto de potássio contida no frasco reservatório, para onde o ozônio não consumido era conduzido.

Com o gerador de ozônio calibrado, optou-se por iniciar os testes com a vazão do gerador de ozônio em 80 L.h^{-1} , o que significava uma produção de ozônio de aproximadamente $1,5 \text{ g.h}^{-1}$.

Após a aplicação do ozônio ao efluente do RAHLF, foram realizados testes com ampolas do kit HACH ACCUVAC 25170-25® (faixa de $0\text{-}0,75 \text{ mg.L}^{-1}$ de O_3) para determinação do residual de ozônio em solução.

4.3.1.2. Aplicação de peróxido de hidrogênio

A adição de peróxido de hidrogênio às amostras de efluente provoca a oxidação da matéria orgânica. Entretanto, como se pretendia que a reação de oxidação ocorresse em um tempo determinado para posterior comparação com os resultados dos outros POA, esta reação deveria ser interrompida no tempo estabelecido, eliminando-se o peróxido de hidrogênio ainda disponível em solução.

Além disso, este residual de peróxido de hidrogênio interfere nas análises de DQO e DBO. Nas análises de DBO, o residual de peróxido libera oxigênio durante o período de incubação, resultando num falso valor de DBO, menor que o correto. Já nas análises de DQO, o residual de peróxido reage com o dicromato de potássio (age como agente redutor), resultando em um falso valor de DQO, maior que o correto.

Para eliminar o residual de peróxido de hidrogênio foi utilizada uma solução da enzima catalase. Esta enzima promove reações que decompõem o peróxido de hidrogênio em água e oxigênio. A catalase para uso comercial é obtida do fígado de animais, principalmente os bovinos.

Utilizou-se catalase da marca Sigma, especificada como: 2,46 unidades/mg de sólido, sendo que 1 unidade decompõe $1,0 \mu\text{mol}$ de H_2O_2 por minuto, em pH 7 e 25°C .

Foram testadas as concentrações de peróxido de hidrogênio de 1000 e 2000 mg.L⁻¹. Os melhores resultados com a aplicação de 2000 mg.L⁻¹ levaram à realização de novos testes apenas nesta concentração, para simplificação e diminuição do número de combinações possíveis.

Utilizou-se peróxido de hidrogênio da marca Synth com teor de 29% e este foi misturado com o efluente do RAHLF antes de entrar no reator de POA.

Pela reação química esperada entre o peróxido de hidrogênio e a matéria orgânica, calculada pela DQO, considerou-se para questões de cálculos, o residual de H₂O₂ na amostra tratada pelo POA sendo metade da concentração aplicada. Sendo a ação da enzima medida em minutos, considerou-se também que seria aplicado um tempo de reação de destruição do residual de peróxido de 10 minutos. Dessa forma, foi preparada uma solução de enzima na concentração de 20 g.L⁻¹.

A solução de catalase foi preparada em solução tampão fosfato pH 7, na proporção de 50 unidades/mL de tampão. A solução tampão foi preparada com soluções de fosfato de sódio e fosfato de potássio.

Aplicou-se 1,5 mL da solução de enzima catalase para cada amostra de 25 mL de efluente tratado com peróxido de hidrogênio.

Utilizou-se um kit para determinação de peróxido da marca CHEMetrics®, denominado CHEMets® Hydrogen Peroxide K-5510. Esse é um método colorimétrico de leitura visual na faixa de 0-1 e 1-10 ppm. Com este teste foi percebido que este volume de enzima era maior que o necessário para a degradação do residual de peróxido. Conferiu-se que apenas 0,5 mL dessa solução eram suficientes para a degradação do residual de peróxido contido em 25 mL de amostra de efluente. A consideração de que metade da dose de peróxido aplicada permanecesse como residual foi muito conservadora.

Nas análises de DQO e DBO realizadas após os POA com o uso de peróxido de hidrogênio foi necessária a preparação de um branco para leitura, sendo este branco 25 mL de efluente do RAHLF (sem passar pelo tratamento com os POA) com a adição do volume de catalase adicionado nas demais amostras.

Não foi possível realizar análises de cor para este processo, já que a catalase adicionada conferia quase toda a coloração da amostra, inviabilizando o teste pelo método aplicado.

4.3.1.3. Aplicação da radiação UV

O procedimento de aplicação da radiação UV consistia em se acender a lâmpada do reator de POA uma hora antes do início da batelada de oxidação. Após esse tempo, a amostra era adicionada ao reator. Um agitador magnético era utilizado para circulação da amostra no reator.

Realizou-se um teste de leitura de radiação nas proximidades e na superfície externa do reator de POA. Foi utilizado um radiômetro em 254 nm para verificar se ocorria a emissão de radiação ultravioleta para o meio externo. Como esperado, o vidro filtra a radiação produzida pela lâmpada e o reator pôde ser operado no laboratório sem que houvesse a necessidade de cuidados especiais com a radiação.

4.4 Análises realizadas

Para a caracterização da água residuária foram realizados os seguintes procedimentos: análises de matéria orgânica (DQO, DBO₅ e COT), sólidos, cor, pH, alcalinidade, ácidos voláteis, cloreto, sulfato, fósforo, nitrogênio e AOX.

Todos os parâmetros, com exceção do AOX e dos ácidos voláteis totais, foram medidos conforme descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995). A Tabela 2 indica os parâmetros que foram analisados.

Tabela 2. Parâmetros para caracterização da água residuária.

Parâmetro	Método	Referência*
Cor	Espectrofotométrico	2120.C
Alcalinidade	Titulométrico	2320.B
Sólidos	Gravimétrico	2540
pH	Potenciométrico	4500-H ⁺ .B
Cl ⁻ (cloretos)	<i>Automated Ferricyanide</i>	4500-Cl ⁻
N (Nitrogênio)	NTK (Nitrogênio Total Kjeldhal)	4500-N
P (Fósforo)	Colorimétrico do ácido ascórbico	4500-P.F
SO ₄ ²⁻ (Sulfato)	Turbidimétrico	4500-SO ₄ ²⁻ -E
DQO	Colorimétrico com refluxo fechado	5220.D
DBO ₅	<i>5-Day BOD Test</i>	5210.B
COT	<i>High-Temperature Combustion</i>	5310.B

*Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. (1995).

Os ácidos voláteis totais foram determinados pelo método titulométrico proposto por Dilallo e Albertson (1961) e modificado por Ripley, Boyle e Converse (1986).

As determinações de AOX com as amostras de efluente foram realizadas por um analisador de AOX ECS1200, fabricado por Thermo Electron Dreieich, Germany, método de batelada e segundo a norma DIN EN 1485 (1996).

A análise de AOX consiste em fazer os compostos orgânicos contendo átomos de cloro ligados covalentemente adsorverem-se em carvão ativado granular e então, realizar a combustão da amostra de carvão a aproximadamente 1000°C, quando os átomos de cloro ligados ao material orgânico serão convertidos a ácido clorídrico (HCl). A determinação é realizada por uma titulação microcolorimétrica do HCl produzido, utilizando um eletrodo de prata.

As amostras tratadas pelo RAHLF e pelos POA que foram submetidas às análises de AOX foram as seguintes: O₃ em pH 8 (60 min), O₃/UV em pH 8 (60 min), UV (60 min) e O₃/H₂O₂/UV em pH 8 (60 min). Como as análises foram realizadas na Alemanha, não foi possível realizar a medida para todos os processos estudados. Apenas as amostras com o maior tempo de reação haviam sido preservadas para essa análise e algumas amostras foram perdidas durante o transporte.

Também foram realizadas algumas análises de AOX com amostras da água residuária industrial tratadas pelos POA, mas não-tratadas pelo processo biológico. As análises foram realizadas nas amostras que foram submetidas aos processos: UV (60 min), O₃/UV em pH 8 (60 min) e O₃/H₂O₂/UV em pH 8 (60 min), sem passarem anteriormente pelo RAHLF.

Foram realizadas algumas análises com o lodo, utilizado como inóculo para o reator anaeróbio. Foi realizado um exame microbiológico de uma amostra do lodo macerado para observar se este possuía diversidade microbiana desejável à degradação anaeróbia. A amostra do lodo foi examinada por microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência.

Também foi realizada uma análise da quantidade de sólidos (ST, SVT e SFT) da amostra de lodo e uma quantidade dos sólidos aderidos nas matrizes de espuma.

A composição dos gases produzidos pelo metabolismo anaeróbio foi monitorada por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo Gow-Mac com detector de condutividade térmica e coluna Porapak Q (2m x ¼” – 80 a 100 mesh). As condições de operação do

cromatógrafo foram: temperatura de injeção de 50°C, volume de injeção de 0,5 mL e vazão do gás de arraste (hidrogênio) de 1 mL.s⁻¹.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da água residuária industrial

Foram realizadas cinco coletas da água residuária de estudo na planta industrial. As características dessas amostras variaram moderadamente de uma coleta para outra. A Tabela 3 mostra os resultados dessa caracterização.

Tabela 3. Caracterização da água residuária do processo industrial de branqueamento (Mistura dos efluentes ácido e alcalino, proporção 60:40%).

Parâmetro	Valores Médios
pH	4,5 a 7,8
pH (após neutralização)	7,3 $\pm$ 0,4
DQO (mg.L ⁻¹)	1362 $\pm$ 160
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	792 $\pm$ 132
DBO ₅ /DQO	0,58
COT (mg.L ⁻¹)	728
Alcalinidade Total (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	53
Alcalinidade a bicarbonato (após neutralização) (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	667 $\pm$ 166
Alcalinidade Total (após neutralização) (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	981 $\pm$ 189
Ácidos Voláteis (após neutralização) (mg HAc.L ⁻¹)	281 $\pm$ 45
Sólidos Totais (g.L ⁻¹)	3,39
Sólidos Totais Voláteis	1,45
Sólidos Totais Fixos	1,94
Sólidos Suspensos	0,03
Cor verdadeira (uCoPt)	326 $\pm$ 59
Cloreto (mg.L ⁻¹)	392
Fósforo (mg.L ⁻¹)	1,8
Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹)	2
Sulfato (mg.L ⁻¹)	760
AOX (mg.L ⁻¹)	17,3

As caracterizações da água residuária das coletas 1, 2 e 3 mostraram a necessidade de se realizar uma neutralização do pH da amostra antes que esta fosse submetida ao RAHLF. O valor do pH da mistura dos efluentes preparada era menor que 7. As misturas preparadas com os efluentes das coletas 4 e 5 não tiveram a necessidade de neutralização, pois o valor do pH da mistura de efluentes situava-se em aproximadamente 7.

A neutralização da água residuária das coletas 1, 2 e 3 também serviu para aumentar a alcalinidade das amostras, já que o valor inicialmente encontrado era muito baixo para operação de um sistema biológico anaeróbio. A alcalinidade total média das amostras das três primeiras coletas, antes da neutralização era de $53 \text{ mgCaCO}_3.\text{L}^{-1}$. Nas duas últimas coletas não houve a necessidade de se aumentar a alcalinidade.

As concentrações médias de nitrogênio total (2 mg.L^{-1}) e fósforo ($1,8 \text{ mg.L}^{-1}$) indicaram a necessidade de se realizar uma suplementação de nutrientes à água residuária estudada, antes da entrada no RAHLF.

A análise de AOX indicou uma elevada concentração de organoclorados presentes nessa água residuária: $17,3 \text{ mg.L}^{-1}$.

5.2. Primeiro estágio de tratamento – Processo Anaeróbio (RAHLF)

A amostra do lodo utilizada como inóculo para o reator, que foi examinada por microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência apresentava grande diversidade microbiana. Foram observados diversos bacilos, cocos agrupados, filamentos agrupados, filamentos delgados, células semelhantes à *Methanosaeta* sp e *Methanosarcina* sp, conforme mostra a Figura 7.

Figura 7. Morfologias observadas na amostra de lodo utilizado como inóculo do RAHLF: (a) bacilos; (b) células semelhantes à *Methanosaeta* sp. e cocos; (c) filamentos agrupados; (d) filamentos delgados; (e) cocos agrupados; (f) célula semelhante à *Methanosarcina* sp. (fluorescência).

A quantidade de sólidos totais determinada na amostra de lodo foi de $37,1 \text{ g.L}^{-1}$, sendo $31,8 \text{ g.L}^{-1}$ de sólidos voláteis e $5,3 \text{ g.L}^{-1}$ de sólidos fixos. A quantidade de sólidos aderidos às matrizes de espuma de poliuretano após a inoculação foi de $1,34 \text{ g/g}$ espuma.

O RAHLF foi operado por 270 dias. Os resultados apresentados a seguir são referentes a todo o período de operação e estão apresentados detalhadamente no Apêndice A.

O pH na saída do reator (aproximadamente 8,5) mostrou-se superior ao pH da entrada (aproximadamente 7, após a neutralização) durante todo o período de operação do reator, conforme mostra a Figura 8. O sistema teve, portanto, capacidade de tamponamento, o que foi comprovado pelos maiores valores de alcalinidade total encontrados na saída do reator comparados ao valor da alcalinidade de entrada no reator. Os valores da alcalinidade total e da alcalinidade a bicarbonato do efluente do reator também se encontram na Figura 8.

Figura 8. Variação do pH, Alcalinidade e Ácidos voláteis no RAHLF

A análise da concentração de ácidos voláteis mostrou que ocorreu redução significativa destes compostos após o estágio de tratamento biológico. O valor médio de entrada foi diminuído de $281 \pm 45 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ para uma média de $132 \pm 37 \text{ mgHAc.L}^{-1}$ na saída do reator. Pode-se perceber também na Figura 8, a estabilidade nos valores deste parâmetro. A quantidade de ácidos voláteis na saída do reator foi praticamente constante ao longo do período de operação do reator.

A Figura 9 apresenta a variação da DQO e da eficiência de remoção de DQO com o tempo de operação do reator. Treze dias após a inoculação do reator, verificou-se eficiência de remoção de DQO de aproximadamente 45%. A eficiência aumentou nos dias seguintes e permaneceu em torno de 50%, como pode ser observado na eficiência média calculada ($50 \pm 9\%$).

Figura 9. Variação da eficiência de remoção de DQO no RAHLF.

Esse resultado de remoção de DQO provavelmente se refere à porção de matéria orgânica mais facilmente degradável, presente neste efluente. O resultado de 50% aproxima-se do valor determinado da relação DBO_5/DQO ($0,58 = 58\%$), que é a indicação da parcela biodegradável da amostra. Estes valores foram considerados muito satisfatórios, já que o objetivo desta etapa do projeto era que o tratamento anaeróbio realizado no RAHLF fosse apenas um pré-tratamento, preliminar aos POA.

Na Figura 10 observa-se a variação da concentração do gás metano produzido no RAHLF no decorrer do período operacional.

Houve alguns problemas durante a operação do reator, como entupimento de mangueiras e falhas na bomba de alimentação, que impediram o reator de ser alimentado por algumas horas, causando variações na produção de metano. Entretanto, verificou-se que a concentração média de gás metano produzido durante todo o período de operação do reator foi de aproximadamente $4 \mu\text{mol.mL}^{-1}$.

Figura 10. Variação da concentração de gás metano produzido no RAHLF

A análise de cor verdadeira do efluente tratado indicou a ocorrência de um aumento no valor desse parâmetro após o tratamento anaeróbio, o que também foi observado por Mobius e Helble (2004). O valor médio passou de 218 para 296 uCoPt. Bertazzoli e Pelegrini (2002) também destacam que os tratamentos biológicos são pouco eficientes na remoção de cor e, em muitos casos, o efluente tratado pode apresentar uma coloração ainda mais acentuada.

As análises de AOX realizadas com as amostras de efluente tratado pelo RAHLF indicaram uma remoção satisfatória desse parâmetro, considerando os objetivos dessa etapa do projeto. A eficiência de remoção de AOX no RAHLF foi de 50%. Entretanto, esse resultado mostra a necessidade de se realizar um tratamento subsequente ao processo anaeróbio.

Realizou-se também uma análise de sulfato e sulfeto no efluente do RAHLF e foram determinados 258 mg.L^{-1} de sulfato e 25 mg.L^{-1} de sulfeto. A concentração de sulfato na entrada do reator era de 760 mg.L^{-1} , o que indicou uma conversão de sulfato no sistema anaeróbio de 66%.

5.3. Segundo estágio de tratamento – POA

Os resultados das bateladas de tratamento usando os POA foram analisados através dos parâmetros DQO, DBO_5 , AOX e cor verdadeira. A verificação da relação DBO_5/DQO foi um indicativo da porção biodegradável da amostra e indicava neste caso, a ocorrência do aumento ou não da biodegradabilidade das amostras após o tratamento com os POA.

Os resultados completos dos ensaios de aplicação dos POA encontram-se no Apêndice B.

5.3.1. Aplicação do ozônio

Os resultados da calibração do gerador de ozônio, realizada previamente aos experimentos, encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Calibração do gerador de ozônio

Vazão testada (L.h⁻¹)	Volume tiossulfato gasto (mL) – Ensaio 1	Volume tiossulfato gasto (mL) – Ensaio 2	Produção de ozônio obtida (g.h⁻¹)
40	11,77	11,97	0,856
60	12,49	12,77	0,954
80	18,67	18,78	1,656
120	23,34	23,71	2,209
200	24,05	24,24	2,230

O volume de tiossulfato de sódio utilizado para titular o branco preparado foi 4,35 mL.

A curva de calibração do gerador de ozônio foi obtida com os resultados listados na Tabela 4 e encontra-se na Figura 11.

A equação da curva obtida foi $y = -7.10^{-5} x^2 + 0,0249 x$, sendo válida para a faixa de 0 a 200 L.h⁻¹. Dessa forma a vazão escolhida de 80 L.h⁻¹, indica uma produção de ozônio de 1,54 g.h⁻¹.

Para os tempos de aplicação escolhidos de 10, 30, 45 e 60 minutos, obteve-se, portanto, as dosagens de ozônio de 257, 770, 1155 e 1540 mg.L⁻¹, respectivamente.

Durante as bateladas de tratamento realizadas com ozônio, a análise da solução de KI 2% contida no reservatório para ozônio não consumido, não indicou concentração de ozônio mensurável. Nos testes de residual de ozônio realizados na amostra oxidada, observou se que o residual era de aproximadamente 1 mg.L⁻¹. Sendo este valor muito pequeno frente à

concentração de ozônio aplicada nos processos testados (257-1540 mg.L⁻¹), considerou-se que todo o ozônio aplicado foi consumido no tratamento.

Figura 11. Curva de calibração do gerador de ozônio

Os resultados do POA com a aplicação de ozônio em meio neutro (pH 8), aplicado ao efluente do RAHLF, encontram-se na Tabela 5.

Nesse tratamento, observou-se redução da DQO remanescente do tratamento anaeróbico realizado pelo RAHLF, de 6 a 44% e aumento na DBO₅ de 8 a 39%, indicando que houve um aumento na porção biodegradável da amostra. Este fato também é confirmado pelo acréscimo na razão DBO₅/DQO, que tinha valor inicial de 0,25. Foi observado um aumento na biodegradabilidade do efluente de 41 a 113%, conforme variação nos tempos de aplicação do ozônio.

Tabela 5. Ensaio de aplicação de ozônio (pH 8).

tempo de aplicação (min)	dosagem de O₃ (mg.L⁻¹)	remoção DQO (%)	variação DBO₅ (%)*	DBO₅/DQO	aumento biodegradabilidade (%)	remoção cor (%)
10	257	6	29	0,35	41	42
30	770	23	39	0,46	84	68
45	1155	30	8	0,39	58	68
60	1540	44	18	0,53	113	54

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Foi observada também remoção da cor verdadeira da amostra de 42 a 68%, conforme variação nos tempos de aplicação do ozônio.

Para o maior tempo de reação desse processo (60 minutos), a quantidade de AOX determinada no efluente tratado foi de apenas 0,67 mg.L⁻¹, ou seja, o processo que combinou a tecnologia do RAHLF (50% de eficiência na remoção de AOX) e a ozonização em meio neutro promoveu uma remoção total de AOX de 96%.

Os resultados do mesmo processo de ozonização em pH 8, aplicado à água residuária industrial que não tinha passado pelo tratamento preliminar no RAHLF, estão descritos na Tabela 6.

Nesse caso, observou-se que a eficiência de remoção de DQO não foi significativa (de 8 a 14%). Considerando o elevado valor inicial desse parâmetro (1369 mg.L⁻¹), conclui-se que a remoção de DQO foi bastante ineficiente para os tempos de aplicação e concentrações de ozônio estudadas. A variação de DBO₅ também foi muito pequena. Pela variação da razão DBO₅/DQO, observou-se que provavelmente não ocorreram mudanças significativas na biodegradabilidade da água residuária tratada (máximo de 16%). A remoção de cor, nesse caso ficou na faixa de 40 a 49%.

Tabela 6. Ensaio de aplicação de ozônio (pH 8), sem tratamento preliminar no RAHLF.

tempo de aplicação (min)	dosagem de O₃ (mg.L⁻¹)	remoção DQO (%)	variação DBO₅ (%)*	DBO₅/DQO	aumento biodegradabilidade (%)	remoção cor (%)
10	257	8	7	0,43	16	40
30	770	9	-11	0,36	-3	42
45	1155	12	-6	0,39	6	49
60	1540	14	-4	0,41	10	41

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Gulyas, von Bismarck e Memmerling (1995), estudando um efluente da indústria de papel, também concluíram que a ozonização sozinha não é completamente eficiente no tratamento desse tipo de água residuária.

Comparando-se os resultados dos tratamentos com a aplicação de ozônio em pH 8, denota-se a vantagem da aplicação do processo anaeróbio, realizado no RAHLF, como tratamento preliminar dessa água residuária.

Os resultados do POA com a aplicação de ozônio em meio ácido (pH 3) encontram-se na Tabela 7.

Neste processo de tratamento também se observou um crescente aumento na eficiência de remoção da DQO remanescente do RAHLF (14 a 51%), entretanto não foi observado um aumento no valor da DBO₅. Foi constatado um aumento na fração biodegradável da amostra através dos valores da razão DBO₅/DQO, entretanto esse aumento foi menor que no caso da aplicação do ozônio em meio neutro. O processo atingiu um máximo de acréscimo na biodegradabilidade de 57%, para o tempo de aplicação de ozônio de 60 minutos.

A remoção de cor do efluente aumentou com o aumento do tempo de aplicação do ozônio e foi bastante eficiente (93%) para o tempo de 60 minutos.

Tabela 7. Ensaio de aplicação de ozônio (pH 3).

tempo de aplicação (min)	dosagem de O₃ (mg.L⁻¹)	remoção DQO (%)	variação DBO₅ (%)*	DBO₅/DQO	aumento biodegradabilidade (%)	remoção cor (%)
10	257	14	-0,3	0,39	15	41
30	770	29	-1,5	0,42	23	85
45	1155	41	-1,5	0,50	48	88
60	1540	51	-2,5	0,53	57	93

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Para os ensaios com aplicação de ozônio em meio alcalino (pH 10), os resultados obtidos encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8. Ensaio de aplicação de ozônio (pH 10).

tempo de aplicação (min)	dosagem de O₃ (mg.L⁻¹)	remoção DQO (%)	variação DBO₅ (%)*	DBO₅/DQO	aumento biodegradabilidade (%)	remoção cor (%)
10	257	13	9	0,53	24	46
30	770	18	-1	0,51	19	57
45	1155	21	-9	0,49	14	66
60	1540	27	-0,3	0,58	36	80

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Nesse caso, a eficiência na remoção da DQO remanescente do RAHLF foi menor que nos casos anteriores (meio neutro e ácido), entretanto também foi crescente com relação ao tempo de aplicação do ozônio (de 13 a 27%). Quanto à DBO₅, não foi possível observar uma tendência de diminuição ou aumento do valor, entretanto pode-se concluir que ocorrerem modificações que levaram a um aumento na biodegradabilidade do efluente, mesmo que em

menor escala que nos casos anteriores. Atingiu-se um aumento de biodegradabilidade de aproximadamente 36% para o tempo de aplicação de ozônio de 60 minutos.

A remoção de cor do efluente aumentou com o aumento do tempo de aplicação de ozônio e chegou a 80% no tempo de 60 minutos.

Uma comparação entre todos os processos onde ocorreu a aplicação do ozônio como agente oxidante pode ser observada nas Figura 12, Figura 13 e Figura 14. As linhas interligando os pontos nos gráficos apresentados a seguir foram traçadas apenas com o objetivo de ajudar na visualização dos resultados.

A Figura 12 mostra uma comparação com relação à eficiência dos processos em remover a DQO remanescente do tratamento realizado no RAHLF, e também a remoção de DQO provocada pela aplicação do ozônio em meio neutro para uma amostra dessa água residuária que não teve pré-tratamento no RAHLF.

Figura 12. Remoção de DQO pela aplicação de ozônio

Percebeu-se que com relação à remoção da DQO remanescente do RAHLF, o processo realizado em meio ácido foi o mais eficiente, atingindo 51% de remoção em 60 minutos. Quando a aplicação de ozônio foi conduzida na amostra que não teve pré-tratamento no RAHLF, a eficiência de remoção de DQO foi muito pequena, atingindo apenas 14% em 60 minutos de oxidação.

Quando se comparam os valores de DQO removida, encontra-se que o processo de ozonização em pH 8, aplicado após o processo anaeróbio removeu 330 mg.L^{-1} de DQO remanescente do RAHLF, enquanto que o processo de ozonização em pH 8, aplicado sozinho removeu 225 mg.L^{-1} . Denotando novamente a vantagem da utilização do processo anaeróbio como pré-tratamento.

Na Figura 13 foi feita uma comparação dos processos com relação à remoção de cor provocada pela aplicação do ozônio em diferentes valores de pH. Com relação a esse parâmetro, o processo realizado em meio ácido também foi o mais eficiente, atingindo mais de 90% de remoção para 60 minutos de aplicação de ozônio.

A Figura 14 mostra a porcentagem de variação na biodegradabilidade das amostras provocada pela aplicação de ozônio. Concluiu-se que o processo realizado em meio neutro foi o que provocou o maior aumento na biodegradabilidade da amostra tratada previamente no RAHLF, atingindo 113% em 60 minutos de ozonização.

É importante lembrar que nesta pesquisa, os POA não foram aplicados com o objetivo de degradar a DQO remanescente do RAHLF, mas sim com a finalidade de modificar a estrutura dos compostos, de modo que a biodegradabilidade da amostra fosse aumentada para a possível aplicação de um tratamento biológico posterior.

Figura 13. Remoção de cor pela aplicação de ozônio

Figura 14. Variação da biodegradabilidade provocada pela aplicação de ozônio

Os resultados obtidos com a ozonização em meio ácido foram os mais eficientes com relação à remoção de DQO remanescente do RAHLF e cor, mas não chegam a ser suficientes para que o tratamento seja considerado completo após este estágio. Ainda existe uma DQO de aproximadamente 300 mg.L^{-1} após este estágio do tratamento. Além disso, a variação na biodegradabilidade ocorrida neste caso (máximo de 57% para 60 minutos) não foi o melhor resultado encontrado na comparação dos processos de ozonização.

A ozonização realizada em meio alcalino (pH 10) não teve boa eficiência, como era de se esperar pelo aumento da produção de radicais hidroxila, que ocorre em pH mais elevados. Ocorreu um aumento de apenas 36% na biodegradabilidade da amostra para o tempo de 60 minutos. Provavelmente em pH mais elevados, os íons bicarbonato e carbonato estão mais disponíveis em solução e os seus efeitos inibidores do processo anulam a vantagem da maior produção de radicais.

Em pH 8, pode-se dizer que o mecanismo de oxidação do ozônio já ocorre por meio dos radicais hidroxila. Beltrán, García-Araya e Acedo (1994) mostraram que em meio neutro 87% da degradação de atrazina ocorria por meio de reações radicalares, enquanto que o ataque direto do ozônio contribuía com menos de 5% na degradação.

O efeito da inibição pelos íons carbonato e bicarbonato ainda não é muito significativo em pH 8. Dessa forma, o processo realizado nesse pH promoveu uma oxidação de modo a modificar os compostos presentes, levando ao maior aumento na biodegradabilidade da amostra, que era o objetivo principal desta etapa da pesquisa.

Beltrán, Garcia-Araya e Álvarez (2001) que estudaram a ozonização em diferentes escalas de pH, também concluíram que o maior aumento de biodegradabilidade de uma água residuária de uma destilaria ocorria em pH 7,5, apesar de melhores resultados de remoção de DQO serem observados quando o ozônio era aplicado de uma forma seqüencial: etapa ácida seguida de etapa alcalina. Segundo os autores, no meio neutro ocorre um maior ataque do

ozônio aos compostos polifenólicos e a ruptura desses compostos gera uma maior biodegradabilidade da amostra.

A amostra de água residuária que não teve o pré-tratamento biológico, quando tratada com o ozônio em meio neutro, não teve um aumento significativo da sua biodegradabilidade, conforme também pode ser observado na Figura 14.

5.3.2. Aplicação de ozônio/radiação UV

Os resultados do POA com a aplicação de ozônio em meio neutro na presença de radiação ultravioleta para o efluente do RAHLF encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9. Ensaio de aplicação de ozônio (pH 8) e radiação UV.

tempo de aplicação (min)	dosagem de O ₃ (mg.L ⁻¹)	remoção DQO (%)	variação DBO ₅ (%)*	DBO ₅ /DQO	aumento biodegradabilidade (%)	remoção cor (%)
10	257	14	76	0,27	109	44
30	770	19	59	0,26	102	72
45	1155	24	94	0,34	160	77
60	1540	28	38	0,25	94	86

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Nesse caso também se percebe um aumento crescente na eficiência de remoção de DQO remanescente do tratamento biológico, atingindo 28% para o maior tempo de aplicação.

Foi observado um aumento significativo nos valores da DBO₅, o que resultou num aumento da razão DBO₅/DQO e conseqüentemente no aumento da biodegradabilidade da amostra. Foi atingido um aumento de aproximadamente 160% para o tempo de aplicação de 45 minutos e em 60 minutos a biodegradabilidade foi cerca de 90% maior que a inicial.

Uma possível explicação para esse caso é que após 45 minutos de aplicação do tratamento, iniciou-se também a oxidação da matéria orgânica que já havia sofrido uma transformação e se tornou mais biodegradável no início do processo oxidativo. O aumento da DBO_5 , que chegou a 94% em 45 minutos de tratamento, foi de 38% aos 60 minutos. Esse comportamento também foi observado por Hostachy et al. (1997) quando fizeram uma varredura nas dosagens de ozônio aplicado a efluentes da indústria de celulose e papel. A DBO_5 aumentava em pequenas e elevadas dosagens de ozônio. Os autores explicam que a primeira dosagem de ozônio degrada alguns compostos tóxicos que estão inibindo a biodegradabilidade. Depois desse ponto, as dosagens posteriores de ozônio resultarão em um declínio na DBO_5 , correspondente à degradação da DBO_5 gerada e pré-existente. Por fim, sob dosagens ainda maiores de ozônio, compostos de altas massas moleculares, ainda presentes, são quebrados para gerar mais DBO_5 .

Com relação a DQO, observou-se aumento contínuo na remoção.

Essas observações sugerem que para esse processo (O_3/UV) há um tempo ótimo de aplicação do POA quando ocorre o maior aumento na biodegradabilidade da amostra. Esse é um ponto muito importante quando se tem o interesse em prosseguir o processo de tratamento com um polimento biológico.

A remoção de cor verdadeira, como nos casos anteriores de aplicação de apenas ozônio, foi bastante acentuada, atingindo 86% para 60 minutos de oxidação.

Para o tempo de reação de 60 minutos, a quantidade de AOX determinada no efluente tratado foi de apenas $0,74 \text{ mg.L}^{-1}$, ou seja, o processo que combinou a tecnologia do RAHLF e a ozonização em meio neutro na presença de UV provocou uma remoção total de AOX de 96%.

O mesmo processo de ozonização em meio neutro na presença de radiação UV, aplicado à água residuária industrial que não tinha sofrido tratamento preliminar pelo RAHLF

promoveu uma remoção de DQO de 20% e de DBO₅ de 5%, para o tempo de aplicação de 60 minutos. A razão DBO₅/DQO indicou um aumento na biodegradabilidade de 19%. A remoção de AOX nesse caso foi de 46%.

Novamente foi concluído que o POA nas condições aplicadas, produz resultados melhores quando o RAHLF é aplicado como um tratamento preliminar.

Os resultados do POA com a aplicação de ozônio em meio ácido (pH 3) na presença de radiação ultravioleta encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10. Ensaio de aplicação de ozônio (pH 3) e radiação UV.

tempo de aplicação (min)	dosagem de O₃ (mg.L⁻¹)	remoção DQO (%)	variação DBO₅ (%)*	DBO₅/DQO	aumento biodegradabilidade (%)	remoção cor (%)
10	257	32	-7	0,33	10	75
30	770	43	-17	0,35	17	94
45	1155	50	-18	0,39	32	96
60	1540	58	-19	0,46	54	98

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Nesse caso também se pode perceber um aumento crescente na eficiência de remoção de DQO remanescente do tratamento anaeróbio, chegando a 58% para o maior tempo de aplicação. A remoção de DQO foi, portanto, mais eficiente em meio ácido, que em meio neutro.

Quanto aos valores da DBO₅, percebeu-se que não ocorreu acréscimo nos valores, como no caso anterior (meio neutro), mas sim remoção de DBO₅. De qualquer forma, houve um aumento da razão DBO₅/DQO e conseqüentemente no aumento da biodegradabilidade da amostra (aproximadamente 54% para o tempo de aplicação de 60 minutos).

A remoção de cor verdadeira, como nos casos anteriores com a aplicação ozônio, foi praticamente completa a partir de 30 minutos, atingindo 98% em 60 minutos.

Os resultados do POA com a aplicação de ozônio em meio alcalino na presença de radiação ultravioleta encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11. Ensaio de aplicação de ozônio (pH 10) e radiação UV.

tempo de aplicação (min)	dosagem de O₃ (mg.L⁻¹)	remoção DQO (%)	variação DBO₅ (%)*	DBO₅/DQO	aumento biodegradabilidade (%)	remoção cor (%)
10	257	19	-23	0,31	-3	61
30	770	33	-25	0,36	13	83
45	1155	39	-26	0,39	22	86
60	1540	46	-27	0,44	39	87

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Nesse caso também se pode perceber um aumento crescente na eficiência de remoção de DQO remanescente do RAHLF, porém chegando a apenas 46% para o maior tempo de aplicação. Concluiu-se novamente que a remoção de DQO remanescente foi mais eficiente em meio ácido, que em meio alcalino e neutro.

Quanto aos valores da DBO₅, percebeu-se que não ocorreu acréscimo nos valores, como no caso do meio neutro, mas sim uma remoção de DBO₅, ainda maior que no caso do meio ácido. Mas, de qualquer forma, houve um aumento da razão DBO₅/DQO e conseqüentemente no aumento da biodegradabilidade da amostra, mesmo sendo menor que nos casos anteriores (meio neutro e ácido).

A remoção de cor verdadeira, como nos casos anteriores com a aplicação ozônio, foi maior que 80% desde o tempo de aplicação de 30 minutos.

Para melhor comparar os processos de aplicação de ozônio na presença de radiação ultravioleta nos três pH diferentes, foram construídos gráficos referentes à eficiência de remoção de DQO remanescente do tratamento no RAHLF (Figura 15), à remoção de cor (Figura 16) e à variação da biodegradabilidade das amostras (Figura 17), provocada por esses processos.

Figura 15. Remoção de DQO pelos processos O_3/UV

A aplicação do ozônio na presença de UV apresentou resultados semelhantes ao do processo de ozonização na ausência de UV. Com relação à remoção de DQO remanescente do RAHLF e cor, o processo realizado em meio ácido foi o mais eficiente, enquanto que o maior aumento na biodegradabilidade da amostra foi provocado pelo processo realizado em meio neutro.

Figura 16. Remoção de cor pelos processos O_3/UV Figura 17. Variação da biodegradabilidade provocada pelos processos O_3/UV

Novamente pode-se explicar a menor eficiência do processo realizado em meio alcalino pela presença dos íons bicarbonato e carbonato, que estarão mais disponíveis em solução sob esse pH. Dessa forma, os efeitos inibidores que esses íons causam aos radicais hidroxilas são maiores que a vantagem da maior produção de radicais, que ocorre em pH alcalino. Em pH 8, já se pode esperar que o mecanismo de oxidação por ozônio seja realizado da forma indireta, ou seja, através de radicais, mas o efeito inibidor dos íons carbonato e bicarbonato ainda não é muito pronunciado.

Gogate e Pandit (2004b) também tiveram como conclusão geral em seu trabalho de revisão, que o pH ideal para a aplicação desse processo dever ser neutro ou moderadamente alcalino (na faixa de 7-8).

5.3.3. Aplicação de peróxido de hidrogênio

Os resultados dos ensaios com o POA utilizando peróxido de hidrogênio nas concentrações de 1 g.L⁻¹ e 2 g.L⁻¹ encontram-se respectivamente nas Tabela 12 e Tabela 13.

Tabela 12. Ensaio de aplicação de peróxido de hidrogênio (1 g.L⁻¹).

tempo de aplicação (min)	remoção DQO (%)	variação DBO₅ (%)*	DBO₅/DQO	aumento biodegradabilidade (%)
10	5	24	0,23	-18
30	6	-24	0,14	-65
45	8	-69	0,06	72
60	4	58	0,26	104

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Tabela 13. Ensaio de aplicação de peróxido de hidrogênio (2 g.L^{-1}).

tempo de aplicação (min)	remoção DQO (%)	Variação DBO₅ (%)*	DBO₅/DQO	aumento biodegradabilidade (%)
10	20	13	0,25	45
30	15	77	0,33	96
45	8	226	0,57	236

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Foi possível observar uma grande diferença dos resultados nas duas concentrações de peróxido de hidrogênio aplicadas (1 e 2 g.L^{-1}). A concentração de 2 g.L^{-1} mostrou-se a mais efetiva, chegando a atingir um aumento na biodegradabilidade da amostra de até 236% para 45 minutos de tempo de reação. O mesmo não aconteceu com a concentração de 1 g.L^{-1} , que apesar de ter apresentado aumentos significativos na biodegradabilidade da amostra (104% para o tempo de 60 minutos), apresentou também resultados negativos. Dessa forma, seria necessário um estudo mais detalhado desses resultados para que o processo de aplicação de peróxido de hidrogênio seja considerado efetivo. Gogate e Pandit (2004a), em seu trabalho de revisão, concluem que o peróxido de hidrogênio sozinho parece não ser uma opção recomendável no tratamento de águas residuárias.

5.3.4. Aplicação de ozônio/peróxido de hidrogênio

Os resultados do POA com a aplicação de ozônio em meio neutro na presença de peróxido de hidrogênio (2 g.L^{-1}) encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14. Ensaio de aplicação de ozônio (pH 8) e peróxido de hidrogênio (2 g.L⁻¹).

tempo de aplicação (min)	dosagem de O₃ (mg.L⁻¹)	remoção DQO (%)	variação DBO₅ (%)*	DBO₅/DQO	aumento biodegradabilidade (%)
10	257	-14	21	0,24	4
30	770	5	40	0,33	44
45	1155	6	37	0,33	43
60	1540	1	73	0,39	72

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Não foi observada remoção da DQO remanescente do RAHLF. Foram obtidos valores pequenos de remoção e até um valor negativo. Hostachy et al. (1997) também verificaram esse comportamento. Segundos os autores, isso ocorre provavelmente pelo fato de parte do H₂O₂ agir como um inibidor dos radicais, prejudicando a oxidação. Mokrini, Ousse e Esplugas (1997) também concluíram que a adição de peróxido de hidrogênio na ozonização realizada em meio neutro não aumenta as taxas de degradação.

Entretanto, obteve-se um grande aumento nos valores de DBO₅, como pode ser conferido pelos valores positivos da variação desse parâmetro. Devido a isto, também foi observado um aumento nos valores da razão DBO₅/DQO, o que leva a concluir que ocorreu um aumento na biodegradabilidade da amostra. Obteve-se um aumento de aproximadamente 72% para o tempo de 60 minutos de reação.

5.3.5. Aplicação de ozônio/peróxido de hidrogênio/radiação UV

Os resultados do POA com a aplicação de ozônio em meio neutro na presença de peróxido de hidrogênio (2 g.L⁻¹) e radiação UV para o tratamento do efluente do RAHLF encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15. Ensaio de aplicação de ozônio (pH 8), peróxido de hidrogênio (2 g.L^{-1}) e radiação UV.

tempo de aplicação (min)	dosagem de O_3 (mg.L^{-1})	remoção DQO (%)	variação DBO_5 (%)*	DBO_5/DQO	aumento biodegradabilidade (%)
10	257	18	8	0,26	30
30	770	37	-4	0,30	49
45	1155	65	-41	0,33	66
60	1540	65	-18	0,46	130

* Valores positivos da variação de DBO_5 significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Neste tratamento, com o uso dos três tipos de agentes oxidantes combinados, foi possível observar eficiência de remoção de DQO remanescente do RAHLF de até 65%, e também uma diminuição nos valores de DBO_5 , exceto para o tempo de oxidação de 10 minutos, quando ocorreu um acréscimo no valor da DBO_5 .

A razão DBO_5/DQO também teve um aumento progressivo neste tratamento, o que levou a concluir que ocorreria um crescente aumento da biodegradabilidade da amostra, atingindo aproximadamente 130% para o tempo de oxidação de 60 minutos.

Nesse processo, no tempo de reação de 60 minutos, a quantidade de AOX determinada no efluente tratado foi de apenas $0,33 \text{ mg.L}^{-1}$, ou seja, o processo que combinou a tecnologia do RAHLF, juntamente com o POA que utilizou os três oxidantes escolhidos nesse projeto (ozônio em meio neutro, peróxido e UV) provocou uma remoção total de AOX de 98%.

Apesar de não ter sido possível a leitura da cor verdadeira das amostras tratadas com peróxido de hidrogênio, devido à adição da enzima catalase, percebeu-se visivelmente uma efetiva descoloração da amostra ao longo dos tempos de oxidação aplicados.

Quando esse POA foi aplicado à água residuária que não teve o tratamento preliminar com o RAHLF, ocorreu remoção de DQO de 38% para o tempo de 60 minutos. Nesse caso, também foi obtida remoção de AOX de 69%. Conclui-se que o processo é mais eficiente e vantajoso quando combinado com o tratamento preliminar anaeróbio.

5.3.6. Aplicação da radiação UV

Os resultados do POA com o uso da radiação ultravioleta em meio neutro, aplicado ao efluente do RAHLF, encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16. Ensaio de aplicação de radiação UV (pH 8).

tempo de aplicação (min)	remoção DQO (%)	variação DBO₅ (%)*	DBO₅/DQO	aumento biodegradabilidade (%)	remoção cor (%)
10	4	140	0,43	149	-0,7
30	6	29	0,24	37	-33
45	4	16	0,21	21	-47
60	-1	197	0,51	194	-34

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Neste processo não foi observado decréscimo significativo no parâmetro DQO. Entretanto com relação ao parâmetro DBO₅, percebe-se um grande aumento nos valores, resultando em valores positivos de variação. Também foi observado aumento nos valores da razão DBO₅/DQO e conseqüentemente no aumento da biodegradabilidade da amostra.

Esse resultado mostra que ocorreram transformações nas estruturas dos compostos orgânicos presentes nas amostras. Alnaizy e Akgerman (2000) tratando soluções de fenol com radiação UV também perceberam uma pequena degradação desse composto após tempos de

aplicação de até 240 minutos, mas perceberam que ocorreu a formação de outros compostos intermediários. Foram detectados compostos aromáticos de dois ou mais anéis.

Nesse processo, ao contrário dos anteriores, foi observado um acréscimo nos valores da cor verdadeira da amostra.

Quando a radiação UV foi aplicada à água residuária que não teve tratamento preliminar no RAHLF, também não se observaram remoções de DQO ou DBO₅. O aumento na biodegradabilidade da amostra foi de apenas 12%. A remoção de AOX foi de 26%.

5.3.7. Aplicação da radiação UV/peróxido de hidrogênio

Os resultados do POA com a aplicação de radiação ultravioleta em meio neutro, na presença de peróxido de hidrogênio encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17. Ensaio de aplicação de radiação UV e peróxido de hidrogênio (2 g.L⁻¹) (pH 8).

tempo de aplicação (min)	remoção DQO (%)	variação DBO₅ (%)*	DBO₅/DQO	aumento biodegradabilidade (%)
10	20	9	0,38	35
30	27	36	0,52	86
45	37	-68	0,14	-49
60	35	-52	0,21	-26

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Foi observada uma remoção de DQO remanescente do RAHLF de 20 a 37%. Com relação à variação de DBO₅ e da razão DBO₅/DQO, foi observado um acréscimo desses parâmetros para os tempos de aplicação de 10 e 30 minutos. Nos tempos de aplicação de 45 e 60 minutos se obteve uma diminuição da biodegradabilidade da amostra, o que talvez também

possa ser explicado pela oxidação da matéria orgânica mais biodegradável, gerada nos primeiros minutos do tratamento.

Outra possibilidade seria que o peróxido de hidrogênio aplicado estivesse em excesso. Nos primeiros minutos, a dosagem aplicada degradaria os compostos mais facilmente degradáveis e modificaria os de mais difícil degradação, o que pode ser observado pela remoção de DQO e acréscimo na biodegradabilidade ocorrido. A partir de certo tempo de aplicação, o peróxido de hidrogênio que ainda não tivesse reagido começaria a degradar os compostos já modificados e inibir os radicais hidroxila que estivessem sendo gerados. Alaton, Balcioglu e Bahnemann (2002) destacam esse efeito inibidor que o excesso de peróxido pode gerar no processo UV/H₂O₂, destacando a necessidade de se encontrar uma dosagem ótima desse reagente.

Catalkaya e Kargi (2006) tratando o mesmo tipo de efluente, também verificaram um decréscimo na remoção de COT a partir de certa concentração de peróxido de hidrogênio. De acordo com os autores, o excesso de peróxido inibiu o efeito dos radicais hidroxila.

5.3.8. Comparação dos resultados

Para melhor comparar os resultados dos diversos POA aplicados foi construído um gráfico que mostra a porcentagem da variação ocorrida na razão DBO₅/DQO das amostras tratadas, ou seja, a variação da biodegradabilidade das amostras, provocada pelos POA. Esses resultados podem ser observados na Figura 18.

Pode-se concluir que todos os POA aplicados provocaram alterações na razão DBO₅/DQO das amostras de efluentes tratadas anteriormente pelo RAHLF. Com exceção de alguns pontos, os valores da razão DBO₅/DQO obtidos tiveram um aumento crescente com relação ao tempo de aplicação do POA.

Figura 18. Variação na biodegradabilidade das amostras tratadas pelos POA (%)

Apesar do processo H_2O_2 (2 g.L^{-1}) ter apresentado o aumento mais acentuado na razão DBO_5/DQO (236%) para o tempo de aplicação de 45 minutos, em outros processos que utilizaram peróxido de hidrogênio como agente de oxidação H_2O_2 (1 g.L^{-1}) e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (2 g.L^{-1}), ocorreram inconstâncias dos resultados, o que impediu de se concluir que a razão DBO_5/DQO aumente com o tempo de aplicação para este tipo de POA, ou que a dosagem de peróxido de hidrogênio utilizada tenha sido correta para provocar aumento na biodegradabilidade de uma amostra pré-tratada biologicamente. Ocorreram variações positivas e negativas na biodegradabilidade das amostras.

A concentração de peróxido de hidrogênio precisa ser corretamente selecionada. Quando é aplicada uma concentração acima do valor ótimo, esse reagente é prejudicial às reações de degradação, devido ao efeito de disputa com os radicais hidroxila. Gogate e Pandit (2004b) citam referências que a concentração ótima para degradação de compostos

organohalogenados deve ser em torno de 340 mg.L^{-1} . Mas a concentração ótima sempre estará relacionada com o tipo de poluente que se pretende degradar.

Possivelmente, a adição da enzima catalase, utilizada para encerrar a reação de oxidação com peróxido de hidrogênio, também pode ter interferido nos resultados obtidos. A adição dessa enzima à solução interfere nas análises subseqüentes de DQO e DBO_5 , já que esta enzima também exige uma demanda de oxigênio para ser degradada. Dessa forma, para a realização das análises houve a necessidade de se preparar um branco contendo a mesma quantidade de catalase adicionada nas amostras.

Sugere-se que outro método de destruição do residual de peróxido seja utilizado. Segundo Catalkaya e Kargi (2006), para decompor o residual de peróxido, de modo a evitar interferências, as amostras podem ser tratadas com óxido de manganês.

Apesar da adição de peróxido de hidrogênio ao processo de ozonização facilitar a produção de radicais hidroxila e teoricamente aumentar a eficiência do processo, nessa pesquisa, foi observado que os processos onde ocorreram a aplicação apenas do ozônio ou do ozônio com a radiação UV foram mais eficientes. Esse mesmo resultado também foi observado por Catalkaya e Kargi (2006).

Para facilitar a visualização, os POA semelhantes foram comparados em separado. A Figura 19 mostra uma comparação da variação da biodegradabilidade provocada pelos processos com aplicação de ozônio em meio neutro. Também é possível visualizar o comportamento da amostra ozonizada sem o tratamento anaeróbio preliminar.

É possível visualizar que o processo O_3/UV provocou o maior aumento na biodegradabilidade da amostra. Mas é possível observar também que as curvas dos processos O_3 e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ se cruzam com a do processo O_3/UV no tempo de aproximadamente 60 minutos, fato que se tentou explicar anteriormente. Após 45 minutos de aplicação do processo O_3/UV , pode ter se iniciado a oxidação da fração de matéria orgânica que primeiramente

sofreu uma transformação e se tornou mais biodegradável. Essas observações sugerem que esses processos devem ser melhor estudados para que se encontre o tempo ótimo de aplicação.

Figura 19. Comparação dos processos de aplicação de ozônio em meio neutro

Por razões econômicas, seria mais vantajoso parar o processo no estágio em que ocorreu o maior aumento na biodegradabilidade e aplicar um último tratamento biológico como polimento.

Considerando um tempo de aplicação de 45 minutos, o processo O_3/UV é o que provoca o maior acréscimo na biodegradabilidade do efluente estudado.

Segundo Jones, Sakaji e Daughton (1985) a radiação UV aplicada juntamente com o ozônio em meio neutro, minimiza os efeitos das espécies seqüestrantes, como os íons carbonatos. Dessa forma, os radicais hidroxila gerados no processo estariam mais disponíveis para os mecanismos de oxidação.

Yeber et al. (1999) que também estudaram a degradação de um efluente do branqueamento da polpa celulósica por diversas reações de oxidação avançada, também verificaram que o processo O_3/UV foi o que se mostrou mais eficiente na transformação da matéria orgânica a formas mais biodegradáveis.

Os processos O_3 e $O_3/H_2O_2/UV$ também tiveram eficiências próximas à do processo O_3/UV , especialmente para o tempo de 60 minutos. Entretanto, o POA onde ocorre a combinação dos três agentes oxidantes tem a desvantagem de ser mais complexo e caro, em relação aos demais.

Os processos que utilizaram a radiação UV podem ser comparados na Figura 20. Novamente pode-se concluir que o processo O_3/UV foi o mais eficiente na transformação da biodegradabilidade. O processo de aplicação de apenas UV também demonstrou grande eficiência para o tempo de 60 minutos, apesar do comportamento inverso para os tempos de 30 e 45 minutos. Este fato também pode ser explicado pela questão da degradação da fração de matéria orgânica já transformada anteriormente.

Figura 20. Comparação dos processos de aplicação de UV em meio neutro

Para os resultados de degradação de AOX, percebeu-se uma eliminação quase completa após 60 minutos de tratamento com qualquer POA estudado. Os três processos analisados: O_3 (pH 8), O_3/UV (pH 8) e $O_3/H_2O_2/UV$ (pH 8) apresentaram remoções globais maiores que 95%, quando combinados com o tratamento preliminar realizado pelo RAHLF. Um gráfico comparativo pode ser observado na Figura 21.

Figura 21. Remoção de AOX

Concluiu-se que a combinação de tratamento proposta (processo biológico e POA) foi bastante eficiente na remoção dos compostos organoclorados, um dos principais objetivos dessa pesquisa.

Quando os POA: UV, O_3/UV e $O_3/H_2O_2/UV$, realizados em meio neutro, foram aplicados às amostras de efluente industrial não-tratadas biologicamente, observou-se remoção de AOX de 26% para o processo que utilizou apenas a radiação UV, 47% para o processo de O_3/UV e 69% para o processo $O_3/H_2O_2/UV$.

Com relação à remoção de cor obtida nos POA, a comparação pode ser feita na Figura 22. Novamente pode se concluir que o processo O_3/UV em meio neutro foi o mais eficiente, também com relação à remoção de cor remanescente do RAHLF.

Figura 22. Comparação da remoção de cor obtida nos POA

É importante destacar também o acréscimo da coloração ocorrido na aplicação da radiação UV sozinha. O processo provoca modificações nas estruturas dos compostos presentes no efluente, mas não é eficiente na remoção de cor.

Por fim, é necessário ainda dizer que a DQO remanescente após os processos combinados (anaeróbio e POA) ainda situa-se em aproximadamente 400 mg.L^{-1} , o que deixa bem clara a necessidade da aplicação de um novo processo biológico para finalizar o tratamento.

Acredita-se que após a combinação de tratamentos (RAHLF + POA, em especial o processo O_3/UV), o efluente do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica esteja com uma biodegradabilidade muito maior e praticamente livre dos compostos recalcitrantes e tóxicos, presentes no princípio do tratamento. A aplicação de um último processo biológico, como polimento, seria muito facilitada.

6. CONCLUSÕES

Pela caracterização da água residuária pode-se perceber que em algumas situações, a água residuária estudada necessitava de alguns cuidados antes de ser submetida ao tratamento anaeróbio, como correção de pH, aumento da alcalinidade e suplementação com nutrientes essenciais ao processo, como nitrogênio e fósforo.

Também foi verificado nessa água residuária um elevado teor de matéria orgânica na forma de DQO e DBO₅, com médias de 1362 e 792 mg.L⁻¹, respectivamente. A relação DBO₅/DQO média de 0,58 indicou a biodegradabilidade inicial desse efluente, mostrando a possibilidade desse efluente ser tratado parcialmente por um sistema anaeróbio.

O lodo anaeróbio utilizado como inóculo para o reator anaeróbio apresentou uma grande diversidade microbiológica, o que foi verificado por exames de microscopia óptica de contraste de fase e fluorescência e pelos resultados de degradação obtidos.

Concluiu-se que a biomassa anaeróbia se adaptou facilmente ao efluente do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica. Após aproximadamente 15 dias, com um tempo de detenção hidráulica de cerca de 12 horas, o RAHLF apresentou resultados de remoção de DQO muito satisfatórios (aproximadamente 50%). Observou-se também que o sistema se manteve estável ao longo do período de operação (270 dias) e que os resultados obtidos com relação ao aumento do pH e da alcalinidade e o decréscimo da produção de ácidos voláteis na saída do reator eram os esperados.

O RAHLF satisfaz o objetivo de promover a redução inicial da matéria orgânica de fácil degradação da água residuária, para que esta fosse submetida às etapas dos POA.

Com relação aos POA, foi concluído que todos os processos testados provocaram modificações na biodegradabilidade do efluente estudado. Isso foi verificado através da análise da razão DBO₅/DQO do efluente, após a aplicação do processo oxidativo. Este fato também

levou a conclusão que os POA são realmente úteis quando conjugados com processos biológicos no tratamento de efluentes com baixa biodegradabilidade.

Dos processos que utilizaram apenas o ozônio como agente oxidante, concluiu-se que o processo aplicado em meio neutro foi o mais eficiente no aumento da biodegradabilidade da amostra, atingindo um acréscimo de 113%, após 60 minutos de oxidação com 1540 mg.L^{-1} de ozônio.

Nos processos que combinaram o ozônio com a radiação ultravioleta, também se concluiu que o processo realizado em meio neutro foi o mais eficiente no aumento da biodegradabilidade de uma amostra previamente tratada por um processo biológico (160% para 45 minutos de oxidação com 1155 mg.L^{-1} de ozônio).

Com os processos que utilizaram o peróxido de hidrogênio, não foi possível chegar a conclusões acertadas, uma vez que ocorreram muitas discrepâncias nos resultados obtidos. Deixam-se algumas sugestões de pesquisa para que esses processos possam ser melhor entendidos.

Pela comparação de todos os processos estudados chegou-se a conclusão de que o processo O_3/UV juntamente com o processo O_3 , ambos em meio neutro provocaram os maiores aumentos de biodegradabilidade do efluente estudado. Este resultado pode ser muito interessante para a indústria de celulose e papel, uma vez que estas geralmente dispõem de uma planta de produção de ozônio nas suas instalações.

Há também uma grande vantagem na ocorrência dos melhores resultados em meio neutro (pH 8), já que este é geralmente o pH de saída dos processos de tratamento anaeróbio. Dessa forma não haveria a necessidade de se modificar o pH do efluente antes da aplicação do POA com ozônio ou ozônio e radiação UV.

Com relação à eliminação dos compostos organoclorados, medida através das análises de AOX, foi possível observar que o processo de tratamento biológico, o RAHLF provocou

uma remoção de AOX de 50%. Quando os POA, realizados por 60 minutos em meio neutro (O_3 , O_3/UV e $O_3/H_2O_2/UV$) foram aplicados na sequência desse tratamento biológico, observou-se uma remoção total de AOX maior que 95% para qualquer processo combinado com o tratamento biológico. Quando os POA: UV, O_3/UV e $O_3/H_2O_2/UV$, realizados em meio neutro, foram aplicados às amostras de efluente industrial não-tratadas biologicamente, observou-se uma remoção de AOX de apenas 26% para o processo que utilizou a radiação UV isoladamente, 47% para o processo de O_3/UV e 69% para o processo $O_3/H_2O_2/UV$.

Com relação à remoção de cor obtida nos POA, pode-se concluir que o processo O_3/UV em meio neutro foi o mais eficiente, atingindo uma remoção de 86%.

Como conclusão geral tem-se que o emprego de um processo biológico anaeróbio, no caso o RAHLF, seguido de um processo de ozonização ou ozonização na presença de radiação UV é muito vantajoso para melhorar a tratabilidade (aumento na biodegradabilidade e remoção de tóxicos) dos efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica. Um último estágio biológico é recomendado para completar o tratamento, removendo o residual da matéria orgânica modificada.

7. SUGESTÕES

- Analisar a quantidade de sólidos suspensos na saída do tratamento preliminar, no caso o RAHLF. Segundo Mobius e Cordes-Tolle (1997), esse parâmetro pode aumentar o consumo de ozônio em tratamentos subsequentes com os POA, e não deve atingir 30 mg.L⁻¹;
- Estudar os efluentes ácido e alcalino, descartados no processo industrial de branqueamento da polpa celulósica, em separado. Hostachy et al. (1997) sugere que a maior parte dos compostos tóxicos e recalcitrantes são encontrados na amostra ácida. Se o tratamento puder ser realizado em separado, haveria uma economia com a etapa de aplicação dos POA;
- Explorar tempos maiores de aplicação dos POA, para verificar o comportamento da relação DBO₅/DQO com o tempo de oxidação;
- Testar outras concentrações de ozônio, a partir da produção do ozonizador;
- Tentar melhorar a transferência do ozônio para o meio aquoso, através de colunas de contato maiores e melhores meios de difusão do gás, reduzindo o tamanho das bolhas;
- Estudar a variação do pH para os demais processos, como por exemplo, o H₂O₂/UV. Segundo Gulyas (1997) e outros, a fotólise do H₂O₂ é dependente do pH do meio reacional. O peróxido aplicado sozinho também pode ser ativado por álcali ou ácidos minerais;
- Estudar a adição de H₂O₂ em um segundo estágio, no processo O₃/H₂O₂. Segundo Duguet et al. (1985) o processo ocorre em dois estágios separados. No primeiro, ocorre a rápida destruição da demanda de oxidante inicial. A adição de radicais hidroxila nesse primeiro estágio deve ser minimizada, devido ao peróxido de

hidrogênio competir com as moléculas reativas do ozônio. O peróxido poderia ser também adicionado continuamente ou em várias etapas;

- Encontrar a dosagem ótima de H_2O_2 , de forma a evitar o efeito inibidor aos radicais hidroxila que o excesso desse reagente pode produzir;
- Utilizar outro método de destruição do residual de peróxido para a realização das análises de DQO e DBO_5 . Segundo Catalkaya e Kargi (2006), para decompor o residual de peróxido, de modo a evitar interferências, as amostras podem ser tratadas com óxido de manganês.
- Aplicar um outro processo biológico (anaeróbio ou aeróbio) após um POA escolhido para remover o residual de matéria orgânica modificada, finalizando o tratamento dos efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A. & BAHNEMANN, D. W. (2002). Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research*, vol. 36, p. 1143 –1154.
- ALI, M. & SREEKRISHNAN, T. R. (2000). Anaerobic treatment of agricultural residue based pulp and paper mill effluents for AOX e COD reduction. *Process Biochemistry*, v. 36, p.25-29.
- AET – Alliance for the Environmental Technology. (2000). *Characterization of potentially harzadous substances*. <http://www.aet.org/science/sap98/sap97sec2.html> (17 Jul.).
- ALNAIZY, R. & AKGERMAN, A. (2000). Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in Environmental Research*, 4, p. 233-244.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A. & MAROTTA, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, vol. 53, p. 51–59.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R. & RADOVNIKOVIC, A. (2003). Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibric acid in water: a kinetic investigation. *Journal of Hazardous Materials*, B103, p. 233–246.
- BAIG, S & LIECHTI, P. A. (2001). Ozone treatment for biorefractory COD removal. *Water Science and Technology*, vol. 43, n. 2, p. 197-204.
- BAILEY, J. E. & OLLIS, D. F. (1986). *Biochemical engineering fundamentals*. 2. ed. New York, McGraw-Hill.
- BELTRÁN, F. J.; GARCÍA-ARAYA, J. F. & ACEDO, B. (1994). Advanced oxidation of atrazine in water. Part II: ozonation combined with UV-vis irradiation. *Water Resource*, vol. 28, n. 10, p. 2165.
- BELTRÁN, F. J.; GONZÁLEZ, M.; ACEDO, B. & JARAMILLO, J. (1996). Contribution of free radical oxidation to eliminate volatile organochlorine compounds in water by ultraviolet radiation and hydrogen peroxide. *Chemosphere*, vol. 32, n. 10, p. 1949-1961.
- BELTRÁN, F. J.; ENCINAR, J. M. & GONZÁLEZ, J. F. (1997). Industrial wastewater advanced oxidation. Part 2. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation. *Water resource*, vol. 31, n. 10, p. 2415-2428.
- BELTRÁN, F. J.; GARCÍA-ARAYA, J. F. & ÁLVAREZ, P. M. (2001). pH sequential ozonation of domestic and wine-distillery wastewaters. *Water Resource*, vol. 35, n. 4, p. 929-936.
- BENITEZ, F. J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; ACERO, J. L. & RUBIO, F. J. (2000a). Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes. *Chemosphere*, vol. 41, p. 1271-1277.

- BENITEZ, F. J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; ACERO, J. L. & RUBIO, F. J. (2000b). Rate constants for the reactions of ozone with chlorophenols in aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, n. B79, p. 271–285.
- BERTANZA, G.; COLLIVIGNARELLI, C. & PEDRAZZANI, R. (2001). The role of chemical oxidation in combined chemical-physical and biological processes: experiences of industrial wastewater treatment. *Water Science Technology*, vol. 44, n. 5, p. 109-116.
- BERTANZA, G. & PEDRAZZANI, R. (2004). How to asses chemical oxidation efficiency. *Water Science Technology*, vol. 49, n. 4, p. 1-6.
- BERTAZZOLI, R. & PELEGRINI, R. (2002). Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Química Nova*, vol. 25, n. 3.
- BONCZ, M. A.; BRUNING, H.; RULKENS, W. H.; SUDHOLTER, E. J. R.; HARMSSEN, G. H. & BIJSTERBOSCH, J. W. (1997). Kinetic and mechanistic aspects of the oxidation of chlorophenols by ozone. *Water Science Technology*, vol. 35, n. 4, p. 65-72.
- BUZZINI, A. P. (2000). *Tratamento de águas residuárias simuladas de indústrias de pasta celulósica não branqueada e branqueada*. São Carlos. 165p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- CARR, S. A. & BAIRD, R. B. (2000). Mineralization as a mechanism of TOC removal: Study of ozone/ozone-peroxide oxidation using FT-IR. *Water Resource*, vol. 34, n. 16, p. 4036-4048.
- CASEY, J. P. (1980). *Pulp and paper: chemistry and chemical technology*. 3. ed. New York, John Wiley & Sons Inc. 1v.
- CATALKAYA, E. C. & KARGI, F. (2006). Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluents by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*. In Press.
- ÇEÇEN, F. (1999). Investigation of substrate degradation and nonbiodegradable portion in several pulp bleaching wastes. *Water Science Technology*, vol. 40, n. 11-12, p. 305-312.
- CHOUDENS, C. & LACHENAL, D. (1999). Perspectives in pulping and bleaching process at the crossing of the millennium frontier. *Water Science Technology*, v.40, n. 11-12, p. 11-19.
- CONTRERAS, S.; RODRÍGUEZ, M.; AL MOMANI, F.; SANS, C. & ESPLUGAS, S. (2003). Contribution of the ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol. *Water Research*, vol. 37, p. 3164-3171.
- DILALLO, R. & ALBERTSON, O. E. (1961). Volatile acids by direct titration. *Journal WPCF*, v.33, n.4. April.

- DIN - Deutsches Institut für Normung (German Standardization Institute). (1996). Water quality - Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX). German version, DIN EN 1485 – H14.
- DUGUET, J., E. BRODARD, B. DUSSERT, & J. MALEVIALLE. (1985). Improvement in the effectiveness of ozonation of drinking water through the use of hydrogen peroxide. *Ozone Science. Engineering*, vol.7, n. 3, p. 241-258.
- EPA - United States Environmental Protection Agency. (1999). Alternative disinfectants and oxidants guidance manual, EPA 815-R-99-014, Office of Water.
- ESPLUGAS, S.; YUE, P. L. & PERVEZ, M. I. (1994) Degradation of 4-chlorophenol by photolytic oxidation. *Water Research*, vol. 28, n. 6, p. 1323-1328.
- ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E. & RODRÍGUEZ, M. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, vol. 36, n. 4, p. 1034-1042.
- FAHMI; NISHIJIMA, W. & OKADA, M. (2003) Improvement of DOC removal by multi-stage AOP-biological treatment. *Chemosphere*, vol. 50, p. 1043-1048.
- FAN, L. S. (1989). *Gas-liquid-solid fluidization engineering*. Boston, Utterworths Publishers.
- FORESTI, E.; ZAIAT, M.; CABRAL, A. K. A. & DEL NERY, V. (1995). Horizontal-flow anaerobic immobilized sludge (HAIS) reactor for paper industry wastewater treatment. In: 50th PURDUE INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE PROCEEDINGS, Ann Arbor Press, Chelsea, Michigan, 1995. p. 421-425.
- GHALY, M. Y.; HARTEL, G.; MAYER, R. & HASENEDER, R. (2001). Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management*, vol. 21, p. 41-47.
- GLAZE, W. H., et al. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide, and ultraviolet radiation. *Ozone Science Engineering*. vol. 9, n. 4, p. 335.
- GLAZE, W. H. & KANG, J. W. (1989). Advanced oxidation process. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 28, p. 1573-1580.
- GOGATE, P. R. & PANDIT, A. B. (2004a). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, vol. 8, n. 3-4, p. 501-551.
- GOGATE, P. R. & PANDIT, A. B. (2004b). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, vol. 8, n. 3-4, p. 553-597.
- GULLICHSEN, J. & PAULAPURO, H. (2000). Papermaking science and technology: Chemical pulping. 1.ed. Jyväskylä, Fapet Oy. 6v.

- GULYAS, H.; von BISMARCK, R. & MEMMERLING, L. (1995). Treatment of industrial wastewater with ozone/hydrogen peroxide. *Water Science Technology*, vol. 32, n. 7, p. 127.
- GULYAS, H. (1997). Process for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewater. *Water Science Technology*, vol. 36, n. 2-3, p. 9-16.
- HELBLER, A.; SCHLAYER, W.; LIECHTI, P.; JENNY, R. & MOBIUS, C. H. (1999). Advanced effluent treatment in the pulp and paper industry with a combined process of ozonation and fixed bed biofilm reactors. *Water Science Technology*, vol. 40, n. 11-12, p. 343-350.
- HOFL, C.; SIGL, G.; SPECHT, O.; WURDACK, I. & WABNER, D. (1997). Oxidative degradation of AOX and COD by different advanced oxidation processes: a comparative study with two samples of a pharmaceutical wastewater. *Water Science Technology*, vol. 35, n. 4, p. 257-264.
- HOIGNÉ, J. & BADER, H. (1977). The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Resource*. vol. 10, p.377-386.
- HOSTACHY, J. -C.; LENON, G.; PISICCHIO, J. -L.; COSTE, C. & LEGAY, C. (1997). Reduction of pulp and paper mill pollution by ozone treatment. *Water Science Technology*, vol. 35, n. 2-3, p. 261-268.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (IPT). Centro Técnico em Papel e Celulose (1988). *Celulose e papel: tecnologia da fabricação da pasta celulósica*. 2. ed. São Paulo. 1v.
- JONES, B. M.; SAKAJI, R. H. & DAUGHTON, G. (1985). Effects of ozonation and ultraviolet irradiation on biodegradability of oil shale wastewater organic solutes. *Water Research*, vol. 19, n. 11, p. 1421-1428.
- KAZUAKI, I.; JIAN, W.; NISHIJIMA, W.; BAES, A. U.; SHOTO, E. & OKADA, M. (1998). Comparison of ozonation and AOPs combined with biodegradation for removal of THM precursors in treated sewage effluents. *Water Science Technology*, vol. 38, n. 7, p. 179-186.
- KARIMI, A. A.; REDMAN, J. A.; GLAZE, W. H. & STOLARIK, G. F. (1997). Evaluating an AOP for TCE and PCE removal. *Journal AWWA*, vol. 89, n. 8.
- KOWALSKA, E.; JANCZAREK, M.; HUPKA, J. & GRYNKIEWICZ. (2004). H₂O₂/UV enhanced degradation of pesticides in wastewater. *Water Science Technology*, vol. 49, n. 4, p. 261-266.
- KRINGSTAD, K. P.; LJUNGQUIST, P. O.; DE SOUZA, F. & STROMBERG, L. M. (1981). Identification and mutagenic properties of some chlorinated aliphatic compounds in the spent liquor from Kraft pulp chlorination. *Environmental Science & Technology*, v. 15, n. 5, p. 562-566.

- KRINGSTAD, K. P. & LINDSTROM, K. (1984). Spent liquors from pulp bleaching. *Environmental Science & Technology*, v.18, n.8, p.236A-248A.
- KRULL, R. & HEMPEL, D. C. (2001). Treatment of dyehouse liquors in a biological sequencing batch reactor with recursive chemical oxidation. *Water Science & Technology*, vol. 44, n. 05, p. 85-92.
- LEDAKOWICZ, S. & GONERA, M. (1999). Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. *Water Resource*, vol. 33, n. 11, p. 2511-2516.
- LEDAKOWICZ, S.; SOLECKA, M. & ZYLLA, R. (2001). Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. *Journal of Biotechnology*, 89, p. 175-184.
- LEDAKOWICZ, S.; MICHNIEWICZ, M.; JAGIELLA, A.; STUFKA-OLCZYK, J. & MARTYNELIS, M. (2006). Elimination of resin acids by advanced oxidation processes and their impact on the subsequent biodegradation. *Water Resource*, in press.
- LEUNBERGER, C.; GIGER, W.; CONEY, R.; GRAYDON, J. W. & MOLNARKUBICA, E. (1985). Persistent chemicals in pulp mill effluents - occurrence and behavior in an activated sludge treatment plant. *Water Research*, vol. 19, n. 7, p. 885-894, July.
- MARCO, A.; ESPLUGAS, S. & SAUM, G. (1997). How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Water Science and Technology*, vol. 35, n. 4, p. 321-327.
- MOBIUS, C. H. & CORDES-TOLLE, M. (1997). Enhanced biodegradability by oxidative and radiative wastewater treatment. *Water Science Technology*, vol. 35, n. 2-3, p. 245-250.
- MOBIUS, C. H. & HELBLE, A. (2004). Combined ozonation and biofilm treatment for reuse of papermill wastewaters. *Water Science & Technology*, vol. 49, n. 04, p. 319-323.
- MOKRINI, A.; OUSSE, D. & ESPLUGAS, S. (1997). Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. *Water Science Technology*, vol. 35, n. 4, p. 95-102.
- MOMENTI, T. J. (2002). *Obtenção de um efluente sintético do processo de branqueamento da indústria de papel e celulose*. São Carlos 84p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- MULLER, J. P. & JEKEL, M. (2001). Comparison of advanced oxidation processes in flow-through pilot plants (Part I). *Water Science & Technology*, vol. 44, n. 05, p. 303-309.
- NOLASCO, M. A. (1998). *Redução da produção de lodo no tratamento aeróbio de efluentes da indústria de celulose e papel*. São Carlos. 176p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- OELLER, H. J.; DEMEL, I. & WEINBERGER, G. (1997). Reduction in residual COD in biologically treated paper mill effluents by means of combined ozone and ozone/UV reactors stages. *Water Science Technology*, vol. 35, n. 2-3, p. 269-276.
- OLLIS, D. F. (2001). On the need for engineering models of integrated chemical and biological oxidation of wastewaters. *Water Science & Technology*, vol. 44, n. 05, p. 117-123.
- RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C. & CONVERSE, J. C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal of Water Pollution Control Federation*, vol. 58, n. 5, p. 406-411.
- ROSA, J. (1997). *Avaliação da atividade metanogênica de efluentes de indústrias de celulose determinada por ensaios de curta duração com salmonella typhimurium - teste de AMES*. São Carlos. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- SATTLER, C.; FUNKEN, K. -H.; de OLIVEIRA, L.; TZSCHIRNER, M. & MACHADO, A. E. H. (2004). Paper mill wastewater detoxification by solar photocatalysis. *Water Science & Technology*, vol. 49, n. 04, p. 189-193.
- SAVANT, D. V.; ABDUL-RAHMAN, R. & RANADE, D. R. (2006). Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater. *Bioresource Technology*, vol. 97, p. 1092-1104.
- SCHRODER, H. Fr. (1996). Non-biodegradable wastewater compounds treated by ozone or ozone/UV – conversion monitoring by substance-specific analysis and biotoxicity testing. *Water Science Technology*, vol. 33, n. 6, p. 331-338.
- SCOTT, J. P. & OLLIS, D. F. (1995). Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Prog*, 14, p. 88-103.
- SHEN, Y-S. & WANG, D-K. (2002). Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H₂O₂ process. *Journal of Hazardous Materials*, vol. B89, p. 267-277.
- SHIMP, R. J. & OWENS, J. W. (1993). Pulp and paper technologies and improvements in environmental emissions to aquatic environments. *Toxicological and Environmental Chemistry*, vol. 40, p. 213-233.
- SIGGE, G. O.; BRITZ, T. J.; FOURIE, P. C.; BARNARDT, C. A. & STRYDOM, R. (2001). Use of ozone and hydrogen peroxide in the pos-treatment of UASB treated alkaline cannery effluent. *Water Science & Technology*, vol. 44, n. 05, p. 69-74.
- SIGGE, G. O.; BRITZ, T. J.; FOURIE, P. C.; BARNARDT, C. A. & STRYDOM, R. (2002). Combining UASB technology and advanced oxidation processes (AOPs) to treat food processing wastewaters. *Water Science & Technology*, vol. 45, n. 10, p. 329-334.

- SMOOK, G. A. (1992). *Handbook for pulp & paper technologists*. 2. ed. Vancouver, Angus Wilde Publications.
- SPEECE, R. E. (1996). *Anaerobic biotechnology for industrial wastewater*. Nashville Tennessee, Archae Press.
- STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. (1995). American Public Health Association (APHA). 19.ed. Washington, DC, EUA.
- STEVENS, D. K. (1988). Interaction of mass transfer and inhibition in biofilms. *Journal of Environmental Engineering*, vol. 114, p. 1352-1358.
- SUTY, H.; De TRAVERSAY, D. & COST, M. (2004). Applications of advanced oxidation process: present and future. *Water Science & Technology*, vol. 49, n. 4, p. 227-333.
- TALARICO, F. S. (1999). *Remoção de cor de efluente de indústria têxtil por processo avançado de oxidação*. São Carlos. 250p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- TANAKA, T.; TSUZUKI, K. & TAGAGI, T. (2001). Chemical oxidation of organic matter in secondary-treated municipal wastewater by using methods involving ozone, ultraviolet radiation and TiO₂ catalyst. *Water Science and Technology*, v. 43, n. 10, p. 295-302.
- THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY, M. & FORSTER, C. F. (2001). The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource Technology*, v. 77, p. 275-286.
- TUIN, B. J. W. & BOS, A. A. C. M. (2004). Ozone treatment and biodegradation of industrial wastewater containing thioethers. *Water Science & Technology*, vol. 49, n. 4, p. 279-285.
- VIDAL, G.; NIETO, J.; MANSILLA, H. D. & BORNHARDT, C. (2004). Combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater. *Water Science & Technology*, vol. 49, n. 4, p. 287-292.
- WANG, X.; MIZE, T. H.; SAUNDERS, F. M. & BAKER, S. A. (1997). Biotreatability test of bleach wastewaters from pulp and paper mills. *Water and Science Technology*, v. 35, n.2-3, p. 101-108.
- WIEGAND, P.; THACKER, W. & MINER, R. (1999). Effluent quality at Kraft mills that use complete substitution bleaching. *Tappi Journal*, v. 82, n. 4, p. 134-144.
- YEBER, M. C.; RODRÍGUEZ, J.; FREER, J.; BAEZA, J.; DURÁN, N. & MANSILLA, H. D. (1999). Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater. *Chemosphere*, v.39, n.10, p.1679-1688.
- YETIS, U.; ATABERK, S.; GOKCAY, C. F. & SAHIN, S. M. (1997). Characterization of effluents from chlorine dioxide substitution bleaching and oxygen-reinforced extraction. *Water Science Technology*, v. 36, n. 2-3, p. 353-360.

- YIN, C., RENARD, J. J. & PHILIPS, R. B. (1994). Formation of polychlorinated phenolic compounds during high chlorine dioxide substitution bleaching. Part 2: Biotreatment of combined bleach plant effluents. *TAPPI Journal*, v. 77, n. 8, p. 158-162.
- ZAIAT, M.; CABRAL, A. K. 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*, 11, p.33-42.
- ZAIAT, M. (1996) *Desenvolvimento de reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) para tratamento de águas residuárias*. São Carlos. 157p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- ZAIAT, M.; CABRAL, A. K. A. & FORESTI, E. (1996). Cell wash-out and external mass transfer resistance in horizontal-flow anaerobic immobilized sludge reactor. *Water Resource*, vol. 30, n. 10, p. 2435-2439.
- ZALAZAR, C. S.; LABAS, M. D.; MARTÍN, C. A.; BRANDI, R. J. & CASSANO, A. E. (2004). Reactor scale-up in AOPs: from laboratory to commercial scale. *Water Science & Technology*, vol. 49, n. 04, p. 13-18.
- ZHOU, H. & SMITH, D. W. (1997). Effects of chemical reactions on ozone mass transfer in treating pulp mill effluents. *Water Science & Technology*, vol. 32, n. 2-3, p. 249-260.
- ZINI, C. A. (1993). Compostos Fenólicos clorados em efluentes de fábrica Kraft de celulose utilizando 80% de substituição por dióxido de cloro no estágio DC. In: *26º Congresso anual de celulose e papel da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel*. São Paulo, pp. 437-450.

APÊNDICE A – Resultados de operação do Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo (RAHLF)

Dias de operação	Vazão (L/dia)	TDH (horas)	DQO afluente (mg.L ⁻¹)	DQO efluente (mg.L ⁻¹)	DBO Ef. (mg.L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	pH af.	pH ef.	Alcalinidade Bicarbonato ef. (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Alcalinidade Total ef. (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Ácidos Voláteis ef. (mg HA.c.L ⁻¹)	Metano (mmol)
0			1170							1231,3	132,4	3,60
1	0,03	437,1					7,5	8,6		481,5		0,84
2	0,11	125,8										
9												1,67
13	1,83	7,3	1166	634		46						
14	0,93	14,3		550		53		8,4				
16	1,53	8,7	1283	452		61	7,5		1121,0	1167,3	65,2	2,63
17	1,09	12,2										
20												
21	1,14	11,7										1,42
22	0,97	13,7		429		63						1,37
23	1,25	10,7		416		64		8,4				4,01
28	0,96	13,9	1137	558		52	7,3		1434,7	1434,7		3,67
29			1066					8,5				3,49
30	0,88	15,1						8,3	1540,4	1540,4		
31	1,25	10,6	1090	394		66	7,2		1532,2	1585,7	75,3	3,85
34	1,00	13,3		412		65						3,70
35	0,88	15,1	1147	396		66						3,51
36	1,07	12,5		394		66						4,87
37	1,10	12,1										
38	0,87	15,3						8,4				4,02
41	1,12	11,9	1364	446		67	7,8	8,3	1479,9	1533,4	75,3	3,86
44	1,83	7,3	1445	819		43	8,2		1737,7	1737,7		
45	1,58	8,4		709		46	7,6					
48	1,08	12,3	1319	743		44						5,30
49	1,22	10,9						7,7				4,71
50	1,26	10,5	1228	657		50	7,3	8,4	1236,4	1339,1	144,6	
55	1,29	10,3		608		54			1164,5	1250,0	120,4	2,52
56			1285	712		50						3,71
58	1,80	7,4		915		36						
59	1,75	7,6	1424	874		39						

[illegible]

Dias de operação	Vazão (L/dia)	TDH (horas)	DQO afluente (mg.L ⁻¹)	DQO efluente (mg.L ⁻¹)	DBO Ef. (mg.L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	pH af.	pH ef.	Alcalinidade Bicarbonato ef. (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Alcalinidade Total ef. (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Ácidos Voláteis ef. (mg HAc.L ⁻¹)	Metano (mmol)
183	1,17	11,3			236			8,4				
184	1,11	12,0	1523	645		56	7,6		806,2	888,5	115,9	6,81
185	1,19	11,2										
188												3,63
190	1,18	11,2	1284		79							
191	0,92	14,5										2,72
195	1,62	8,2		966		41						
196	1,47	9,1	1627					7,9				3,43
197	1,45	9,2						7,8	741,7	741,7		2,48
198	1,46	9,1			193				624,8	700,4	106,4	4,98
204	1,35	9,9	1534	783		52	7,8					
205	1,14	11,6						7,6				5,35
206					155				769,5	837,6	95,9	
209												8,89
210												2,71
211							6,2	8,4				
213			1475	544	123	63			888,7	982,3	131,7	
217	0,93	14,4										
220	0,95	14,0					6,6					
231	0,90	14,9					6,4	8,3				
233	1,03	12,9	1325	653		51	6,8		785,0	908,5	173,9	10,41
238							7,5					
239	0,56	23,7	1369									
240	0,88	15,2					6,3					
244	0,70	19,1										
245	0,75	17,7						8,7				
246	0,76	17,5	1273	530		60				1108,9		4,99
248	0,98	13,7										
251	0,95	14,1										
252	0,80	16,6	1219	434	58	64						
253	0,96	13,9		456		62	6,6					
254	1,08	12,4										
259	1,52	8,8	1157		44							11,64
260	1,31	10,2		515	66	55						

Dias de operação	Vazão (L/dia)	TDH (horas)	DQO afluente (mg.L ⁻¹)	DQO efluente (mg.L ⁻¹)	DBO Ef. (mg.L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	pH af.	pH ef.	Alcalinidade Bicarbonato ef. (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Alcalinidade Total ef. (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	Ácidos Voláteis ef. (mg HAc.L ⁻¹)	Metano (mmol)
261	1,05	12,6										
265	0,97	13,7	1172	597		48	6,8					
269							7,3	8,7				

APÊNDICE B – Resultados dos ensaios de POA

Tabela B.1 - O₃ em pH 8

Tempo de aplicação	Dosagem de O ₃ (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	DBO (mg.L ⁻¹)	Varição de DBO (%)*	DBO/DQO	Aumento na biodegradabilidade (%)	Cor verdadeira (uCoPt)	Remoção de cor (%)
10	257	511	6	180	29	0,35	41	333	42
30	770	419	23	193	39	0,46	84	183	68
45	1155	380	30	150	8	0,39	58	183	68
60	1540	307	44	164	18	0,53	113	267	54
DQO _{inicial} =545mg/L, DBO _{5 inicial} =139 mg/L e DBO ₅ /DQO _{inicial} =0,25									

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Tabela B.2 - O₃ em pH 8 sem tratamento preliminar no RAHLF

Tempo de aplicação	Dosagem de O ₃ (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	DBO (mg.L ⁻¹)	Varição de DBO (%)*	DBO/DQO	Aumento na biodegradabilidade (%)	Cor verdadeira (uCoPt)	Remoção de cor (%)
10	257	1253	8	537	7	0,43	16	152	40
30	770	1243	9	445	-11	0,36	-3	147	42
45	1155	1196	12	469	-6	0,39	6	129	49
60	1540	1177	14	480	-4	0,41	10	149	41
DQO _{inicial} =1369mg/L, DBO _{5 inicial} =503 mg/L e DBO ₅ /DQO _{inicial} =0,37									

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Tabela B.3 - O₃ em pH 3

Tempo de aplicação	Dosagem de O ₃ (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	DBO (mg.L ⁻¹)	Varição de DBO (%)*	DBO/DQO	Aumento na biodegradabilidade (%)	Cor verdadeira (uCoPt)	Remoção de cor (%)
10	257	555	14	218	-0,3	0,39	15	200	41
30	770	459	29	193	-1,4	0,42	23	52	85
45	1155	381	41	192	-1,4	0,50	48	40	88
60	1540	316	51	169	-2,5	0,53	57	25	93
DQO _{inicial} =648mg/L, DBO _{5 inicial} =224 mg/L e DBO ₅ /DQO _{inicial} =0,34									

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Tabela B.4 - O₃ em pH 10

Tempo de aplicação	Dosagem de O ₃ (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	DBO (mg.L ⁻¹)	Varição de DBO (%)*	DBO/DQO	Aumento na biodegradabilidade (%)	Cor verdadeira (uCoPt)	Remoção de cor (%)
10	257	611	13	327	9	0,53	24	361	46
30	770	582	17	297	-1	0,51	19	286	57
45	1155	560	21	275	-9	0,49	14	223	66
60	1540	514	27	300	-0,3	0,58	36	133	80
DQO _{inicial} =706 mg/L, DBO _{5 inicial} =301 mg/L e DBO ₅ /DQO _{inicial} =0,43									

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Tabela B.5 - O₃/UV em pH 8

Tempo de aplicação	Dosagem de O ₃ (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	DBO (mg.L ⁻¹)	Varição de DBO (%)*	DBO/DQO	Aumento na biodegradabilidade (%)	Cor verdadeira (uCoPt)	Remoção de cor (%)
10	257	654	14	178	76	0,27	109	157	44
30	770	614	19	161	59	0,26	102	80	72
45	1155	580	24	196	94	0,34	160	66	76
60	1540	549	28	139	38	0,25	94	40	86
DQO _{inicial} =760 mg/L, DBO _{5 inicial} =101 mg/L e DBO ₅ /DQO _{inicial} =0,13									

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Tabela B.6 - O₃/UV em pH 3

Tempo de aplicação	Dosagem de O ₃ (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	DBO (mg.L ⁻¹)	Varição de DBO (%)*	DBO/DQO	Aumento na biodegradabilidade (%)	Cor verdadeira (uCoPt)	Remoção de cor (%)
10	257	665	32	219	-7	0,33	10	224	75
30	770	558	43	196	-17	0,35	17	58	94
45	1155	488	50	193	-18	0,39	32	40	95
60	1540	414	58	192	-19	0,46	54	15	98
DQO _{inicial} =980 mg/L, DBO _{5 inicial} =236 mg/L e DBO ₅ /DQO _{inicial} =0,24									

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Tabela B.8 - O₃/UV em pH 10

Tempo de aplicação	Dosagem de O ₃ (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	DBO (mg.L ⁻¹)	Varição de DBO (%)*	DBO/DQO	Aumento na biodegradabilidade (%)	Cor verdadeira (uCoPt)	Remoção de cor (%)
10	257	592	19	183	-23	0,31	-3	265	61
30	770	490	33	178	-25	0,36	13	116	83
45	1155	448	39	175	-26	0,39	22	96	86
60	1540	392	46	174	-27	0,44	39	86	87
DQO _{inicial} =732 mg/L, DBO _{5 inicial} =238 mg/L e DBO ₅ /DQO _{inicial} =0,32									

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Tabela B.9 - H₂O₂ (1g.L⁻¹) em pH 8

Tempo de aplicação	DQO (mg.L ⁻¹)	DQO catalase (mg.L ⁻¹)	DQO real (mg.L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	DBO (mg.L ⁻¹)	DBO catalase (mg.L ⁻¹)	DBO real (mg.L ⁻¹)	Varição de DBO (%)*	DBO/DQO	Aumento na biodegradabilidade (%)
10	1291	649	642	5	717	570	147	24	0,23	35
30	1288	649	639	6	659	570	89	-24	0,14	-18
45	1270	649	621	8	607	570	37	-69	0,06	-65
60	1355	649	707	4	757	570	187	58	0,26	55
DQO _{inicial} =678 mg/L, DBO _{5 inicial} =118 mg/L e DBO ₅ /DQO _{inicial} =0,17										

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Tabela B.10 - H₂O₂ (2g.L⁻¹) em pH 8

Tempo de aplicação	DQO (mg.L ⁻¹)	DQO catalase (mg.L ⁻¹)	DQO real (mg.L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	DBO (mg.L ⁻¹)	DBO catalase (mg.L ⁻¹)	DBO real (mg.L ⁻¹)	Varição de DBO (%)*	DBO/DQO	Aumento na biodegradabilidade (%)
10	1786	1243	543	20	1021	887	134	13	0,25	45
30	1870	1243	627	15	1096	887	209	77	0,33	96
45	1916	1243	673	8	1272	887	385	226	0,57	236
DQO _{inicial} =735 mg/L, DBO _{5 inicial} =118 mg/L e DBO ₅ /DQO _{inicial} =0,16										

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Tabela B.11 - O₃/H₂O₂ (2g.L⁻¹) em pH 8

Tempo de aplicação	Dosagem de O ₃ (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	DQO catalase (mg.L ⁻¹)	DQO real (mg.L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	DBO (mg.L ⁻¹)	DBO catalase (mg.L ⁻¹)	DBO real (mg.L ⁻¹)	Varição de DBO (%)*	DBO/DQO	Aumento na biodegradabilidade (%)
10	257	1025	405	620	-14	413	264	149	21	0,24	4
30	770	924	405	519	5	436	264	172	40	0,33	44
45	1155	918	405	513	6	433	264	169	37	0,33	43
60	1540	943	405	538	1	477	264	213	73	0,39	72
DQO _{inicial} =544 mg/L, DBO _{5 inicial} =123 mg/L e DBO ₅ /DQO _{inicial} =0,23											

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Tabela B.12 - UV em pH 8

Tempo de aplicação	DQO (mg.L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	DBO (mg.L ⁻¹)	Varição de DBO (%)*	DBO/DQO	Aumento na biodegradabilidade (%)	Cor verdadeira (uCoPt)	Remoção de cor (%)
10	652	4	283	140	0,43	149	580	-0,7
30	636	6	152	29	0,24	37	766	-33
45	649	4	137	16	0,21	21	846	-47
60	686	-1	351	197	0,51	194	770	-34
DQO _{inicial} =678 mg/L, DBO _{5 inicial} =118 mg/L e DBO ₅ /DQO _{inicial} =0,17								

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Tabela B.13 - UV/H₂O₂ (2g.L⁻¹) em pH 8

Tempo de aplicação	DQO (mg.L ⁻¹)	DQO catalase (mg.L ⁻¹)	DQO real (mg.L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	DBO (mg.L ⁻¹)	DBO catalase (mg.L ⁻¹)	DBO real (mg.L ⁻¹)	Varição de DBO (%)*	DBO/DQO	Aumento na biodegradabilidade (%)
10	1056	502	554	20	578	368	210	9	0,38	35
30	1005	502	503	27	630	368	262	36	0,52	86
45	938	502	436	37	430	368	62	-68	0,14	-49
60	949	502	447	35	461	368	93	-52	0,21	-26
DQO _{inicial} =690 mg/L, DBO _{5 inicial} =193 mg/L e DBO ₅ /DQO _{inicial} =0,28										

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.

Tabela B.14 - UV/O₃/H₂O₂ (2g.L⁻¹) em pH 8

Tempo de aplicação	Dosagem de O ₃ (mg.L ⁻¹)	DQO (mg.L ⁻¹)	DQO catalase (mg.L ⁻¹)	DQO real (mg.L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)	DBO (mg.L ⁻¹)	DBO catalase (mg.L ⁻¹)	DBO real (mg.L ⁻¹)	Varição de DBO (%)*	DBO/DQO	Aumento na biodegradabilidade (%)
10	257	1087	445	642	18	549	382	167	8	0,26	30
30	770	941	445	496	37	530	382	148	-4	0,30	49
45	1155	718	445	273	65	473	382	91	-41	0,33	66
60	1540	721	445	276	65	509	382	127	-18	0,46	130
DQO _{inicial} =783 mg/L, DBO _{5 inicial} =155 mg/L e DBO ₅ /DQO _{inicial} =0,20											

* Valores positivos da variação de DBO₅ significam um aumento no valor desse parâmetro, enquanto que valores negativos da variação significam uma diminuição.