

**DANIELLA SETTE ABRANTES SILVEIRA**

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA OZONIZAÇÃO COMBINADA COM  
O TRATAMENTO POR LODOS ATIVADOS DE EFLUENTES DE  
FÁBRICAS DE CELULOSE KRAFT BRANQUEADA**

Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Civil, para obtenção do  
título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2009**

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

**T**

**S587a  
2009**

**Silveira, Daniella Sette Abrantes, 1984-**

**Avaliação da eficiência da ozonização combinada com o  
tratamento por lodos ativados de efluentes de fábricas de  
celulose kraft branqueada / Daniella Sette Abrantes Silveira  
– Viçosa, MG, 2009.  
xi, 80f. : il (algumas col.) ; 29cm.**

**Inclui anexos.**

**Orientador: Ann Honor Mounteer.**

**Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.**

**Referências bibliográficas: f. 56-64**

**1. Águas residuais - Purificação - Processo de lodo  
ativado. 2. Indústria de celulose. 3. Resíduos industriais -  
Efeito do ozônio. 4. Resíduos industriais - Toxicidade.  
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.**

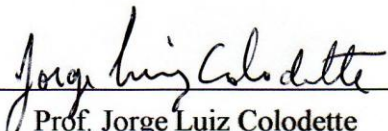
**CDD 22.ed. 628.25**

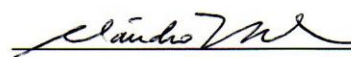
**DANIELLA SETTE ABRANTES SILVEIRA**

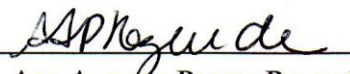
**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA OZONIZAÇÃO COMBINADA COM  
O TRATAMENTO POR LODOS ATIVADOS DE EFLUENTES DE  
FÁBRICAS DE CELULOSE KRAFT BRANQUEADA**

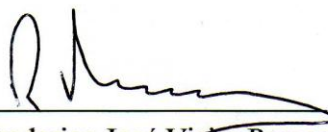
Dissertação apresentada à  
Universidade Federal de Viçosa,  
como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Civil, para obtenção do  
título de *Magister Scientiae*.


APROVADA: 18 de setembro de 2009.

  
Prof. Jorge Luiz Colodette  
(Coorientador)

  
Prof. Cláudio Mudado Silva  
(Coorientador)

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

  
Prof. Frederico José Vieira Passos

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

“Meu amigo, aproveite bem a vida,  
Pois ela passa ligeira demais;  
Não despreze a chance conseguida,  
Pois o dia que passou não volta mais!”

Sotero Silveira de Souza

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela proteção e força, permitindo-me vencer cada obstáculo e alcançar meus ideais.

Aos meus pais, Geraldinho e Lulu, pelo amor incondicional e pelo grande exemplo de vida.

Aos meus irmãos, Fabrício e Tiago, pelos conselhos e por estarem sempre presentes.

Ao Luís Henrique, pelo amor, compreensão e companheirismo.

Aos meus avós, tios e primos, pelo apoio e carinho.

Aos meus queridos amigos, por torcerem sempre por mim.

À professora Ann Honor Mounteer, pela incomparável orientação e pela grande amizade ao longo destes anos.

Aos professores Cláudio Mudado Silva e Jorge Luiz Colodette, pela coorientação.

Aos professores Frederico José Vieira Passos e Ana Augusta Passos Rezende, por aceitarem o convite para participação na banca de defesa.

Aos professores Rafael Bastos, José Carlos Bohnenberger e Mônica Azevedo, pelos ensinamentos e pela amizade.

Ao laboratório de Controle de Qualidade da Água, da Divisão de Água e Esgotos da UFV, pela estrutura e equipamentos cedidos para viabilizar a realização deste trabalho.

Aos estagiários Teynha e Rafael, pela amizade e fundamental colaboração na realização das análises laboratoriais.

A todos os estagiários e funcionários da ETA, pelo grande apoio e convivência diária.

Ao Laboratório de Celulose e Papel da UFV, por conceder as análises de COT e AOX e permitir a utilização do equipamento de ozonização.

À CENIBRA, pela concessão dos efluentes.

À Universidade Federal de Viçosa - UFV, pela oportunidade.

À FAPEMIG, pela bolsa de mestrado concedida.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## **BIOGRAFIA**

DANIELLA SETTE ABRANTES SILVEIRA, filha de Geraldo Elísio Silveira e Maria de Lourdes Sette Abrantes Silveira, nasceu em Raul Soares, Minas Gerais, no dia 21 de fevereiro de 1984.

Cursou a maior parte do ensino fundamental em Raul Soares (MG), na Escola Estadual Benedito Valadares (1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup> séries) e Escola Estadual Regina Pacis (5<sup>a</sup> e 6<sup>a</sup> séries), concluindo-o (7<sup>a</sup> e 8<sup>a</sup> séries) no Colégio Equipe de Rio Casca (MG), onde também cursou e concluiu o ensino médio em 2001.

Em maio de 2002 ingressou no curso de graduação em Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Viçosa (MG), concluindo o curso em março de 2007. Neste mesmo mês ingressou no curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, área de concentração Saneamento Ambiental, da Universidade Federal de Viçosa (MG), concluindo os requisitos necessários à obtenção do título de “Magister Scientiae” em setembro de 2009.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	viii
ABSTRACT .....	x
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO DE LITERATURA .....	2
2.1 - A indústria de celulose kraft branqueada .....	2
2.2 - Os efluentes da indústria de celulose .....	3
2.3 - Tratamento de efluentes por lodos ativados .....	5
2.3.1 – Conceito.....	5
2.3.2 – Parâmetros operacionais .....	7
2.4 - Uso da ozonização no tratamento de efluentes .....	8
2.5 - Ozonização combinada com tratamento biológico.....	10
2.6 - Efeito dos tratamentos em compostos de alta e baixa massa molar ....	13
2.7 - Ensaio ecotoxicológicos .....	16
2.7.1 – Aplicação .....	16
2.7.2 - Organismos-teste .....	18
3 - OBJETIVOS.....	20
3.1 - Objetivo geral .....	20
3.2 - Objetivos específicos .....	20
4 - MATERIAL E MÉTODOS .....	21
4.1 - Plano experimental .....	21
4.2 - Efluentes.....	22
4.3 - Caracterização físico-química dos efluentes .....	22
4.4 - Fracionamento dos efluentes .....	23
4.5 - Ensaio ecotoxicológicos .....	24
4.6 - Ozonização .....	25
4.7 - Tratamento biológico .....	27
4.8 – Análise estatística.....	29
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
5.1 – Caracterização dos efluentes.....	30
5.2 - Tratamentos com ozônio .....	31



5.2.1 - Efluente Primário .....	31
5.2.2 - Efluente Intermediário .....	34
5.2.3 - Efluente Secundário .....	39
5.3 - Tratamento biológico do efluente intermediário tratado com ozônio .	41
5.4 - Efeitos dos tratamentos na massa molar da matéria orgânica nos efluentes .....	44
5.4.1 – Caracterização das frações de alta e baixa massa molar dos efluentes antes dos tratamentos.....	44
5.4.2 – Caracterização das frações de alta e baixa massa molar dos efluentes após os tratamentos .....	47
5.5 - Toxicidade dos efluentes antes e após os tratamentos.....	52
5.5.1 – Toxicidade aguda .....	52
5.5.2 – Toxicidade Crônica .....	52
6 - CONCLUSÕES.....	55
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	56
ANEXO A - RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS .....	66
ANEXO B - DADOS EXPERIMENTAIS DOS TESTES DE TOXICIDADE ...	76

## RESUMO

SILVEIRA, Daniella Sette Abrantes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2009. **Avaliação da eficiência da ozonização combinada com o tratamento por lodos ativados de efluentes de fábricas de celulose kraft branqueada.** Orientadora: Ann Honor Mounteer. Coorientadores: Jorge Luiz Colodette e Cláudio Mudado Silva.

A indústria de celulose é uma grande consumidora de água e, conseqüentemente, responsável pela geração de volumes relativamente grandes de efluentes, que se não forem tratados adequadamente, podem causar sérios danos aos corpos aquáticos receptores, uma vez que são ricos em matéria orgânica e compostos recalcitrantes. O presente estudo teve como objetivo avaliar a eficiência do processo de ozonização como pré-, intermediário ou pós-tratamento ao tratamento biológico, visando principalmente à remoção da matéria orgânica de efluentes de celulose kraft branqueada. Foram coletados três tipos de efluentes (primário, intermediário e secundário) de uma fábrica brasileira de celulose kraft branqueada. Estes efluentes foram caracterizados e tratados com ozônio nas doses de  $50 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$  a  $1000 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ , à temperatura de  $35^\circ\text{C}$ , tendo como parâmetros de análise: pH, COT, lignina, DQO,  $\text{DBO}_5$ , cor, carboidratos e AOX. Foram testadas duas diferentes vazões de ozônio para o efluente primário,  $5 \text{ mgO}_3 \text{ min}^{-1}$  e  $50 \text{ mgO}_3 \text{ min}^{-1}$ , enquanto para os demais efluentes utilizou-se apenas a vazão de  $5 \text{ mgO}_3 \text{ min}^{-1}$ . A ozonização no efluente primário resultou em diminuição da biodegradabilidade, demonstrando não ser indicada para este efluente. A ozonização do efluente secundário foi muito eficiente na remoção de DQO, COT, cor e lignina. A aplicação de ozônio no efluente intermediário apresentou bons resultados, como aumento da biodegradabilidade do efluente e remoções de lignina e cor. O efluente intermediário, após a ozonização à  $50 \text{ mgO}_3/\text{L}$ , foi tratado biologicamente, atingindo maiores eficiências de remoção que o tratamento da fábrica, para quase todos os parâmetros analisados. O tratamento com ozônio reduziu os compostos de alta massa molar, transformando-os em compostos de baixa massa molar, que são mais facilmente degradados. A avaliação da toxicidade aguda revelou que os três tipos de efluentes coletados não apresentam toxicidade aguda para o microcrustáceo *Daphnia similis*, mesmo após

a ozonização e o tratamento biológico. Os efluentes primário e intermediário apresentaram toxicidade crônica na forma de inibição de crescimento à alga verde *Pseudokirchneriella subcapitata*, enquanto o efluente secundário estimulou o crescimento deste organismo-teste. O tratamento com ozônio diminuiu a toxicidade do efluente intermediário e também o efeito do estímulo causado pelo efluente secundário. O tratamento biológico também eliminou a toxicidade do efluente intermediário tratado com  $50 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ , chegando a causar um estímulo ao crescimento do organismo-teste.

## ABSTRACT

SILVEIRA, Daniella Sette Abrantes, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, september, 2009. **Evaluation of ozonation combined with activated sludge treatment of effluent from bleached kraft pulp mills.** Adviser: Ann Honor Mounteer. Co-advisers: Jorge Luiz Colodette and Cláudio Mudado Silva.

The pulp industry consumes large quantities of water and is consequently responsible for generating relatively large volumes of effluents, that if not adequately treated can cause serious harm to receiving waters since they are rich in organic matter and recalcitrant compounds. The objective of the present study was to evaluate the efficiency of ozone as pre, intermediary or post-secondary treatment, aimed at removing organic matter in bleached kraft pulp effluents. Three types of effluents were collected (primary, partially biologically treated, or intermediate and secondary) from a Brazilian bleached kraft pulp mill. These effluents were treated with ozone at doses of 50 to 1000 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> and temperature of 35°C. The effluents were characterized before and after treatments by quantifying: pH, TOC, lignin, COD, BOD<sub>5</sub>, color, carbohydrates and AOX. Two ozone flow rates, 5 and 50 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup>, were tested in treatment of the primary effluent, while the other effluents were treated at the lower flow rate only. Ozonation of primary effluent resulted in a decrease in biodegradability, and is thus not indicated for this effluent. Ozonation of secondary effluent was efficient in reducing effluent COD, TOC, color and lignin. Application of ozone to intermediate effluent resulted in an increase in biodegradability as well as reductions in lignin and color. Combined biological + O<sub>3</sub> (50 mgO<sub>3</sub>/L) + biological treatment reached higher removal efficiencies than obtained in the mill biological treatment system for all parameters evaluated except BOD and color, which presented equal efficiencies. Ozone treatment reduced the high molar mass fraction of organic matter, transforming it into low molecular mass compounds that can be more easily biodegraded. None of the three effluents, before or after ozonation, presented toxicity to the micro-crustacean *Daphnia similis*. Primary and intermediate effluents presented chronic toxicity in the form of growth inhibition to the green algae *Pseudokirchneriella subcapitata*, whereas secondary

effluent stimulated growth of this test organism. Ozone treatment reduced the chronic toxicity of the intermediate effluent as well as the stimulatory effect of the secondary effluent. Biological treatment eliminated the inhibitory effect and actually led to a stimulatory effect of the intermediate effluent treated with 50 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>.

## **1 - INTRODUÇÃO**

A indústria de celulose e papel representa um dos setores industriais mais expressivos do mundo, sendo o Brasil o quarto maior produtor mundial de celulose e o líder mundial na produção de celulose de eucalipto. Porém, a indústria de celulose e papel é uma grande consumidora de água e, conseqüentemente, responsável pela geração de volumes relativamente grandes de efluentes. Estes efluentes, se não forem tratados adequadamente, podem causar sérios danos aos corpos aquáticos receptores, uma vez que são ricos em matéria orgânica e compostos recalcitrantes ao tratamento secundário.

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

Embora a maioria dos compostos biodegradáveis em efluentes de fábrica de celulose e papel seja removida durante o tratamento biológico, estes efluentes ainda contêm quantidades consideráveis de compostos recalcitrantes, que não são removidos pelos processos de tratamento convencionais e podem se acumular no meio ambiente, e assim apresentar um risco aos organismos aquáticos.

Desta forma, a busca de novas ou mais eficientes tecnologias de tratamento de efluentes para degradar as moléculas refratárias complexas em moléculas mais simples é vital para combater a deterioração da qualidade da água.

Entre essas tecnologias destaca-se a ozonização, que pode ser aplicada no tratamento dos efluentes da indústria de celulose e papel, sozinha ou em combinação com o tratamento biológico, visando melhorar a qualidade final destes efluentes antes de seu lançamento nos corpos aquáticos.

O objetivo da pesquisa foi avaliar a eficiência do processo de ozonização combinado com o tratamento biológico por lodos ativados, visando, principalmente, à remoção da matéria orgânica de efluentes de uma fábrica de celulose kraft branqueada de eucalipto.

## **2 - REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1 - A indústria de celulose kraft branqueada**

A indústria de celulose e papel é um dos setores industriais mais importantes do mundo. Esta indústria é particularmente importante para a economia da América do Sul devido à abundância de recursos florestais, sendo o Brasil e o Chile os maiores produtores de celulose na região (MANSILLA *et al.*, 2001). No Brasil, usa-se preferencialmente madeira de *Eucalyptus spp*, e o principal processo empregado na maioria das fábricas de celulose e papel é o processo kraft, que tem como principal objetivo a remoção da lignina e dos extrativos da madeira e a produção da celulose branqueada, a qual será posteriormente utilizada na fabricação de papel.

O Brasil é o quarto maior produtor de celulose no mundo e o maior produtor mundial de celulose de eucalipto (BRACELPA, 2008). A produção anual é de quase 12 milhões de toneladas, das quais a maior parte (aproximadamente 9,5 milhões) é de pasta celulósica branqueada de eucalipto.

A primeira etapa da produção de celulose é a polpação, onde ocorre a deslignificação da madeira. A coloração marrom da polpa, mesmo após esta etapa, é motivada pela presença, ainda que reduzida, da lignina. Em seguida, tem-se a etapa de branqueamento, onde são adicionadas substâncias oxidantes com a finalidade de retirar o restante da lignina e branquear a polpa gerada na polpação.

Segundo dados de uma pesquisa realizada pela Fundação Getúlio Vargas, o consumo específico de água na produção de celulose, no Brasil, caiu de uma média de 41,3 m<sup>3</sup>/t no ano 2000 para 36,8 m<sup>3</sup>/t em 2006, o que representa uma redução anual de 1,91%. Isto se deve ao fato de as indústrias estarem empenhadas em aumentar sua ecoeficiência, isto é, produzir mais e melhor consumindo menos recursos naturais (FALEIROS, 2008). Todavia, apesar da grande redução, a indústria de celulose e papel ainda é uma das principais consumidoras de água, o que resulta em grandes volumes de efluentes a serem tratados antes do lançamento nos corpos aquáticos receptores.

## 2.2 - Os efluentes da indústria de celulose

As indústrias de celulose kraft branqueada produzem volumes relativamente grandes de efluentes, cujas características dependem da matéria prima, do tipo de processo, da tecnologia de processo aplicada, do consumo de água em cada etapa do processo e das práticas de gerenciamento e recirculação interna do efluente (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004). Independente do processo de fabricação utilizado, os efluentes da indústria de celulose são misturas complexas, consistindo de inúmeros compostos químicos, derivados de materiais extraídos da madeira (lignina, carboidratos e extrativos) durante a produção da polpa (PIRES e BUZZINI, 1999).

As fábricas de celulose geram uma faixa de 25 a 80 m<sup>3</sup> de efluente por tonelada de celulose produzida (XAVIER *et al.*, 2006). Em geral, estas fábricas utilizam os processos convencionais de tratamento de efluentes, que consistem em um tratamento preliminar, onde são removidos os sólidos grosseiros, um tratamento primário, responsável pela remoção dos sólidos em suspensão através de decantadores, e o tratamento secundário, geralmente um tratamento biológico aeróbio, em sistemas de lagoas aeradas ou lodos ativados. Caso o efluente não atinja os padrões de lançamento pode-se acrescentar um tratamento terciário (físico-químico) o qual ainda é pouco empregado para esta tipologia industrial.

Efluentes da indústria de celulose e papel estão dentre os mais significantes efluentes industriais considerados como sérios riscos ambientais por causa da multiplicidade de impurezas e complexidade de suas estruturas químicas (ASSALIN *et al.*, 2004). Estes efluentes contêm vários compostos tóxicos e podem causar impactos ambientais danosos em lançamento direto aos corpos receptores. Os principais poluentes presentes nestes efluentes são quantificáveis pela medição de sólidos suspensos, demanda química de oxigênio (DQO), toxicidade, cor, haletos orgânicos adsorvíveis (AOX) e alta concentração de nutrientes que causam eutrofização em água receptora (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004).

Entre os diferentes efluentes gerados pela indústria de celulose e papel, os efluentes da planta de branqueamento são considerados de maior carga poluidora



(FREIRE *et al.*, 2000). Durante o branqueamento, quando o dióxido de cloro é usado para branquear a celulose, são liberados para os efluentes do processo compostos clorados e não clorados da lignina e extrativos da madeira. Tipicamente, estes efluentes são coloridos (reduzem a produtividade da comunidade aquática pela interferência com a fotossíntese), e contêm compostos recalcitrantes, capazes de bioacumular e biomagnificar ao longo das cadeias alimentares até níveis tóxicos, afetando significativamente a biologia de ecossistemas aquáticos (BAJPAI, 2001; SEVIMLI e SARIKAYA, 2002).

A cor escura do efluente é principalmente atribuída aos compostos complexos derivados de polimerização entre produtos degradados de lignina (e taninos) durante as operações de polpação e branqueamento (KREETACHAT *et al.*, 2007). A lignina e seus derivados são difíceis de degradar naturalmente por causa das fortes ligações dentro de sua estrutura molecular (MOHAN e KARTHIKEYAN, 1997; DEL RÍO *et al.*, 2002). Devido a este fato, embora os processos de tratamento biológico convencionais sejam efetivos na diminuição de matéria orgânica, eles têm pouco efeito na descoloração dos efluentes. Yeber *et al.* (1999) relataram que os efluentes de fábrica de celulose têm baixa biodegradabilidade, medida pela relação DBO/DQO (em média 0,4), o que indica que alguns compostos presentes nestes efluentes, como a lignina e seus derivados, são degradados muito lentamente nos processos de tratamento convencionais (KREETACHAT *et al.*, 2007).

Alguns compostos orgânicos são recalcitrantes devido à sua estrutura, que os torna resistentes à degradação biológica, ou por limitações metabólicas dos microrganismos ou por limitações devidas ao ambiente no qual os microrganismos crescem (KONDURU *et al.*, 2001). Os compostos recalcitrantes ou refratários não são degradados pelos microrganismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento, nos tempos usuais de detenção hidráulica aplicados, sendo lançados nos corpos receptores.

O desenvolvimento tecnológico dos métodos de lavagem e branqueamento da celulose e a racionalização do uso da água, aliado a um maior tempo de cozimento diminuiram substancialmente o potencial poluidor dos efluentes das

indústrias de celulose. Em paralelo à adoção de modernas seqüências de branqueamento, sem uso de cloro molecular como agente oxidante, a carga de AOX decresceu em torno de 48-65% e a formação de compostos clorados caiu consideravelmente (KOSTAMO *et al.* 2004). Com essas mudanças nos processos de branqueamento, as pesquisas com efluentes da indústria de celulose expandiram no sentido de incluir nos estudos, além dos compostos clorados, os extrativos da madeira, tais como os esteróis. Estes extrativos formam espumas e são considerados impurezas para os produtos e equipamentos da indústria (KOSTAMO e KUKKONEN, 2003), além de fazerem parte dos compostos recalcitrantes presentes nos efluentes de celulose. Os extrativos estão presentes nestes efluentes em concentrações as quais acarretam efeitos tóxicos, e, incluem-se no grupo dos estrogênios ambientais, que pertencem ao grupo dos compostos disruptores endócrinos. Em particular, esteróis da madeira têm provocado distúrbios hormonais em muitos organismos aquáticos, que resultam em efeitos no crescimento, na reprodução e no desenvolvimento em peixes (KOSTAMO *et al.* 2004). A atividade estrogênica detectada em efluentes tratados da indústria de celulose é atribuída à presença, principalmente, de fitosteróis lipofílicos (KOSTAMO *et al.*, 2004; HEWITT *et al.*, 2006), sendo os mais importantes nos efluentes de celulose de eucalipto o  $\beta$ -sitosterol, campesterol e estigmasterol (NIEMINEN, 2002).

Considerando que alguns dos contaminantes na indústria de celulose e papel não são biodegradáveis, os processos de tratamento biológico convencionais não são suficientes para prevenir a liberação de compostos potencialmente nocivos ao ambiente aquático. Desta forma, para alcançar os limites de lançamento cada vez mais restritivos, a indústria de celulose e papel precisa desenvolver alternativas técnica e economicamente viáveis de tratamento avançado dos seus efluentes.

## **2.3 - Tratamento de efluentes por lodos ativados**

### **2.3.1 – Conceito**

É um processo de tratamento biológico aeróbio de crescimento disperso, no qual microrganismos crescem e removem matéria orgânica solúvel. É um

processo flexível e confiável, capaz de produzir um efluente de alta qualidade (GRADY JR. *et al.*, 1999).

A matéria orgânica biodegradável no efluente é removida, pelo processo de lodos ativados, via metabolismo microbológico em presença de oxigênio no tanque de aeração, seguida de uma fase de separação de microrganismos no decantador secundário.

O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado para o tratamento de despejos domésticos e industriais, principalmente em situações que exigem alta qualidade dos efluentes tratados, mas onde há pouca disponibilidade de área (VON SPERLING, 1997). No entanto, são sistemas com uma maior mecanização e maior gasto de energia do que outras tecnologias de tratamento biológico.

No sistema de lodos ativados, o afluente ao tanque de aeração é inoculado com lodo contendo uma cultura mista de microrganismos, principalmente bactérias, protozoários, rotíferos e fungos, capazes de metabolizar os contaminantes orgânicos em condições aeróbias. A aeração da mistura lodo/efluente é realizada através de difusores de ar, posicionados no fundo do reator, ou por aeradores mecânicos de superfície. O princípio básico do sistema de lodos ativados consiste na recirculação da biomassa para manter uma elevada concentração de microrganismos ativos no reator aerado, e assim acelerar a remoção dos substratos orgânicos dos efluentes (VON SPERLING, 1997).

A variante básica do sistema de lodos ativados é constituída de um reator ou tanque de aeração, e de um tanque de decantação (decantador secundário) integrado a um sistema de recirculação de lodo.

No reator acontece a remoção da matéria orgânica carbonácea, podendo haver também a remoção da matéria nitrogenada. O metabolismo dos substratos orgânicos leva ao desenvolvimento dos microrganismos, que se aglutinam, formando uma unidade estrutural denominada floco, posteriormente separado do efluente tratado na etapa de sedimentação.

Uma boa separação nessa etapa depende das características dos flocos formados. O floco é uma estrutura heterogênea, composta por microrganismos e material orgânico diverso. Além das bactérias e dos protozoários, fungos,

rotíferos, nematóides e, mais raramente, larvas de insetos também são encontrados aglomerados nos flocos (VON SPERLING, 1997).

### **2.3.2 – Parâmetros operacionais**

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

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

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

O tempo de detenção hidráulica é definido como o tempo médio de permanência de um líquido no tanque de aeração. Em um sistema contínuo o valor do TDH é determinado quando se divide o volume do reator pela vazão afluente.

A relação alimento/microrganismo (A/M) também é amplamente utilizada pelos projetistas e operadores de estações de tratamento, uma vez que a quantidade de alimento ou substrato disponível por unidade de massa dos microrganismos está relacionada com a eficiência do sistema. A relação pode ser expressa em termos de kg de DBO fornecido por dia por kg de SSV. No

tratamento de esgotos domésticos, os valores típicos para a relação A/M variam de 0,3 a 0,8 kg DBO<sub>5</sub>/kg SSV.d para o sistema de lodos ativados convencional (VON SPERLING, 1997).

## 2.4 - Uso da ozonização no tratamento de efluentes

O ozônio é um agente oxidante muito poderoso, que é capaz de reagir com numerosas classes de compostos orgânicos e inorgânicos, devido, principalmente, ao seu elevado potencial de oxidação ( $E^0 = 2,07 \text{ V}$ ), superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e o próprio cloro (KUNZ *et al.*, 1999). Entre os agentes oxidantes mais comuns, ele é somente ultrapassado em poder oxidante pelo flúor e pelos radicais hidroxila. Em determinadas condições, como alto pH, o ozônio leva à formação de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), cujo potencial de oxidação é ainda mais elevado ( $E^0 = 2,80 \text{ V}$ ), podendo ser mais efetivo no tratamento de certos compostos recalcitrantes (MASTEN e DAVIES, 1994). Assim, a ozonização de compostos dissolvidos em água pode constituir um processo oxidativo avançado (POA) por si só, uma vez que os radicais hidroxila são gerados da decomposição do ozônio (STAEHELIN e HOIGNÉ, 1985). Todos os POAs são baseados na formação de radicais hidroxila, agentes oxidantes fortes que podem quebrar estruturas orgânicas complexas em compostos mais simples (MARCO *et al.*, 1997).

O uso de ozônio para remoção de poluição foi amplamente investigado e é atualmente aplicado em casos onde os tratamentos convencionais são ineficientes ou insuficientes. O poder desinfetante do ozônio é conhecido desde o início do século vinte, porém foi durante as últimas décadas que este agente químico adquiriu notoriedade em tratamento de água residuária.

O uso do ozônio no tratamento de efluentes visa principalmente à oxidação e dissociação de compostos orgânicos não biodegradáveis. Porém, por ser altamente reativo e instável, não pode ser transportado ou armazenado, exigindo que seja produzido no local de aplicação, ou seja, torna-se necessária sua geração *in situ* (ROBINSON *et al.*, 2001).

Os recentes avanços nos sistemas de geração de ozônio têm diminuído a energia requerida para sua produção, resultando em uma considerável redução nos

custos envolvidos para sua aplicação, o que torna a utilização deste processo bastante atrativa (FREIRE *et al.*, 2001). Bassani (2003), citado por LAGE FILHO (2008), estimou os custos com energia referentes a sistemas de ozonização de efluentes domésticos, considerando a necessidade de 9,7 kWh por kg de O<sub>3</sub> gerado.

A ozonização tem sido estudada para o tratamento de efluentes de celulose e papel (efluentes de branqueamento, totais primários e secundários), de indústrias têxteis e de produção farmacêutica, entre outras. O primeiro estudo da ozonização de efluentes de celulose e papel foi realizado na década de 1970 (BAUMAN, 1974; MELNYK *et al.*, 1977).

A ozonização do efluente de celulose branqueada é uma tecnologia bastante eficiente na remoção de cor, fenóis totais e outros compostos recalcitrantes, além da toxicidade (ALMEIDA *et al.*, 2004). É indiscutível que ocorre alguma alteração na estrutura química dos compostos, uma vez que o aumento de biodegradabilidade é observado. Além disso, o ozônio é capaz de converter compostos de alto peso molecular em ácidos orgânicos de baixa massa molar (FREIRE *et al.*, 2000).

O ozônio foi primeiro aplicado em tratamento terciário de efluentes de fábrica de celulose para melhorar a qualidade do efluente final (HOSTACHY *et al.*, 1997; ZHOU e SMITH, 1997), mas seu uso em pré-tratamento para aumentar a biodegradabilidade do efluente e melhorar a eficiência do tratamento biológico tem sido investigado mais recentemente (MANSILLA *et al.*, 1997; YEBER *et al.*, 1999; BIJAN e MOHSENI, 2004; MOUNTEER e MOKFIENSKI, 2005; MORAIS *et al.*, 2008). No pré-tratamento, o objetivo da ozonização é apenas degradar parcialmente a matéria orgânica recalcitrante.

Vários estudos focaram na aplicação da ozonização para melhoria da qualidade do efluente por tratamento antes e depois do processo de tratamento biológico convencional, dependendo dos propósitos da aplicação (CHEN e HORAN, 1998; FONTANIER *et al.*, 2005). Pokhrel e Viraraghavan (2004) revisaram vários estudos que indicaram que a ozonização foi altamente eficiente para descoloração (95-97%) e remoção de carbono orgânico total (12%) de

efluentes de fábricas de celulose e papel quando foram usadas doses de ozônio variando de 100 a 300 mg/L. As vantagens da aplicação de ozônio no pré-tratamento relacionam-se à melhoria da biodegradabilidade do efluente antes do tratamento biológico, resultando em melhoria da eficiência do tratamento (ARSLAN e BALCIOGLU, 2001; ALATON e BALCIOGLU, 2002). Para a aplicação após o tratamento biológico, além da biodegradabilidade dos efluentes ser melhorada, o reúso dos efluentes tratados também é possível (KREETACHAT *et al.*, 2007).

O tratamento com ozônio pode ser usado para uma oxidação parcial da DQO remanescente no efluente tratado biologicamente. Além de eliminar DQO e AOX, a ozonização melhora a degradabilidade biológica, aumentando, desta forma, a DBO<sub>5</sub>. Por esta razão, o efluente precisa ser submetido a tratamento biológico adicional à jusante do reator de ozônio (MÖBIUS e CORDES-TOLLE, 1997).

## **2.5 - Ozonização combinada com tratamento biológico**

Embora seja a forma mais econômica de remover a carga orgânica de efluentes, o tratamento biológico não é capaz de remover compostos biorecalcitrantes. A recalcitrância de um composto, natural ou sintético, depende de uma série de fatores, como concentração, estrutura química, incluindo os tipos de ligações e grupos funcionais e graus de condensação e halogenação. O pH ou a presença de compostos inibitórios podem também afetar a degradação biológica. Os custos associados com a oxidação química sozinha podem ser proibitivos para o tratamento de efluente (GOGATE e PANDIT, 2004b). Desta forma, uma combinação da ozonização com um processo biológico pode ser uma maneira interessante e menos onerosa para a degradação de compostos orgânicos recalcitrantes em águas residuárias (MARCO *et al.*, 1997; BIJAN e MOHSENI, 2005).

A maioria das tecnologias de oxidação não degrada completamente compostos complexos nos efluentes. Conseqüentemente, a oxidação pode ser usada para degradar o resíduo complexo até certo nível, após o qual processos biológicos podem ser usados para completar a degradação dos produtos formados

na primeira etapa (RACHWAL *et al.*, 1992; BELTRAN *et al.* 1999a,b; ENGWALL *et al.*, 1999; KITIS *et al.*, 1999; MASTIN *et al.*, 2001). Deve-se notar que a eficácia dos processos biológicos convencionais também depende do nível de degradação alcançado na etapa de oxidação química (GOGATE e PANDIT, 2004a).

Sistemas de tratamento de efluentes de fábrica de celulose bem operados podem alcançar reduções médias de 90 a 95% para DBO, mas somente 40 a 70% para DQO (YOUSEFIAN e REEVE, 2000). Os tratamentos biológicos convencionais são pouco eficientes na remoção de cor e, em muitos casos, o efluente tratado pode apresentar uma coloração mais acentuada (GARG e MODI, 1999). A eficiência de remoção de AOX no tratamento biológico aeróbio de efluentes de celulose varia de 10 a 60%. Há evidências que uma parte da remoção de AOX resulta apenas da adsorção à biomassa presente, e não da mineralização dos compostos organoclorados (HALL e RANDLE, 1992).

Os tratamentos químicos oxidativos podem ser utilizados para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo de tratamento dos processos biológicos convencionais. No caso do efluente da indústria de celulose e papel, o ozônio é capaz de remover significativa fração da cor deste efluente, em tempo reduzido de tratamento, no entanto, a remoção da DQO não é satisfatória. Por outro lado, o tratamento biológico, como o sistema de lodos ativados, apresenta elevada capacidade de remoção de DQO e DBO, mas baixa eficiência para descoloração e remoção de compostos refratários. Desta forma, a combinação destes processos é uma das alternativas mais viáveis para a redução do impacto ambiental deste e de outros efluentes (ALMEIDA *et al.*, 2004).

A alta eficiência do ozônio como um pós-tratamento para remoção de cor é bem conhecida (ZHOU e SMITH, 1997), mas estudos recentes mostraram que o pré-tratamento com ozônio pode ser mais eficiente que o pós-tratamento para remoção de DQO (MOUNTEER e MOKFIENSKI, 2005; RUAS *et al.*, 2007), e então o ponto de aplicação de ozônio dependerá da melhoria de qualidade de efluente desejada.



A pós-ozonização pode alterar a estrutura química de um composto bioresistente com o aumento concomitante de sua biodegradabilidade (DI IACONI *et al.*, 2003). Após a ozonização, o efluente poderia ser retornado ao tratamento biológico. A primeira etapa biológica reduz a concentração de compostos que podem competir pelo oxidante químico, assim aumentando a eficiência de remoção global e diminuindo os custos de tratamento (SCOTT e OLLIS, 1995). Com a pós-ozonização, parte da matéria orgânica recalcitrante é normalmente convertida em uma forma mais biodegradável. A DBO já eliminada biologicamente, por conseguinte, aumenta novamente além do limite tolerável de forma que o efluente tratado não pode ser lançado. Porém, se este tratamento for combinado com o pós-tratamento biológico, no qual os compostos degradáveis recentemente formados são efetivamente removidos, o processo global é altamente benéfico ao meio ambiente. Um constituinte de água residuária altamente ou completamente resistente ao tratamento biológico convencional pode ser totalmente mineralizado usando um sistema químico-biológico combinado (ALVARES *et al.*, 2001). Além disso, há várias opções para incluir um tratamento químico-oxidativo em um processo biológico multi-estágio (MÖBIUS e CORDES-TOLLE, 1997).

Nishijima *et al.* (2003) estudaram uma variação do processo combinado, o chamado tratamento multi-estágio ozônio-biológico, o qual consiste numa ozonização prévia, seguida pelo tratamento biológico, sendo esta seqüência repetida mais uma vez. Maior eficiência de remoção de carbono orgânico dissolvido foi obtida quando comparado ao processo de uma única etapa, para um mesmo tempo de ozonização. Isto se deve ao fato de que os compostos refratários foram transformados em outros, passíveis de biodegradação, sendo eliminados pelo processo biológico, o que implica na redução de compostos que consumiriam ozônio na próxima etapa de ozonização (NISHIJIMA *et al.*, 2003).

Mokfienski (2004) estudou a ozonização como pré- e pós-tratamento de filtrados de branqueamento ECF de fábricas de celulose kraft. O tratamento combinado apresentou maiores reduções percentuais em todos os parâmetros analisados quando comparado ao tratamento biológico simples. O pré-tratamento com O<sub>3</sub> resultou em remoções de DQO, DBO, AOX, lignina e cor, porém, não

aumentou a biodegradabilidade do efluente. O pós-tratamento com O<sub>3</sub> reduziu quase todos os parâmetros, porém não reduziu a DQO. A maior redução obtida foi para cor, conforme esperado, enquanto os carboidratos apresentaram-se recalcitrantes ao pós-tratamento com ozônio.

Ruas (2005) avaliou a ozonização como pré- e pós-tratamento de efluentes setoriais de alta carga e de filtrados da planta de branqueamento de uma fábrica de celulose kraft. O tratamento químico/biológico combinado mostrou potencial para aumentar a remoção de matéria orgânica recalcitrante, resultando, na maioria das situações estudadas, em um bom aumento da biodegradabilidade dos efluentes, porém, a variabilidade dos resultados, segundo o autor, indica a necessidade de otimizar as condições do tratamento para cada efluente. Neste trabalho, também foram realizados testes a fim de se avaliar a influência do pH dos efluentes no processo de ozonização, verificando-se que não houve um aumento expressivo na eficiência de remoção da matéria orgânica devido à elevação de pH, não justificando, desta forma, o custo associado ao aumento do pH e seu reajuste a pH 7, para o tratamento biológico posterior.

De acordo com estudos realizados por Moraes (2006) e Silveira (2006), o pH e a temperatura não apresentaram influência na DQO, na DBO<sub>5</sub> e na biodegradabilidade do efluente no processo de ozonização, sendo sugerido que se trabalhe com os efluentes em suas condições originais, sem necessidade de correção de temperatura e pH. Estes autores avaliaram a aplicação do pré-tratamento com ozônio seguido de tratamento biológico em filtrados de branqueamento de uma fábrica de celulose kraft, conseguindo-se um aumento na remoção de DQO, COT, AOX e lignina. Moraes (2006) avaliou, ainda, a eficiência do pós-tratamento com ozônio, que foi eficiente para remoção de cor e lignina, mas apresentou potencial limitado na remoção de DQO e COT.

## **2.6 - Efeito dos tratamentos em compostos de alta e baixa massa molar**

O tamanho molecular dos constituintes do efluente afeta sua tratabilidade biológica porque os compostos precisam ser assimilados em células bacterianas. O transporte passivo de compostos hidrofílicos através de membranas celulares é considerado restrito a compostos com uma massa molar menor que 500 g.mol<sup>-1</sup>

(SONNENBERG e WIMER, 1995). Já foi relatado que DQO, cor, AOX e COT de frações de alta massa molar resistem ao tratamento biológico e representam a principal fonte de emissões de efluente de fábrica de celulose (ARCHIBALD e ROY-ARCAND, 1995; KONDURU *et al.*, 2001; MOUNTEER *et al.*, 2002).

A maioria dos organoclorados formados no processo de branqueamento é encontrada na fração do efluente de alta massa molar e são essas substâncias as grandes responsáveis pela cor do efluente. Efluentes do processo de branqueamento também contêm uma grande variedade de organoclorados de baixa massa molar (tipicamente não cromóforos), alguns dos quais têm sido individualmente relacionados com a toxicidade do efluente, entretanto o destino final destes compostos no meio ambiente é pouco conhecido (SPRINGER, 1993).

O tratamento dos efluentes do branqueamento usando lagoas, lodos ativados ou sistemas anaeróbios removem uma grande parte da DBO<sub>5</sub> e AOX relacionados aos compostos de baixa massa molar, mas não são efetivos na remoção de compostos de alta massa molar (ARCHIBALD e ROY-ARCAND, 1995). De 30 a 40% dos compostos organoclorados em efluentes do branqueamento de polpas kraft são removidos através do processo de lodos ativados, mas a maior parte da DQO, cor, AOX e COT devidos a compostos de alta massa molar permanece inalterada (MOUNTEER *et al.*, 2002; BIJAN e MOHSENI, 2004).

A fração recalcitrante dos efluentes de branqueamento é caracterizada por compostos de alta massa molar, que não são metabolizados devido ao seu tamanho. Os compostos de alta massa molar são ainda os principais responsáveis pela cor e pelo AOX do efluente (ARCHIBALD e ROY-ARCAND, 1995; KONDURU *et al.*, 2001; BIJAN e MOHSENI, 2004). A fração de massa molar entre 500 e 3000 g mol<sup>-1</sup> é a principal responsável pela DBO, DQO, AOX e cor. Já os compostos de baixa massa molar são os responsáveis pela toxicidade aguda do efluente (ARCHIBALD e ROY-ARCAND, 1995; MOUNTEER *et al.*, 2002).

Em particular, o tratamento biológico não remove a porção biorefratária dos efluentes da indústria de celulose, que consiste principalmente em compostos de lignina oxidados de alto peso molecular derivados de operações de

branqueamento (ERIKSSON e KOLAR, 1985; DAHLMAN *et al.*, 1995). Dadas as limitações do atual tratamento biológico de efluente, há um crescente interesse em desenvolver uma abordagem de tratamento mais efetiva para reduzir os impactos dos efluentes de fábrica de celulose no meio ambiente. Tal estratégia de tratamento deveria ser capaz de eliminar a matéria orgânica recalcitrante clorada de alto peso molecular como também um pouco das de baixo peso molecular (JOKELA *et al.*, 1993; BAJPAI, 2001) que são produzidas na planta de branqueamento, especialmente na etapa alcalina, e que contribui para a não biodegradabilidade do efluente final da fábrica de celulose (DAHLMAN *et al.*, 1995).

Foi recentemente mostrado que a ozonização pode conduzir, concomitantemente, a aumento na fração de baixo peso molecular e redução na fração de alto peso molecular da matéria orgânica em efluentes de branqueamento ECF de eucalipto (MOUNTEER e MOKFIENSKI, 2005). Foi mostrado também que a matéria de baixo peso molecular em efluente de branqueamento ECF de eucalipto é mais prontamente removida durante o tratamento biológico (MOUNTEER *et al.*, 2002; SOUZA *et al.*, 2003), e a degradação parcial de matéria orgânica pelo ozônio conduz a um aumento da eficiência do tratamento biológico, e melhora a qualidade global do efluente (RUAS *et al.*, 2007).

Resultados obtidos por MORAIS *et al.* (2008) confirmam a maior recalcitrância da matéria orgânica de alta massa molar ao tratamento biológico e indicam que o caminho para a maior eficiência de tratamento consiste na conversão de matéria orgânica de alta massa molar em matéria de baixa massa molar. Desta forma, estes autores sugerem que um tratamento de ozônio intermediário, após um tratamento biológico inicial, para remover rapidamente a matéria biodegradável pode ser a melhor estratégia para o tratamento combinado de efluentes de branqueamento de celulose kraft de eucalipto.

Um estudo realizado por Bijan e Mohseni (2004) indicou que o ozônio foi mais efetivo nos compostos de alto peso molecular do que nos componentes de baixo peso molecular, sob todas as condições experimentais analisadas. Isto era previsível, uma vez que o ozônio provavelmente reage mais com compostos

orgânicos de alto peso molecular, que constituem a porção dominante (mais que 70%) do efluente e têm ligações duplas em sua estrutura química (DAHLMAN *et al.*, 1995). A reação seletiva do ozônio com compostos causadores de cor de alto peso molecular resulta na quebra de ligações e conversão da estrutura complexa de compostos orgânicos de alto peso molecular em moléculas menores e mais biodegradáveis. Já para a fração de baixo peso molecular, parece que estes compostos estão, provavelmente, no seu último estado de biodegradabilidade e a ozonização não consegue aumentar sua biotratabilidade ainda mais. Também, é postulado que os componentes de baixo peso molecular gerados como resultado da clivagem de compostos de alto peso molecular têm as mesmas características de biodegradabilidade que os compostos de baixo peso molecular iniciais (BIJAN e MOHSENI, 2004).

## **2.7 - Ensaios ecotoxicológicos**

### **2.7.1 – Aplicação**

Os ensaios ecotoxicológicos consistem em uma forma de biomonitoramento ativo, pois neles são utilizados organismos-teste cultivados em laboratório, que fornecem indicações sobre as condições de um ecossistema frente a um impacto ambiental. Sua utilização fundamenta-se na exposição dos organismos-teste a diferentes concentrações de uma substância, durante certo período de tempo.

Os testes de toxicidade devem ser considerados como uma análise indispensável no controle da poluição hídrica, pois detectam os efeitos dos poluentes sobre a biota, enquanto as análises químicas apenas identificam e quantificam as substâncias presentes nas amostras ambientais (HOFFMAN, 1995; ZAGATTO, 1999, citado por FRACÁCIO, 2006).

Testes de toxicidade são de extrema importância na avaliação do grau de toxicidade de amostras ambientais, efluentes industriais e domésticos e na análise de risco de substâncias químicas. Análises ecotoxicológicas vêm sendo cada vez mais empregadas no monitoramento de efluentes industriais com o intuito de minimizar o impacto ambiental, avaliar a eficiência de estações de tratamento,

bem como requisito para a obtenção e manutenção de licenças junto aos órgãos ambientais de alguns estados.

A toxicidade associada aos efluentes industriais pode estar intimamente relacionada com a presença de compostos recalcitrantes (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1997). Compostos recalcitrantes ou refratários não são degradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento, nos usuais tempos de detenção hidráulica aplicados sendo, então, lançados nos corpos aquáticos receptores. Devido ao efeito de acumulação, podem atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte. Além disso, os efeitos cancerígenos e mutagênicos podem ser observados, eventualmente, em humanos, como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (PIEIDADE *et al.*, 2003; ALMEIDA *et al.*, 2004).

Existem os testes de toxicidade aguda, definidos como uma forma de avaliar os efeitos sofridos pelos organismos após um curto período de exposição, e os testes de toxicidade crônica, que se caracterizam pela longa duração e proporcionam a avaliação dos efeitos não letais do agente como alterações no crescimento, na reprodução e de efeitos subletais, os quais incluem mudança no comportamento (dificuldade de movimentação; aumento na frequência de abertura do opérculo), alterações fisiológicas, bioquímicas e histológicas. Há também os testes de toxicidade crônica parcial, que utilizam uma parte do ciclo de vida dos organismos, de preferência a mais sensível, sendo feitas as mesmas avaliações (ADAMS, 1995; BURTON e MACPHERSON, 1995, citado por FRACÁCIO, 2006).

Muitos estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a permitir a remoção de substâncias contaminantes. Nesse contexto, e com o propósito de acompanhar o desenvolvimento tecnológico e de adequar-se às exigências internacionais, a utilização de bioensaios de toxicidade em complementação às análises químicas constitui uma eficiente alternativa para o controle da poluição das águas por compostos químicos tóxicos.

### 2.7.2 - Organismos-teste

Os testes de toxicidade crônica e aguda são realizados com o emprego de organismos, os quais sejam habitantes dos ecossistemas aquáticos, de forma que seja avaliado o efeito de um determinado poluente sobre a comunidade aquática. Estes organismos são conhecidos como organismos-teste e desempenham também importante papel na avaliação ecotoxicológica de efluentes das diversas origens.

Quanto à escolha de um organismo-teste, existem alguns critérios a serem considerados, tais como: sensibilidade a uma ampla gama de substâncias; abundância e disponibilidade; se possível a espécie deve ser endógena para melhor representatividade dos ecossistemas; importância comercial, recreacional ou ecológica; cosmopolização da espécie; facilidade de cultivo em laboratório; grande quantidade de informações disponível na literatura a respeito da biologia da espécie; ciclo de vida relativamente curto (RAND e PETROCELLI, 1985, citado por FRACÁCIO, 2006).

Os microcrustáceos *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia* são organismos-teste de ampla utilização no que diz respeito à avaliação ecotoxicológica de efluentes pelo fato de serem sensíveis a diversos compostos e assim possibilitarem a obtenção de resultados precisos.

Os microcrustáceos em geral desempenham um papel importante na cadeia alimentar, pois são consumidores primários, alimentam-se de algas e servem de alimento para os consumidores secundários, como peixes e outros vertebrados. Assim sendo, mudanças no comportamento destes organismos podem interferir nos outros níveis tróficos do ecossistema aquático (ALLAN, 1976; CETESB, 1999).

Outros pontos positivos no que diz respeito ao uso destes microrganismos são a possibilidade de cultivo em laboratório, ciclo de vida curto, facilidade na manutenção das culturas, disponibilidade dos organismos nas diferentes épocas do ano e facilidade na obtenção de lotes uniformes de organismos.

A alga *Pseudokirchneriella subcapitata* é bastante empregada para testes ecotoxicológicos crônicos. Uma das vantagens do emprego deste organismo é o fato de se tratar de um teste estático (no qual não há renovação das soluções teste

ao longo do período de exposição). Além do uso deste organismo para a realização dos testes de toxicidade, a referida alga é considerada uma das mais adequadas para a alimentação dos microcrustáceos *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*. (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2006).



### **3 - OBJETIVOS**

#### **3.1 - Objetivo geral**

O objetivo geral do presente estudo é avaliar a eficiência do processo de ozonização combinado com o tratamento biológico por lodos ativados, visando, principalmente, à remoção da matéria orgânica de efluentes de uma fábrica de celulose kraft branqueada de eucalipto.

#### **3.2 - Objetivos específicos**

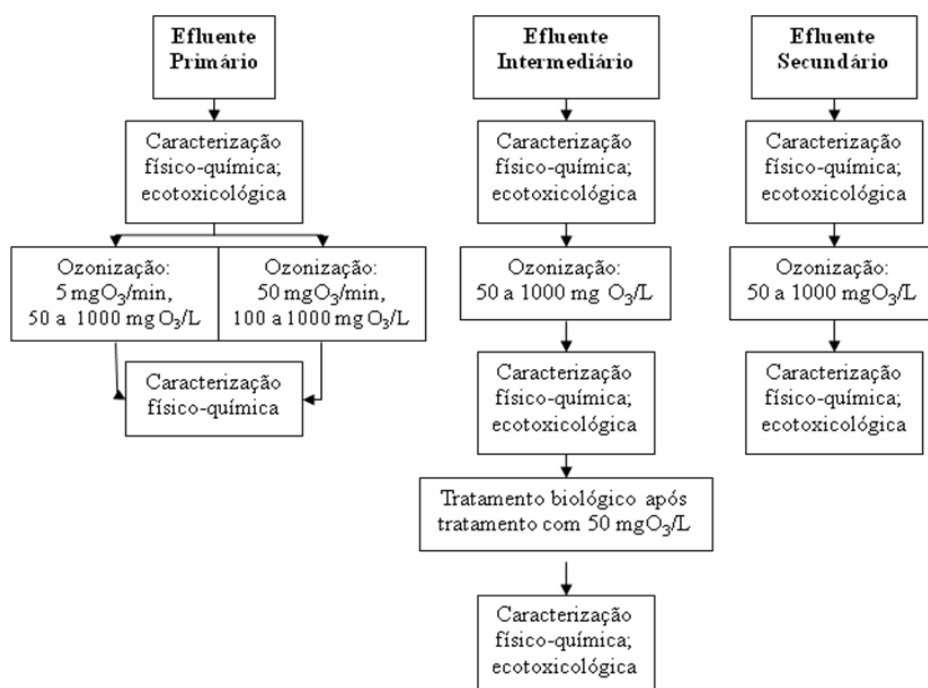
Os objetivos específicos do estudo são:

- Avaliar as características físico-químicas da matéria orgânica nos efluentes e o impacto do tratamento com ozônio sobre as mesmas;
- Determinar o melhor ponto de aplicação de ozônio nos efluentes, pré-, intermediário ou pós-tratamento ao tratamento biológico, visando aumentar a remoção de matéria orgânica recalcitrante;
- Avaliar os efeitos dos tratamentos nas frações de alta e baixa massa molar da matéria orgânica dissolvida nos efluentes;
- Quantificar a toxicidade dos efluentes e avaliar os impactos dos tratamentos nesta toxicidade.

## 4 - MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 - Plano experimental

A **Figura 1** apresenta, de maneira resumida, o procedimento experimental realizado. Os efluentes primário, intermediário e secundário foram caracterizados inicialmente (caracterização físico-química e ecotoxicológica) e tratados com diferentes doses de ozônio ( $50$  a  $1000 \text{ mgO}_3 \text{ min}^{-1}$ ). Foram utilizadas as vazões de ozônio de  $5$  e  $50 \text{ mgO}_3 \text{ min}^{-1}$  para o efluente primário e a vazão de  $5 \text{ mgO}_3 \text{ min}^{-1}$  para os efluentes intermediário e secundário. Após a ozonização, foi realizada novamente a caracterização físico-química e ecotoxicológica dos efluentes e, para o efluente intermediário da segunda coleta, foi realizado ainda um tratamento biológico após o tratamento com  $50 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ , e, em seguida, uma nova caracterização físico-química e ecotoxicológica.



**Figura 1** - Esquema que representa, de maneira resumida, o plano experimental realizado.

## 4.2 - Efluentes

Todas as amostras foram provenientes da CENIBRA – Celulose Nipo-Brasileira S.A., que é uma das maiores empresas produtoras de celulose kraft de fibra curta de eucalipto do Brasil. Amostras de efluente primário (após decantador primário) foram coletadas em julho de 2008; amostras de efluente intermediário (após tratamento biológico parcial – tempo de detenção hidráulica de 2,5 horas) e de efluente secundário (após o tratamento biológico) foram coletadas em dezembro de 2008. Em março de 2009, coletaram-se novamente amostras de efluente intermediário (após tratamento biológico parcial – tempo de detenção hidráulica de 2,5 horas) e de efluente secundário (após o tratamento biológico). Os efluentes intermediário e secundário coletados em março de 2009 foram denominados efluente intermediário 2 e efluente secundário 2, respectivamente.

Após a coleta, os efluentes foram desaerados, através de borbulhamento de nitrogênio, e acondicionados em câmara fria, a 4°C, até sua utilização. Antes de serem utilizadas, as amostras dos efluentes foram filtradas em papel de filtração qualitativo.

## 4.3 - Caracterização físico-química dos efluentes

Os parâmetros físico-químicos de caracterização dos efluentes foram quantificados antes e após cada tratamento realizado, por métodos padronizados dispostos no “Standard Methods” (APHA, 1998), exceto onde indicado. Os parâmetros quantificados foram:

- **Demanda Química de Oxigênio (DQO):** Método colorimétrico a 600 nm após refluxo fechado. A DQO se relaciona com a quantidade de matéria orgânica susceptível à oxidação, em meio ácido, por um forte oxidante químico, o dicromato, sendo o dicromato consumido expresso em oxigênio equivalente.
- **Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5</sub>):** Método Winkler modificado pela azida. A DBO<sub>5</sub> se relaciona com a quantidade de matéria orgânica biodegradável presente em uma amostra. A degradação oxidativa da matéria orgânica é realizada por microrganismos aeróbios, que consomem

o oxigênio presente na amostra durante um período de cinco dias, à temperatura de 20°C.

- **Carbono Orgânico Total (COT):** Quantificado em analisador automático (Shimadzu TOC 5000, Tóquio, Japão), através da combustão da amostra e medição do CO<sub>2</sub> resultante.
- **pH:** Medições em pHmetro previamente calibrado com soluções padrão.
- **Lignina:** Analisada pela reação com o reagente Folin-fenol e pelo carbonato-tartarato, seguido de leitura a 700 nm em espectrofotômetro.
- **Carboidratos:** Utilizou-se a metodologia proposta por Chernicharo (2001), que consiste na adição de fenol e de ácido sulfúrico concentrado, os quais em presença de carboidratos resultam em uma cor laranja, sendo a absorbância lida a 488 nm em espectrofotômetro.
- **Cor:** Analisada na amostra filtrada com membranas de fibra de vidro, com ajuste de pH a 7,6, seguido da leitura da absorbância a 465 nm, sendo expressa como mg Pt/L.
- **Halógenos Orgânicos Adsorvíveis (AOX):** Quantificados pela adsorção em carvão ativado e subsequente combustão e titulação dos íons de cloreto gerados, utilizando um analisador automático (Euroglas 1600, Delft, Holanda). O AOX é uma medida aproximada do material organoclorado presente no efluente.

As análises dos parâmetros descritos foram realizadas em triplicata.

#### 4.4 - Fracionamento dos efluentes

Os efluentes, antes e após os tratamentos, foram separados em frações de alta massa molar (AMM) e baixa massa molar (BMM), utilizando-se uma célula de ultrafiltração (Amicon 8200, Millipore, Billerica, EUA), equipada com membrana de limite de exclusão molar de 500 g.mol<sup>-1</sup> (Amicon YC05, Millipore). Após o fracionamento, as frações dos efluentes separadas por massa molar foram reconstituídas aos seus volumes originais com água destilada e, então, submetidas

às análises físico-químicas, a fim de se avaliar o efeito da ozonização e do tratamento biológico nos compostos de alta e baixa massa molar.

A recuperação da matéria orgânica de cada efluente após o fracionamento foi calculada pela seguinte equação:

$$\% \text{ recuperação} = \frac{(AM + BM) \times 100}{T},$$

onde: AM = teor do parâmetro contido na fração de alta massa molar

BM = teor do parâmetro contido na fração de baixa massa molar

T = teor do parâmetro contido no efluente antes da filtração

#### **4.5 - Ensaios ecotoxicológicos**

Os efluentes, antes e após cada tratamento, foram submetidos a ensaios ecotoxicológicos, a fim de se avaliar sua toxicidade aguda e crônica.

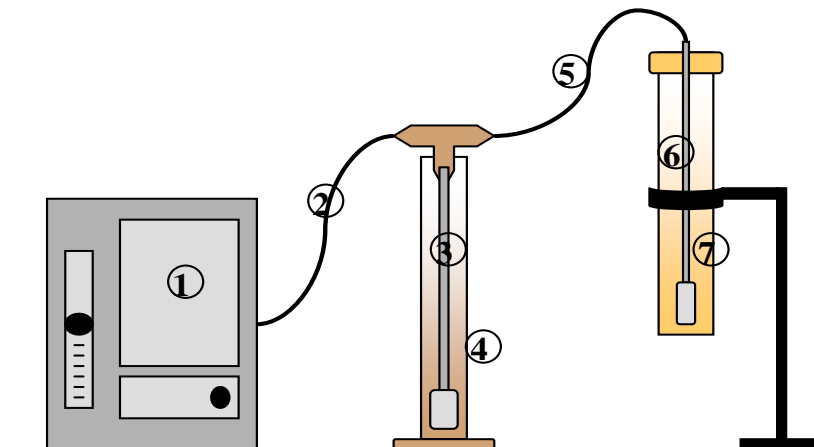
A toxicidade aguda foi quantificada em teste estático de 48h, com avaliação da sobrevivência do microcrustáceo *Daphnia similis*, de acordo com a norma brasileira NBR 12713 (ABNT, 2006). Os organismos foram expostos a seis diferentes concentrações do efluente (6,25%, 12,5%, 25%, 50%, 75% e 100%) mais o controle (feito com água de cultivo). Para cada concentração, e também para o controle, prepararam-se quatro réplicas com cinco organismos cada. Com os dados obtidos no ensaio, determinou-se a CL<sub>50</sub> 48 horas e seu intervalo de confiança, com auxílio dos programas computacionais PROBIT e TRIMMED SPEARMAN KARBEN - TSK (USEPA, 2002a).

A toxicidade crônica foi quantificada em teste estático com duração de 96 horas, com avaliação do crescimento da alga verde unicelular *Pseudokirchneriella subcapitata*, de acordo com a norma NBR 12648 (ABNT, 2005). A biomassa foi quantificada através da construção de uma curva, a qual relacionou a concentração da solução teste e a absorbância a 750 nm. Para o teste foram preparadas cinco concentrações do efluente (12,5%, 25%, 50%, 75% e 100%) mais o controle. Para cada concentração prepararam-se três réplicas contendo inóculos de 10<sup>4</sup> células/mL. A leitura em espectrofotômetro foi realizada antes e após o período do teste. Pela diferença entre a leitura inicial e final, obteve-se o crescimento da biomassa algácea. Com o auxílio do programa ICp (USEPA, 2002b) calculou-se a

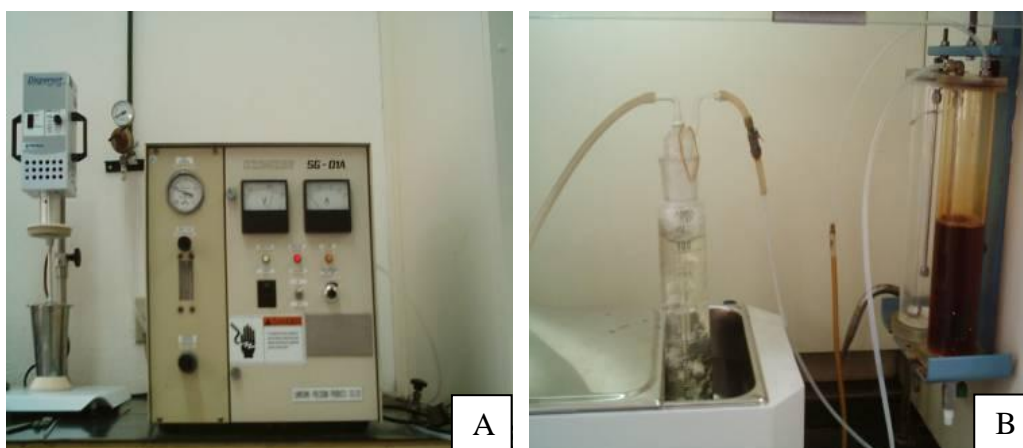
percentagem de redução do crescimento da biomassa em relação ao controle. Os resultados foram expressos como IC25% (concentração de inibição em 25%), que é traduzido pela redução em 25% do crescimento da biomassa algácea em relação ao controle, em 96 horas de exposição ao agente tóxico. Também foram calculados os valores de CENO (maior concentração de efeito não observado), CEO (menor concentração de efeito observado) e o valor crônico (VC - média geométrica dos valores de CENO e CEO) dos efluentes pelo método de Dunnett (USEPA, 2002b).

#### 4.6 - Ozonização

A ozonização foi realizada em um reator de vidro vertical, acoplado a um segundo reator para quantificação do ozônio residual. O ozônio foi produzido a partir de oxigênio puro em um gerador de ozônio laboratorial (Sumitomo Precision Products, Modelo SG01A, Japão), conforme mostrado na **Figura 2** e na **Figura 3**.



**Figura 2:** Modelo esquemático do tratamento químico com ozônio nos efluentes. (1) gerador de  $O_3$ , (2) mangueira, (3) saída de  $O_3$ , (4) reator de vidro para ozonização, (5) mangueira, (6) saída de  $O_3$  residual, (7) reator para KI (MOKFIENSKI, 2004).



**Figura 3:** Visualização do tratamento químico com ozônio nos efluentes.

A - Ozonizador laboratorial; B - Aplicação de ozônio nos efluentes e coleta de ozônio residual.

Através de uma prova em branco utilizando uma solução de iodeto de potássio (KI) constituída por 1,5 L de água destilada, 60 mL de KI 1N e 300 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4N, calculava-se o fluxo de ozônio por meio da titulação desta solução KI (oxidada pelo ozônio) com a solução de tiosulfato de sódio 0,1N. Obtinha-se então a vazão de ozônio ( $\text{mgO}_3 \text{ min}^{-1}$ ) pela fórmula:

$$\text{Vazão } [\text{mgO}_3 \text{ min}^{-1}]: \frac{\text{Dose de O}_3 \text{ (g)}}{t} = \frac{\text{Peq} \times \text{N} \times \text{V}}{t \times 1000}$$

Onde: Peq- peso equivalente de ozônio, 24 g/eq

N - normalidade do tiosulfato de sódio = 0,1eq/L

V - volume gasto na titulação com tiosulfato de sódio (mL)

t - tempo de aplicação de ozônio (min).

Depois de estabelecido o fluxo de ozônio, alíquotas de 500 mL dos efluentes (primário, intermediário e secundário), pré-filtradas em papel de filtro qualitativo, foram acondicionadas a 35°C em banho-maria e submetidas à ozonização em um reator de vidro de 1,0 L. As variáveis do tratamento avaliadas foram a dose de ozônio aplicada e o tempo de reação. Todos os tratamentos com ozônio foram realizados em duplicata, à temperatura constante de 35°C e sem

ajuste de pH, uma vez que estudos anteriores para efluentes de branqueamento mostraram que pH e temperatura não apresentaram influência na remoção de DQO e no aumento da DBO<sub>5</sub> e da biodegradabilidade, sugerindo que não é necessária nenhuma manipulação do efluente para correção de temperatura e pH (MORAIS *et al.*, 2008).

Para o efluente primário foram utilizadas duas vazões, 5 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup> e 50 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup>, enquanto para os efluentes intermediário e secundário apenas a vazão de 5 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup> foi utilizada. De acordo com estes fluxos, estabelecia-se um tempo de aplicação necessário para se obter diferentes doses de ozônio, que foram variadas de 50 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> a 1000 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>.

A eficiência de todos os tratamentos com ozônio foi avaliada inicialmente pela quantificação dos seguintes parâmetros: O<sub>3</sub> residual, pH, DQO, DBO e COT. Para as melhores condições de tratamento dos efluentes intermediário e secundário, nas doses de 50 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> e 500 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, além destes parâmetros, foram quantificados, ainda, cor, lignina, carboidratos, AOX, toxicidade aguda e crônica no efluente total e nas suas frações de alta e baixa massa molar.

Os residuais de ozônio foram absorvidos em um frasco contendo iodeto de potássio e quantificados por titulação com tiosulfato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> padronizado, obtendo-se então a porcentagem de ozônio que realmente reagiu com os efluentes. Calculava-se o residual de O<sub>3</sub> pela seguinte fórmula:

$$\text{Ozônio residual [mg O}_3\text{]} = eq \times N \times V$$

Onde: *eq* - n° de equivalentes grama de ozônio = 24mg/meq

*N* - normalidade do tiosulfato de sódio = 0,1meq/1000mL

*V* - volume gasto na titulação com tiosulfato de sódio (mL)

#### 4.7 - Tratamento biológico

O efluente intermediário 2 tratado com 50 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> foi submetido a um pós-tratamento biológico de bancada.

O tratamento biológico foi realizado em dois reatores, mantidos nas mesmas condições (duplicata), que simulavam o processo de lodos ativados com alimentação intermitente (reator seqüencial em batelada, **Figura 4**).





**Figura 4:** Visualização do tratamento biológico de bancada, constituído por dois reatores mantidos sob as mesmas condições.

Antes de se iniciar o tratamento biológico, o pH do efluente foi ajustado para  $7,0 \pm 0,5$  e foram adicionadas quantidades de nitrogênio (N) e fósforo (P) para se obter uma relação  $\text{DBO}_5\text{:N:P}$  igual a 100:5:1, conforme sugerido na literatura (VON SPERLING, 1997). Os nutrientes foram dosados utilizando soluções de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) e fosfato de potássio dibásico ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ).

O inóculo utilizado foi adaptado a partir de lodo biológico de uma indústria alimentícia, com gradativas adições de efluente de celulose para que fossem selecionados microrganismos que conseguissem degradar tal efluente. Este processo durou aproximadamente quinze dias, e só depois disso o tratamento biológico pode ser realmente iniciado.

A temperatura foi mantida na faixa de  $30^\circ\text{C}$  a  $35^\circ\text{C}$ ; a aeração foi realizada através de pedras porosas ligadas a uma bomba de ar e o teor de oxigênio dissolvido (OD) foi mantido sempre acima de  $3 \text{ mg L}^{-1}$ . O tempo de residência celular (idade do lodo) foi mantido em 20 dias pela retirada de volumes correspondentes a 5% da biomassa total diariamente. O tempo de detenção

hidráulica (ciclos) foi de 24 horas (21 horas de reação e 3 horas de sedimentação-reposo sem aeração, seguida da retirada dos efluentes tratados).

Os reatores consistiram de béqueres de 1000 mL, que foram inoculados inicialmente com 200 mL de lodo biológico (adaptado anteriormente) e 500 mL de efluente. Após cada ciclo, os efluentes tratados eram retirados (após sedimentação do lodo) e guardados para análises, e novas alíquotas de 500 mL eram introduzidas aos reatores.

Os parâmetros DQO, pH, temperatura e OD no reator biológico foram monitorados diariamente. A concentração do lodo biológico foi quantificada pelos sólidos em suspensão totais (SST), que eram quantificados três vezes por semana. O tratamento biológico foi considerado estabilizado quando a DQO apresentou variação menor que 10% em três ciclos consecutivos. Após essa estabilização, o efluente tratado biologicamente foi coletado por mais 10 dias consecutivos (uma coleta por dia) para caracterização de DBO<sub>5</sub>, DQO, lignina, carboidratos, cor, toxicidade aguda e crônica, antes e após separação em frações de alta e baixa massa molar.

#### **4.8 – Análise estatística**

As características dos efluentes após os tratamentos com ozônio foram submetidas à análise de variância, seguida de testes de t para comparação de médias ( $\alpha = 0,05$ ), para verificar possíveis diferenças significativas entre tratamentos (vazão e, ou dose de ozônio) sobre a qualidade do efluente. As análises foram realizadas com as ferramentas disponíveis no Microsoft Office Excel (versão 2007).

## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 – Caracterização dos efluentes

Todos os efluentes utilizados foram submetidos a uma caracterização inicial. Os resultados das análises físico-químicas de caracterização dos efluentes primário, intermediário 1 (primeira coleta), intermediário 2 (segunda coleta), secundário (primeira coleta) e secundário 2 (segunda coleta) estão apresentados na **Tabela 1**.

É possível perceber que ocorre uma diminuição nas concentrações dos parâmetros analisados à medida que se eleva o grau de tratamento do efluente na fábrica. A diminuição mais acentuada para  $\text{DBO}_5$  já era esperada visto que o tratamento biológico remove principalmente os compostos biodegradáveis, o que explica a redução na biodegradabilidade (relação  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$ ) ao longo do tratamento.

**Tabela 1** - Caracterização físico-química dos efluentes primário, intermediário 1, intermediário 2, secundário 1 e secundário 2 (valores médios  $\pm$  desvio-padrão)

Parâmetro	Primário	Intermed.1	Intermed.2	Secund.1	Secund.2
pH inicial	7,9	8,0	8,3	8,1	8,8
DQO, $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	$999 \pm 7$	$369 \pm 3$	$416 \pm 3$	$195 \pm 6$	$313 \pm 4$
$\text{DBO}_5$ , $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$	$417 \pm 13$	$71 \pm 1$	$60 \pm 6$	$3 \pm 0$	$6 \pm 1$
COT, $\text{mgC L}^{-1}$	$266 \pm 1$	$87 \pm 0$	115	$60 \pm 1$	85
Carboidratos, $\text{mg glicose L}^{-1}$	$112 \pm 2$	$36 \pm 1$	$45 \pm 1$	$14 \pm 0$	$40 \pm 0$
Lignina, $\text{mg fenol L}^{-1}$	$60 \pm 1$	$29 \pm 0$	$59 \pm 0$	$13 \pm 0$	$19 \pm 1$
Cor, $\text{mgPt L}^{-1}$	$813 \pm 4$	$591 \pm 4$	$1174 \pm 3$	$449 \pm 2$	$899 \pm 0$
AOX, $\text{mgCl L}^{-1}$	$3,0 \pm 0,1$	$0,54 \pm 0,02$	NA	$0,47 \pm 0,03$	NA
$\text{DBO}_5/\text{DQO}$	0,42	0,19	0,14	0,02	0,02

NA = não analisado

## 5.2 - Tratamentos com ozônio

### 5.2.1 - Efluente Primário

O tratamento químico com ozônio no efluente primário foi realizado em duas diferentes vazões,  $5 \text{ mgO}_3 \text{ min}^{-1}$  e  $50 \text{ mgO}_3 \text{ min}^{-1}$ , a fim de comparar seus efeitos no efluente e então escolher a melhor condição para se tratar os demais efluentes. Uma maior vazão de ozônio implicaria em um menor tempo de tratamento.

Os resultados de todas as análises físico-químicas realizadas para os efluentes estão apresentados nas tabelas do **Anexo A**.

Na **Tabela 2** são apresentados os consumos de ozônio no tratamento do efluente primário com doses de 50, 100, 200, 500 e 1000  $\text{mgO}_3 \text{ L}^{-1}$  e vazões de 5 e 50  $\text{mgO}_3 \text{ min}^{-1}$ . Para as duas vazões avaliadas, o percentual de ozônio consumido diminuiu significativamente com o aumento da dose aplicada, isto é, aumentou-se o percentual de ozônio residual à medida que se aumentou a dose. Além disso, para uma dada dose de ozônio, o residual foi significativamente maior quando a mesma foi aplicada a uma vazão de 50  $\text{mgO}_3 \text{ min}^{-1}$ . O tempo de reação para aplicar a mesma dose de ozônio foi dez vezes menor quando a vazão foi aumentada de 5 para 50  $\text{mgO}_3 \text{ min}^{-1}$ . A baixa solubilidade do ozônio na água, aliada aos menores tempos de reação, levaram ao menor consumo nos tratamentos com a maior vazão. Esses resultados indicam que a vazão de 50  $\text{mgO}_3 \text{ min}^{-1}$  pode ser economicamente menos viável devido ao desperdício de ozônio. Diante disto, para os demais efluentes utilizados no presente estudo, a ozonização foi realizada apenas na vazão de 5  $\text{mgO}_3 \text{ min}^{-1}$ .

O impacto dos tratamentos no pH final do efluente primário estão apresentados na **Tabela 3**. Não houve diferença significativa no valor de pH após o tratamento com ozônio nas diferentes doses aplicadas, a uma dada vazão. No entanto, para uma dada dose aplicada, o pH final do efluente foi significativamente maior quando o ozônio foi aplicado a uma vazão de 5  $\text{mg min}^{-1}$  do que quando aplicado na maior vazão. De acordo com Wörster *et al.* (1997), uma possível causa do aumento de pH é a remoção de ácidos orgânicos voláteis pelo gás saindo do reator após a ozonização. Os resultados sugerem que o

tratamento com ozônio na menor vazão foi mais eficiente na geração de tais produtos no efluente primário.

**Tabela 2** – Consumo de ozônio no tratamento do efluente primário com ozônio a diferentes doses e vazões (valores médios  $\pm$  desvio padrão,  $n = 2$ ). Para o consumo de  $O_3$  expresso em percentagem da dose aplicada, valores da mesma coluna seguidos da mesma letra minúscula e valores da mesma linha seguidos da mesma letra maiúscula não diferem entre si ( $p < 0,05$ )

Dose de $O_3$ , $mgL^{-1}$	Consumo de $O_3$			
	mg/L		%	
	50 $mg\ min^{-1}$	5 $mg\ min^{-1}$	50 $mg\ min^{-1}$	5 $mg\ min^{-1}$
50		49,5 $\pm$ 0		99,0 $\pm$ 0
100	93 $\pm$ 0,5	99 $\pm$ 0,2	93,2 $\pm$ 0,5 aB	98,7 $\pm$ 0,2 aA
200	165 $\pm$ 0,6	192 $\pm$ 0,8	82,5 $\pm$ 0,3 bB	96,1 $\pm$ 0,4 aA
500	357 $\pm$ 7,8	457 $\pm$ 1,7	71,3 $\pm$ 1,6 cB	91,4 $\pm$ 0,3 bA
1000	716 $\pm$ 3,0	863 $\pm$ 3,1	71,6 $\pm$ 0,3 cB	86,3 $\pm$ 0,3 cA

**Tabela 3** – Valores de pH após o tratamento do efluente primário com ozônio a diferentes doses e vazões (valores médios  $\pm$  desvio padrão,  $n = 2$ ). Valores da mesma coluna seguidos da mesma letra minúscula e valores da mesma linha seguidos da mesma letra maiúscula não diferem entre si ( $p < 0,05$ )

Dose de $O_3$ , $mgL^{-1}$	pH*	
	50 $mg\ min^{-1}$	5 $mg\ min^{-1}$
50		8,2 $\pm$ 0 b
100	7,5 $\pm$ 0,07 aB	8,2 $\pm$ 0 bA
200	7,4 $\pm$ 0 aB	8,5 $\pm$ 0,07 bA
500	7,5 $\pm$ 0,14 aB	8,5 $\pm$ 0,07 bA
1000	7,6 $\pm$ 0 aB	8,8 $\pm$ 0,07 aA

\*pH inicial = 7,9

As remoções percentuais de DBO, DQO e COT após o tratamento do efluente primário com doses de 50 a 100 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> e vazões de 5 e 50 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup> estão apresentadas na **Tabela 4**. Nenhuma diferença significativa foi encontrada para a remoção percentual dos parâmetros com o aumento da dose de ozônio. Por outro lado, para uma dada dose de ozônio, a remoção percentual foi significativamente maior na vazão de 5 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup> do que na de 50 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup> para esses três parâmetros. Apenas a DBO apresentou remoção em todas as doses e nas duas vazões aplicadas. Tanto a DQO quanto o COT aumentaram em alguns casos, principalmente na vazão de 50 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup>.

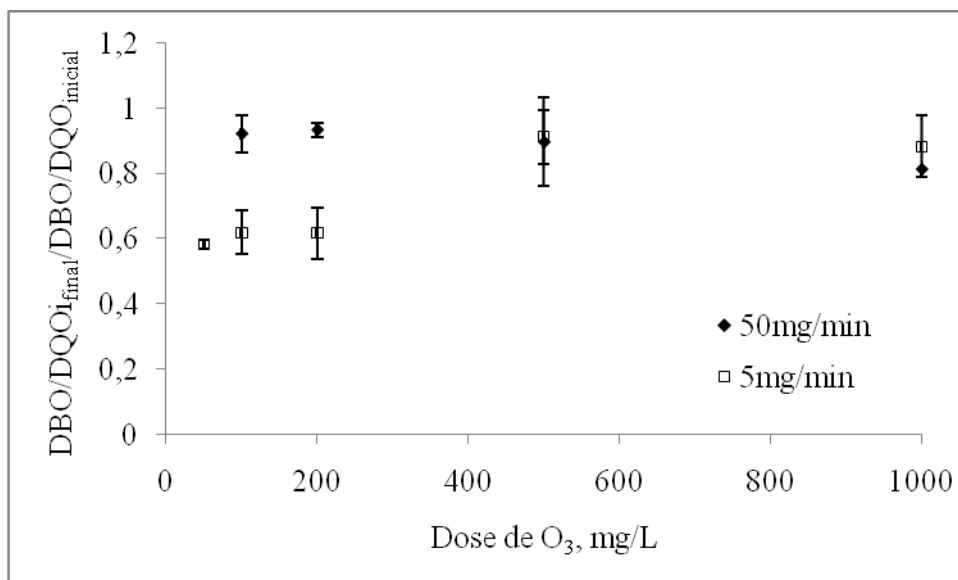
**Tabela 4** – Remoção percentual de DBO, DQO e COT no tratamento do efluente primário com ozônio a diferentes doses e vazões (valores médios ± desvio padrão, n = 2). Valores da mesma coluna seguidos da mesma letra minúscula e valores da mesma linha seguidos da mesma letra maiúscula não diferem entre si (p<0,05)

Dose O <sub>3</sub> , mgL <sup>-1</sup>	Remoção, %*					
	DBO		DQO		COT	
	50 mg min <sup>-1</sup>	5 mg min <sup>-1</sup>	50 mg min <sup>-1</sup>	5 mg min <sup>-1</sup>	50 mg min <sup>-1</sup>	5 mg min <sup>-1</sup>
50	nr	58±6 a	nr	29 ± 9 a	nr	13 ± 7 a
100	2 ± 11 aB	44 ± 10 aA	-7 ± 20 aB	10 ± 6 aA	-19 ± 8 aA	-28 ± 21aB
200	14 ± 13 aB	46 ± 9 aA	7 ± 19 aB	13 ± 3 aA	-29 ± 17 aB	-2 ± 0 aA
500	2 ± 14 aB	36 ± 2 aA	-10 ± 19 aB	30 ± 9 aA	-26 ± 15 aB	9 ± 6 aA
1000	19 ± 24 aB	30 ± 9 aA	1 ± 13 aB	19 ± 19 aA	-23 ± 25 aB	12 ± 15aA

\* Remoção negativa indica aumento

nr = não realizado

Não houve diferença significativa nos valores de biodegradabilidade após o tratamento do efluente primário com doses de 50 a 1000 mg L<sup>-1</sup> a vazões de 5 e 50 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup>, mas essa biodegradabilidade foi menor do que a do efluente antes da ozonização (**Figura 5**). Esta diminuição da biodegradabilidade é um fator indesejável para uma combinação de um pré-tratamento químico seguido de um tratamento biológico e é contrário ao que foi relatado por Mokfienski (2004) ao tratar filtrados de branqueamento ECF de polpa kraft de eucalipto.



**Figura 5** – Biodegradabilidade relativa (final/inicial) do efluente primário após o tratamento com ozônio nas vazões de 5 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup> e 50 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup>. (Barras de erro indicam o desvio-padrão, n=2).

Para o efluente primário avaliado no presente estudo, o ozônio degradou uma maior proporção de compostos rapidamente biodegradáveis (DBO) do que os mais recalcitrantes. Desta forma, não se recomenda a aplicação de ozônio para este efluente, uma vez que não se pretende remover, mas sim aumentar, a biodegradabilidade da matéria orgânica nesta etapa.

### 5.2.2 - Efluente Intermediário

Como os efluentes intermediários foram coletados em duas diferentes datas (Intermediário 1 e Intermediário 2), estes apresentaram algumas diferenças relevantes em suas características físico-químicas (**Tabela 1**). O tratamento químico com ozônio foi realizado em ambos os efluentes. Os resultados de todas as análises físico-químicas realizadas para os efluentes antes e após os tratamentos estão apresentados nas tabelas do **Anexo A**.

Os consumos de ozônio e valores de pH final do efluente intermediário 1 após o tratamento com doses de 50, 100, 200, 500 e 1000 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> à vazão de 5 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup> são apresentados na **Tabela 5**. Houve uma redução significativa no consumo de ozônio na medida em que se aumentou a dose do mesmo, tendência igual à vista no tratamento do efluente primário (**Tabela 2**). O consumo de ozônio a uma dada dose aplicada foi alguns pontos percentuais maior no efluente primário do que no efluente intermediário 1, provavelmente devido à menor concentração de matéria orgânica neste último. Houve também um aumento significativo do pH final do efluente intermediário 1 com o aumento da dose do ozônio, tendência que não foi observada no tratamento do efluente primário (**Tabela 3**).

**Tabela 5** – Valores de pH e consumo de ozônio no tratamento do efluente intermediário 1 com ozônio a diferentes doses e vazão de 5 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup> (valores médios ± desvio padrão, n = 2 ). Valores da mesma coluna seguidos da mesma letra não diferem entre si (p<0,05)

Dose de O <sub>3</sub> , mgL <sup>-1</sup>	pH	Consumo de O <sub>3</sub>	
		mg/L	%
50	8,3 ± 0,07 b	46 ± 1,0	92 ± 2,0 a
100	8,4 b	89 ± 1,2	89 ± 1,2 a
200	8,4 ± 0,14 b	175	88 ± 0,0 a
500	8,8 ± 0,07 a	418 ± 0,5	84 ± 0,1 b
1000	8,9 ± 0,07 a	823 ± 1,9	82 ± 0,2 c

O efeito do tratamento com diferentes doses de ozônio (50, 100, 200, 500 e 1000 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>), mantendo-se a vazão de aproximadamente 5 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, para o efluente intermediário 1 está apresentado na **Tabela 6**. Não houve diferença significativa nos valores de DBO e COT com o aumento da dose de ozônio, mas o tratamento teve efeito contrário sobre estes dois parâmetros. Enquanto a DBO aumentou (26% em média), o COT diminuiu (24% em média) após a aplicação do ozônio. Por outro lado, houve uma remoção crescente da DQO com o aumento da



dose de ozônio de 100 a 1000 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, chegando a 30% na maior dose de ozônio.

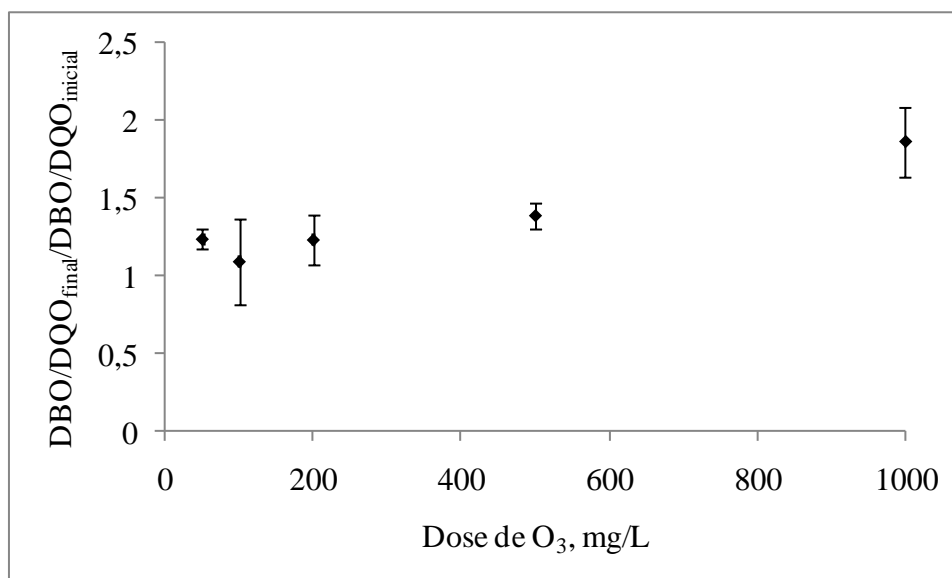
O aumento da DBO e a diminuição do COT indicam que, enquanto parte da matéria orgânica foi mineralizada, outra parte foi convertida a compostos de mais fácil degradação, o que facilitaria um tratamento biológico subsequente.

**Tabela 6** – Remoção percentual de DBO, DQO e COT no tratamento do efluente intermediário 1 com ozônio a diferentes doses e vazão de 5 mg.min<sup>-1</sup> (valores médios ± desvio padrão, n = 2 ). Valores da mesma coluna seguidos da mesma letra não diferem entre si (p<0,05)

Dose de O <sub>3</sub> , mgL <sup>-1</sup>	Remoção, %*		
	DBO	DQO	COT
50	-46 ± 5,1 a	-18 ± 1,9 c	15 ± 4,8 a
100	-16 ± 23,9 a	-6 ± 4,9 c	16 ± 8,9 a
200	-17 ± 18,8 a	5 ± 2,8 b	22 ± 3,0 a
500	-22 ± 12,0 a	13 ± 3,4 ba	42 ± 11,2 a
1000	-30 ± 13,7 a	30 ± 1,1 a	24 ± 9,6 a

\* Valores de remoção negativos indicam aumento

A **Figura 6** demonstra a variação da biodegradabilidade relativa (final/inicial) do efluente intermediário 1 após o tratamento com ozônio. Diferentemente do que foi observado no efluente primário, houve um aumento significativo da biodegradabilidade com o aumento da dose de ozônio de 200 a 1000 mgL<sup>-1</sup>, chegando a 84% de aumento após o tratamento com 1000 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>.



**Figura 6** – Biodegradabilidade do efluente intermediário 1 após o tratamento com ozônio a uma vazão de  $5 \text{ mgO}_3 \text{ min}^{-1}$ . (Barras de erro indicam o desvio-padrão,  $n=2$ ).

O ozônio é capaz de transformar certos compostos orgânicos que são de difícil degradação em compostos mais facilmente biodegradáveis, mesmo sem uma redução apreciável na concentração de COT ou DQO. Desta forma, a relação  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  aumenta consideravelmente (MÖBIUS e CORDES-TOLLE, 1997; MANSILLA *et al.*, 1997; MARCO *et al.*, 1997; YEBER *et al.*, 1999; ALMEIDA *et al.*, 2004; BIJAN e MOHSENI, 2004; MOUNTEER e MOKFIENSKI, 2005).

Devido aos resultados promissores do tratamento do efluente intermediário (aumento de biodegradabilidade), foi realizada uma segunda ozonização, utilizando o efluente intermediário 2, a fim de se obter um volume suficiente de efluente tratado com ozônio para o posterior tratamento biológico. Foram utilizadas duas doses de ozônio,  $50 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$  e  $500 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ , mantendo-se a vazão de  $5 \text{ mgO}_3 \text{ min}^{-1}$ . Após o tratamento com ozônio, efetuou-se uma caracterização físico-química mais detalhada do efluente, apresentada na **Tabela 7**. Semelhante ao que foi observado no tratamento do efluente intermediário 1 (**Tabela 6**), a DQO e a  $\text{DBO}_5$  aumentaram na amostra tratada com  $50 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$  e diminuíram na amostra tratada com  $500 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ , enquanto o COT diminuiu para ambas as doses aplicadas.

**Tabela 7** – Resultados do tratamento do efluente intermediário 2 com ozônio a diferentes doses e vazão de 5 mg.min<sup>-1</sup>

Dose O <sub>3</sub> , mgL <sup>-1</sup>	Remoção, %*						$\frac{DBO}{DQO}_{final}$
	DQO	DBO <sub>5</sub>	COT	Cor	Lignina	Carb.	$\frac{DBO}{DQO}_{inicial}$
50	-17	-35	14	40	52	-3	1,15
500	12	12	20	83	91	19	0,99

\* Valores de remoção negativos indicam aumento

O ozônio também foi efetivo na remoção de lignina e cor, com maiores remoções percentuais na maior dose aplicada. O tratamento com ozônio foi capaz de destruir as estruturas fenólicas da lignina, um resultado desejável, visto que essas são de difícil degradação biológica. Além disso, pode-se afirmar que o ozônio reage seletivamente, degradando os grupos cromóforos, responsáveis pela cor do efluente (MANSILLA *et al.*, 1997; MÖBIUS e CORDES-TOLLE, 1997; ZHOU e SMITH, 1997; ASSALIN *et al.*, 2004).

Em relação aos carboidratos, observou-se um pequeno aumento (3%) na dose de 50 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> e uma diminuição de 19% na dose de 500 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> para o efluente intermediário 2. Como carboidratos são substratos para o tratamento biológico, não se objetiva sua remoção através da ozonização.

Houve um aumento de 15% na biodegradabilidade do efluente para a dose de 50 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, enquanto para a dose de 500 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> não se observou aumento, diferentemente do que foi observado para o efluente intermediário 1, o qual apresentou maior aumento de biodegradabilidade para a dose de 500 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> (37%) do que para a dose de 50 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> (22%), (**Figura 7**). As diferenças entre os resultados da primeira e da segunda ozonização podem, em parte, ser explicadas pelas próprias diferenças já existentes entre os efluentes intermediários da primeira e da segunda coleta (**Tabela 1**).

O efluente intermediário 2 tratado com 50 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, que apresentou aumento de biodegradabilidade, foi submetido a um pós-tratamento biológico de bancada, que será abordado no item **5.3**.

### 5.2.3 - Efluente Secundário

Na **Tabela 8** estão apresentados os valores de pH e consumo de ozônio após o tratamento do efluente secundário com ozônio em doses de 50 a 1000 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> e vazão de 5 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup>. Os resultados experimentais estão apresentados nas tabelas do **Anexo A**. Os percentuais de consumo de ozônio para o efluente secundário foram menores que para os demais efluentes estudados, e diminuíram com o aumento da dose aplicada. Mais uma vez, foi observado um pequeno aumento de pH, que pode ter sido causado pela remoção de ácidos orgânicos voláteis pelo gás saindo do reator após a ozonização (WÖRSTER *et al.*, 1997).

**Tabela 8** – pH e consumo de ozônio após o tratamento do efluente secundário a diferentes doses e vazão de 5 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup> (valores médios ± desvio padrão, n=2). Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não diferem entre si (p<0,05).

Dose de O <sub>3</sub> , mgL <sup>-1</sup>	pH	Consumo de O <sub>3</sub> ,	
		mgL <sup>-1</sup>	%
50	8,4 b	45,6 ± 0,5	91 ± 1,0 c
100	8,4 b	86,8 ± 1,7	87 ± 1,7 bc
200	8,4 b	164 ± 1,0	82 ± 0,5 b
500	8,6 ab	400 ± 0,7	80 ± 0,1 a
1000	8,8 a	800 ± 0,7	80 ± 0,1 a

Os valores de DBO e as remoções percentuais de DQO e COT após o tratamento do efluente secundário com doses de 50 a 1000 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> à vazão de 5 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup> estão apresentados na **Tabela 9**. Não houve efeito significativo sobre a DBO e a remoção de COT no efluente secundário com o aumento da dose do ozônio. O COT aumentou em média 32% enquanto a DBO permaneceu baixa após o tratamento com ozônio. Por outro lado, a remoção percentual da DQO aumentou significativamente com o aumento da dose de ozônio, chegando a 48% na dose de 1000 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>.

**Tabela 9** – Remoção percentual de DQO e COT e valores de DBO após o tratamento do efluente secundário a diferentes doses e vazão de 5 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup> (valores médios ± desvio padrão, n=2). Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não diferem entre si (p<0,05).

Dose de O <sub>3</sub> , mgL <sup>-1</sup>	DBO <sub>5</sub> , mgL <sup>-1</sup>	Remoção, %	
		DQO	COT
0	3 ± 0 a	-	-
50	3 ± 1 a	8 ± 6 d	28 ± 33 a
100	3 ± 1 a	20 ± 5 c	17 ± 2 a
200	2 a	29 ± 3 bc	28 a
500	6 ± 1 a	37 ± 3 b	35 ± 2 a
1000	7 ± 4 a	48 ± 2 a	51 ± 1 a

Foi realizada uma nova ozonização para o efluente secundário, nas doses de 50 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> e 500 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, a fim de se efetuar uma caracterização mais completa do efluente tratado com ozônio. Os resultados obtidos após a ozonização estão apresentados na **Tabela 10**. O aumento da dose de ozônio de 50 a 500 mgL<sup>-1</sup> resultou em maiores remoções de DQO, cor, lignina e carboidratos no efluente secundário, assim como foi observado para o efluente intermediário (**Tabela 7**) e confirmando os resultados reportados na **Tabela 9**. A aplicação de ozônio no efluente secundário mostrou-se muito eficiente na remoção de cor e lignina, e em menor grau em relação aos carboidratos.

**Tabela 10** - Resultados da segunda ozonização do efluente secundário a diferentes doses e vazão de 5 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup>

Dose O <sub>3</sub> , mgL <sup>-1</sup>	DBO <sub>5</sub> , mgL <sup>-1</sup>	Remoção, %				
		DQO	COT	Cor	Lignina	Carb.
50	3	8	-18	43	72	3
500	9	20	10	86	96	7

O efluente secundário apresentava uma biodegradabilidade inicial muito baixa (relação  $\text{DBO}_5/\text{DQO} = 0,02$ , **Tabela 1**), uma vez que a matéria orgânica biodegradável já havia sido degradada anteriormente pelo tratamento biológico da fábrica de origem. Após a ozonização, a biodegradabilidade do efluente permaneceu muito baixa, tornando-se inviável a realização de um segundo tratamento biológico neste efluente. Isto sugere que a aplicação de ozônio após todo o tratamento biológico não é a mais indicada, uma vez que não se consegue aumentar a biodegradabilidade do efluente para a realização de um novo tratamento biológico subsequente.

### 5.3 - Tratamento biológico do efluente intermediário tratado com ozônio

O efluente intermediário 2 tratado com  $50 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$  foi submetido a um pós-tratamento biológico de bancada, que simulava o processo de lodos ativados com alimentação intermitente.

A **Tabela 11** apresenta os valores de remoção dos parâmetros analisados no efluente intermediário 2, após o tratamento com ozônio e após o tratamento combinado  $\text{O}_3$  + biológico. (Os resultados experimentais das repetições estão apresentados nas tabelas do **Anexo A**).

**Tabela 11** - Valores percentuais de remoção dos parâmetros avaliados no efluente intermediário 2, após o tratamento com  $\text{O}_3$  e após o tratamento combinado  $\text{O}_3$  + biológico (valores médios  $\pm$  desvio padrão,  $n = 2$ )

Parâmetro	Remoção, %*	
	50 $\text{mgO}_3/\text{L}$	50 $\text{mgO}_3/\text{L}$ + Biol.
DQO	$-17 \pm 2$	$47 \pm 2$
$\text{DBO}_5$	$-35 \pm 2$	$91 \pm 1$
Cor	$40 \pm 0$	$36 \pm 3$
Carboidratos	$-3 \pm 1$	$54 \pm 3$
Lignina	$52 \pm 1$	$68 \pm 2$

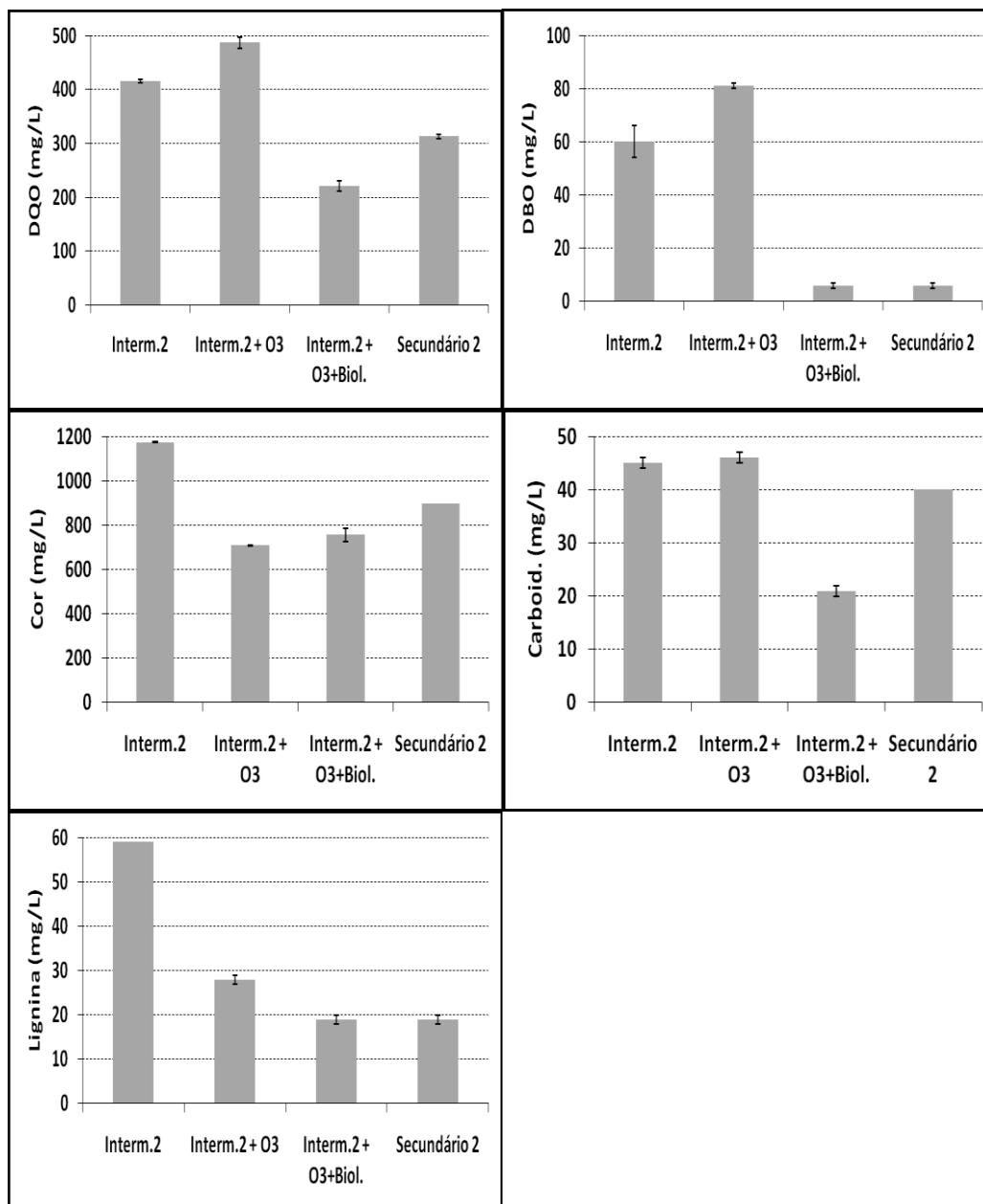
\* Valores de remoção negativos indicam aumento

A ozonização elevou a  $\text{DBO}_5$  do efluente intermediário 2 em 35%, tornando-o mais biodegradável, o que contribuiu para que se atingisse uma remoção de 91% da  $\text{DBO}_5$  após o tratamento biológico. Houve uma remoção de 54% de carboidratos após o tratamento combinado, o que de fato foi conseguido graças ao tratamento biológico, uma vez que a ozonização não objetiva a remoção de carboidratos (aumento de 3% após a ozonização). O contrário pode ser observado para lignina, que após o tratamento combinado apresentou uma remoção de 68%, que foi conseguida em maior parte pelo tratamento com ozônio (52%), uma vez que a lignina é reconhecidamente um composto recalcitrante ao tratamento biológico e o ozônio apresenta uma alta eficiência na remoção desse parâmetro (MÖBIUS e CORDES-TOLLE, 1997; ZHOU e SMITH, 1997; YEBER *et al.*, 1999; EL DIN e SMITH, 2002). Observou-se uma remoção de 40% da cor do efluente intermediário 2 após o tratamento com ozônio, contudo, após o tratamento combinado, essa remoção passou a ser de apenas 36%. A DQO, que teve um aumento de 17% devido à ozonização, após a combinação dos tratamentos ( $\text{O}_3$  + biológico) apresentou uma remoção de 47% no efluente intermediário 2.

Os valores médios dos parâmetros analisados para o efluente intermediário 2, o efluente intermediário 2 após tratamento com  $\text{O}_3$ , o efluente intermediário 2 após o tratamento com  $\text{O}_3$  + biológico e o efluente secundário 2 (tratado final da fábrica) podem ser visualizados na **Figura 7**.

Considerando-se as eficiências de remoção global (remoções alcançadas ao longo de todo o tratamento, tomando-se como ponto de partida o efluente primário), o tratamento combinado efluente intermediário 2 +  $\text{O}_3$  + biológico apresentou maiores remoções que o tratamento da fábrica (após efluente secundário 2) para todos os parâmetros, exceto  $\text{DBO}_5$  e lignina, que apresentaram as mesmas eficiências de remoção (99% e 68%, respectivamente) para ambas as situações. O tratamento combinado removeu 78% da DQO total, enquanto o tratamento da fábrica removeu 69%. Segundo Yousefian e Reeve (2000), o tratamento biológico de uma fábrica sozinho é capaz de remover de 40 a 70% da DQO do efluente. A remoção de carboidratos alcançou 81% no tratamento combinado contra 65% de remoção na fábrica. Em relação à cor, observou-se uma

remoção total de 13% para o efluente intermediário 2 + O<sub>3</sub> e de 7% para efluente intermediário 2 + O<sub>3</sub> + biológico; enquanto o tratamento da fábrica resultou em um aumento de 11% na cor. Segundo GARG e MODI (1999), os tratamentos biológicos convencionais são pouco eficientes na remoção de cor e, em muitos casos, o efluente tratado pode apresentar uma coloração mais acentuada.



**Figura 7** - Valores médios dos parâmetros analisados no efluente intermediário 2 após os tratamentos e no efluente secundário 2 (tratado final da fábrica).



O tratamento combinado  $50 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$  + biológico para o efluente intermediário 2 apresentou-se mais eficiente que a ozonização sozinha (exceto para a remoção de cor). As eficiências de remoção atingidas após o tratamento combinado foram maiores que as alcançadas pelo tratamento da fábrica para todos os parâmetros analisados, exceto  $\text{DBO}_5$  e lignina, que apresentaram eficiências de remoção idênticas às da fábrica. Estes resultados, apesar de satisfatórios, provavelmente teriam sido ainda melhores se a dose de ozônio utilizada no tratamento intermediário fosse maior. Porém, no presente trabalho escolheu-se essa dose mais baixa de ozônio ( $50 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ ) pensando-se no menor tempo gasto para cada tratamento e na redução dos custos associados à aplicação de ozônio.

#### **5.4 - Efeitos dos tratamentos na massa molar da matéria orgânica nos efluentes**

##### **5.4.1 – Caracterização das frações de alta e baixa massa molar dos efluentes antes dos tratamentos**

A separação em frações de alta massa molar (AMM) e baixa massa molar (BMM) foi realizada em amostras dos efluentes primário, intermediário 1, intermediário 2 e secundário, utilizando membrana com limite de exclusão molecular de  $500 \text{ g mol}^{-1}$ .

A recuperação da matéria orgânica, quantificada pelos diferentes parâmetros, nas frações de alta massa molar ( $> 500 \text{ g mol}^{-1}$ ) e baixa massa molar ( $< 500 \text{ g mol}^{-1}$ ) está apresentada na **Tabela 12**. A recuperação dos parâmetros, após a ultrafiltração, não foi total para alguns parâmetros analisados. A lignina apresentou a menor recuperação e AOX foi o parâmetro que apresentou os melhores resultados de recuperação.

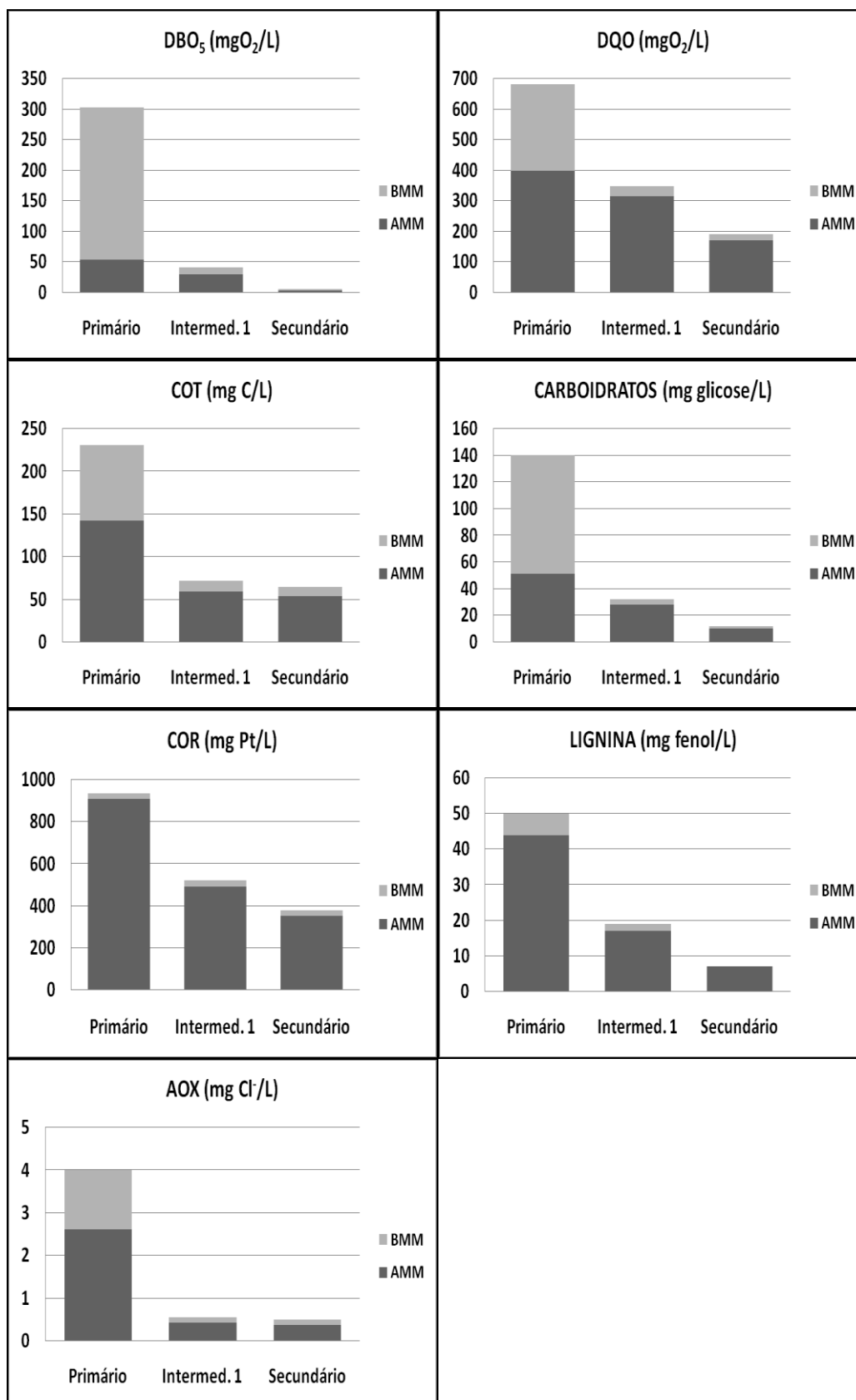
A caracterização dos efluentes após o fracionamento está apresentada na **Figura 8**. A maior parte da DQO, COT, lignina, cor e AOX estava contida na fração de alta massa molar. Em se tratando da cor do efluente, isso pode ser visivelmente notado (**Figura 9**). A fração de baixa massa molar apresentou maior contribuição apenas para  $\text{DBO}_5$  e carboidratos do efluente primário. A fração de

alta massa molar apresentou menor biotratabilidade, sendo responsável por boa parte dos compostos recalcitrantes presentes nos efluentes. A maior recalcitrância da matéria orgânica de alta massa molar indica que o aumento da eficiência do tratamento biológico pode ser alcançado através da conversão da matéria orgânica de alta massa molar em compostos de baixa massa molar (MORAIS *et al*, 2008).

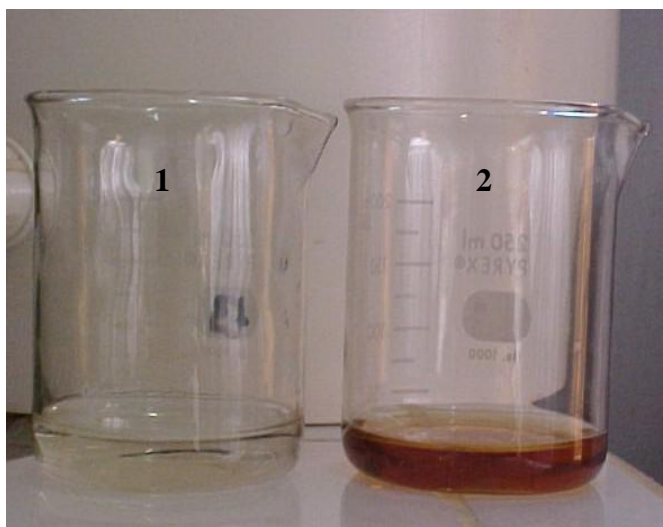
**Tabela 12-** Percentual de recuperação da matéria orgânica após a separação por massa molar (membrana de 500 g mol<sup>-1</sup>)

<b>Parâmetro</b>	<b>Efluente Primário</b>	<b>Efluente Intermediário 1</b>	<b>Efluente Intermediário 2</b>	<b>Efluente Secundário</b>
DQO	68	94	134	98
DBO	73	58	NA	167
Cor	115	88	70	84
Carboid.	124	89	131	86
Lignina	83	66	90	56
COT	86	83	144	105
AOX	133	101	NA	103

NA = não analisado



**Figura 8** – Valores médios de caracterização dos efluentes após a separação por massa molar, utilizando membrana com limite de exclusão molar de 500 g mol<sup>-1</sup>.



**Figura 9** – Visualização dos efluentes após o processo de separação baseada na massa molar: 1 - Baixa massa molar e 2 - Alta massa molar.

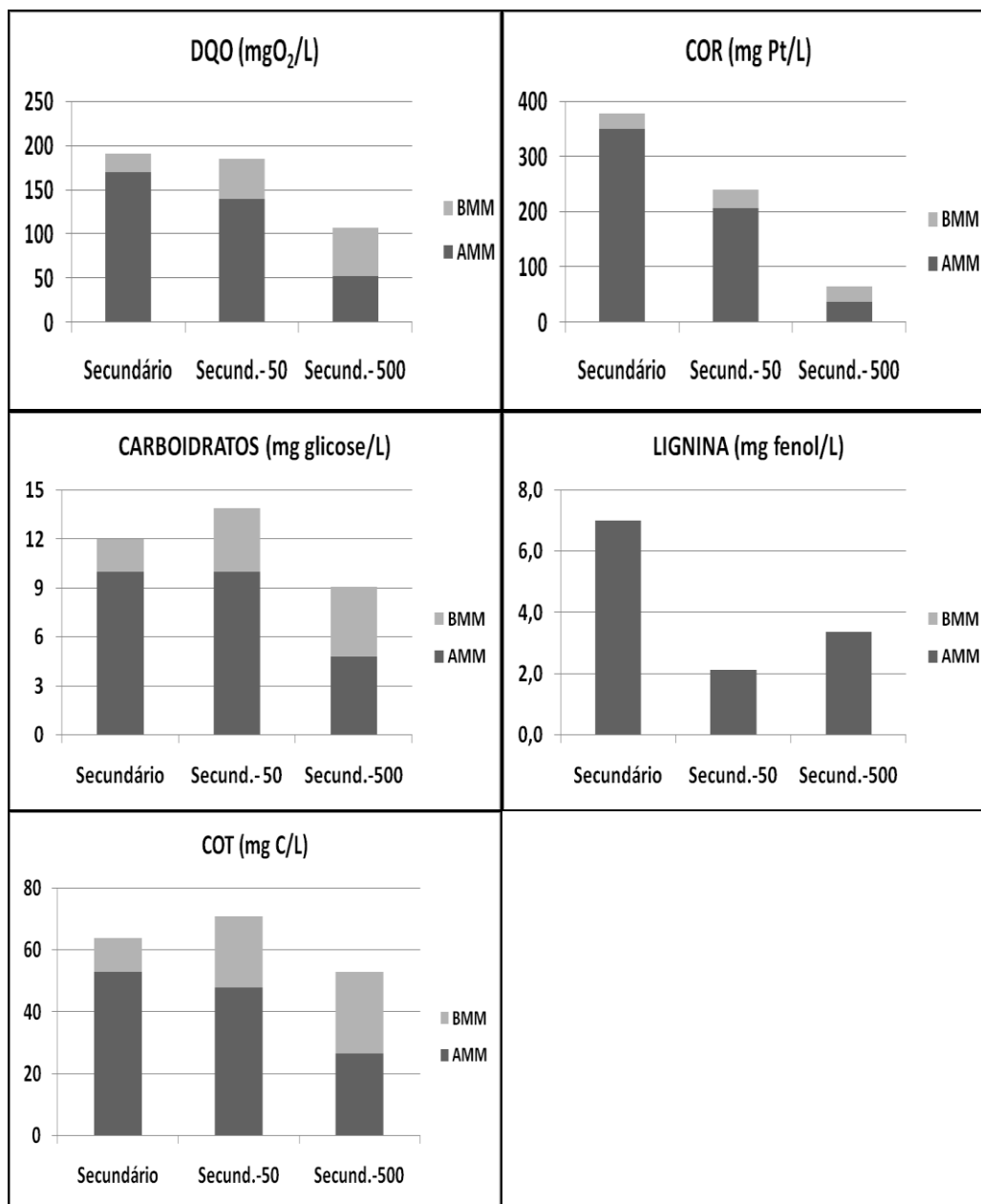
#### **5.4.2 – Caracterização das frações de alta e baixa massa molar dos efluentes após os tratamentos**

A caracterização das frações de alta e baixa massa molar dos efluentes após os tratamentos foi realizada para o efluente secundário, após o tratamento com ozônio nas doses de  $50 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$  e  $500 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ , e para o efluente intermediário 2, após ozonização ( $50 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$  e  $500 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ ) e tratamento biológico de bancada. (Os resultados experimentais estão apresentados nas tabelas do **Anexo A**).

##### **5.4.2.1 - Efluente Secundário**

A **Figura 10** apresenta a quantificação dos parâmetros físico-químicos nas frações de alta e baixa massa molar do efluente secundário antes e após o tratamento com ozônio. Antes da ozonização, todos os parâmetros estavam contidos em maior parte na fração de alta massa molar. O tratamento com ozônio, em ambas as doses, foi capaz de remover parte da fração de alta massa molar para todos os parâmetros analisados, o que é um indicativo de que o ozônio transformou parte dos compostos orgânicos de massa molar superior a  $500 \text{ g mol}^{-1}$

em compostos de massa molar inferior a  $500 \text{ g mol}^{-1}$ . Isto é desejável quando se pretende realizar um pós-tratamento biológico, uma vez que os compostos de baixa massa molar são degradados mais facilmente pelos microrganismos.



**Figura 10** – Valores médios de caracterização das frações de alta e baixa massa molar do efluente secundário antes e após a ozonização nas doses de  $50 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$  e  $500 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ .

Na **Tabela 13** são apresentados os percentuais de remoção dos parâmetros nas frações de alta e baixa massa molar do efluente secundário após o tratamento com ozônio. A fração de alta massa molar, para a dose de 50 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, apresentou remoções que variaram de 4% (para carboidratos) a 71% (lignina), enquanto que para a dose de 500 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, as remoções foram ainda maiores, variando de 50% (COT) a 89% (cor). Já a fração de baixa massa molar apresentou aumentos, que variaram de 22% (cor) a 121% (DQO) para a dose de 50 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, e de 6% (cor) a 162% (DQO) para a dose de 500 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>. A lignina, que não era detectada na fração de baixa massa do efluente, permaneceu inalterada (concentração igual a zero) após a aplicação de ambas as doses de ozônio.

**Tabela 13** - Percentual de remoção\* dos parâmetros nas frações de alta e baixa massa molar do efluente secundário após o tratamento com ozônio

Parâmetro	Secundário - 50 mgO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>		Secundário - 500 mgO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>	
	AMM	BMM	AMM	BMM
DQO	18	-121	69	-162
Cor	41	-22	89	-6
Carboid.	4	-119	53	-136
Lignina	71	0	53	0
COT	9	-109	50	-140

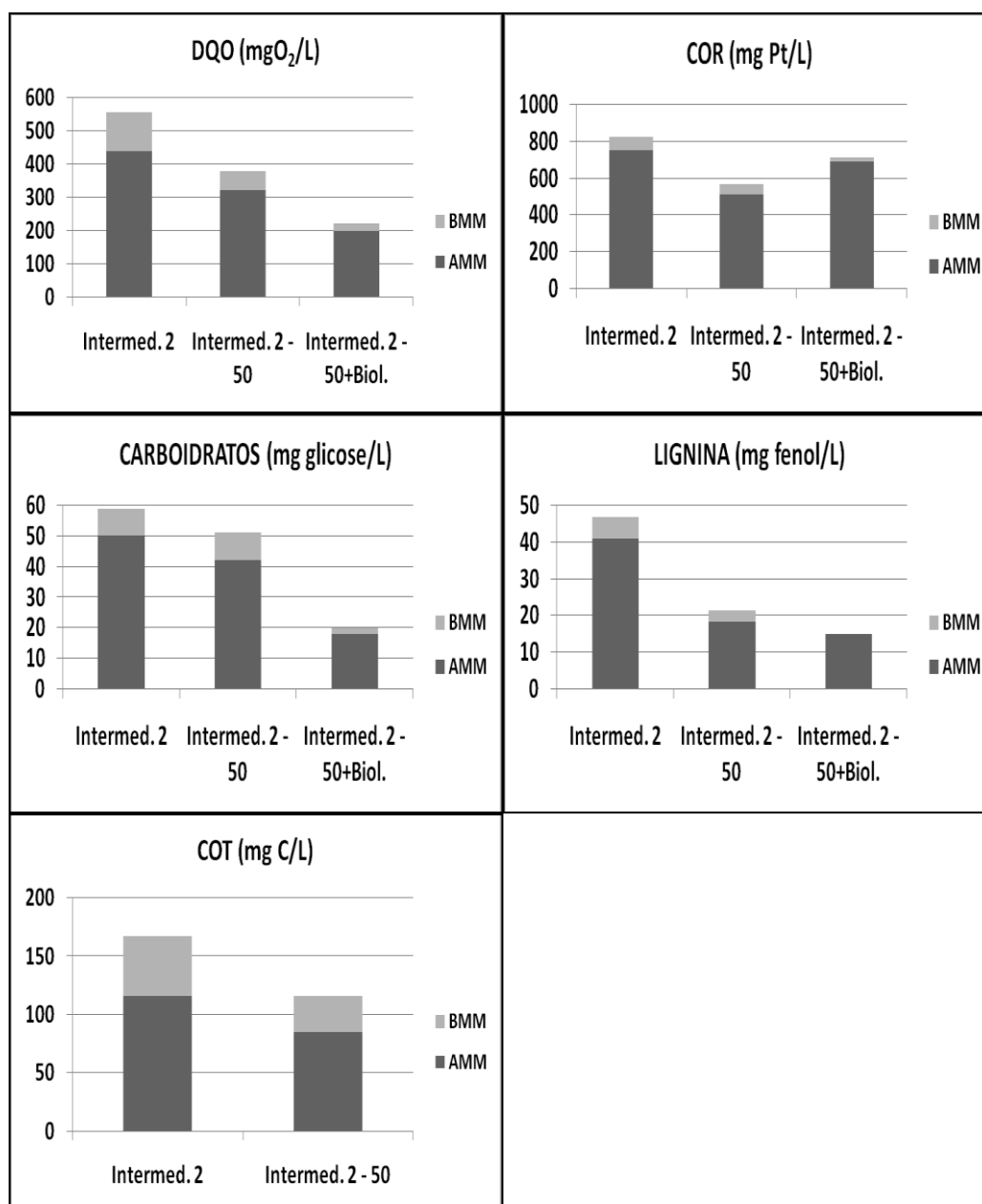
\* Valores de remoção negativos indicam aumento

#### 5.4.2.2 - Efluente Intermediário

O efluente intermediário 2, após o tratamento com ozônio utilizando as doses de 50 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> (Intermed. 2 - 50) e 500 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> (Intermed. 2 - 500) e após o tratamento combinado 50 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> + biológico (Intermed. 2 - 50+Biol.), também foi submetido a um fracionamento utilizando uma membrana com limite de exclusão molecular de 500 g mol<sup>-1</sup>. (Os resultados experimentais da caracterização estão apresentados nas tabelas do **Anexo A**).

A maior parte da DQO, carboidratos, COT, cor e lignina do efluente estava contida na fração de alta massa molar do efluente (**Figura 11**). O tratamento com ozônio, em ambas as doses, foi capaz de remover parte da fração de alta massa

molar e parte da fração de baixa massa molar para todos os parâmetros analisados, diferindo do efluente secundário, para o qual a ozonização só removeu parte da fração de alta massa molar, aumentando a fração de baixa massa.



**Figura 11** – Valores médios de caracterização das frações de alta e baixa massa molar do efluente intermediário 2 antes e após os tratamentos com ozônio e ozônio + biológico.

Na **Tabela 14** são apresentados os percentuais de remoção dos parâmetros físico-químicos nas frações de alta e baixa massa molar do efluente intermediário 2 após os tratamentos. Na dose de 50 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, a fração de alta massa molar apresentou remoções de 15% (carboidratos) a 61% (lignina) e a fração de baixa massa molar apresentou remoções (exceto para carboidratos, que não houve alteração) que variaram de 24% (cor) a 52% (lignina). Na dose de 500 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, as remoções foram ainda maiores, variando de 40% (COT) a 100% (lignina) para a fração de alta massa molar e 26% (carboidratos) a 100% (lignina) para a fração de baixa massa molar. Isto significa que a aplicação de ozônio na dose de 500 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> mostrou-se capaz de remover toda a lignina presente tanto na fração de AMM quanto na de BMM do efluente intermediário 2, o que é muito benéfico, uma vez que a lignina presente na fração de AMM é recalcitrante ao tratamento biológico.

**Tabela 14** - Percentual de remoção dos parâmetros nas frações de alta e baixa massa molar do efluente intermediário 2 após os tratamentos com ozônio e biológico

Parâmetro	Intermed. 2 - 50		Intermed. 2 - 500		Intermed. 2 - 50+Biol.	
	AMM	BMM	AMM	BMM	AMM	BMM
DQO	27	50	56	39	54	80
Cor	32	24	81	56	8	69
Carboid.	15	0	47	26	65	80
Lignina	61	52	100	100	67	100
COT	27	39	40	39	NA	NA

NA = não analisado

Após a realização do tratamento biológico no efluente intermediário 2 pré-tratado com 50 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> (Intermed. 2 - 50+Biol.), a fração de alta massa molar apresentou remoções de 8% (cor) a 67% (lignina), enquanto a fração de baixa massa molar apresentou remoções que variaram de 69% (cor) a 100% (lignina). As remoções de todos os parâmetros analisados foram maiores na fração de baixa



massa molar do que na fração de alta massa molar. Isto confirma que o tamanho molar dos constituintes de uma água residuária afeta sua tratabilidade no tratamento biológico, uma vez que para ser assimilado um composto deve entrar na célula bacteriana e o transporte passivo de compostos hidrofílicos através da membrana celular é restrito a compostos menores que  $500 \text{ g mol}^{-1}$  (SONNENBERG *et al.*, 1995, MORAIS *et al.*, 2008).

## 5.5 - Toxicidade dos efluentes antes e após os tratamentos

### 5.5.1 – Toxicidade aguda

A fim de caracterizar os efluentes quanto à sua toxicidade, foram realizados testes de toxicidade aguda com diferentes concentrações (6,25%, 12,5%, 25%, 50%, 75% e 100%) dos efluentes primário, intermediário 1, intermediário 2 e secundário, utilizando o microcrustáceo *Daphnia similis*. Em nenhum dos testes houve uma mortalidade significativa desses organismos, mesmo quando foram utilizadas concentrações iguais a 100% de efluente. Isto significa que todos os testes apresentaram resultados negativos de toxicidade aguda para os efluentes citados.

Foram realizados, ainda, testes de toxicidade aguda para o efluente secundário após a ozonização nas doses de  $50 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$  e  $500 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$  (vazão de  $5 \text{ mgO}_3 \text{ min}^{-1}$ ), e para o efluente intermediário 2 após a ozonização nas doses de  $50 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$  e  $500 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$  (vazão de  $5 \text{ mgO}_3 \text{ min}^{-1}$ ) e após o tratamento combinado  $\text{O}_3$  + biológico. Também para esses efluentes, os testes com *Daphnia similis* apresentaram resultados negativos de toxicidade aguda. O número de organismos mortos em cada teste pode ser observado nas tabelas do **Anexo B**.

### 5.5.2 – Toxicidade Crônica

Os resultados apresentados na **Tabela 15** apontam para uma remoção da toxicidade crônica ao longo do tratamento. Quando o valor de IC25% não pôde ser calculado (devido a efeitos de estímulo e não de inibição de crescimento), recorreu-se ao método de Dunnett para se obter os valores de CENO e CEO. Para

o efluente primário, concentrações acima de 17,4% já provocam efeitos deletérios ao crescimento da *Pseudokirchneriella subcapitata*, enquanto que para o efluente intermediário essa concentração aumenta para 87,1% (intermediário 1) e 32,2% (intermediário 2). No efluente secundário observou-se um efeito de estímulo ao crescimento do organismo, o qual foi observado a partir da concentração de 12,5% (CEO), e pode ser devido à presença de nutrientes nos efluentes de celulose que favorecem o crescimento.

**Tabela 15** – Efeito crônico dos efluentes antes e após o tratamento com ozônio (vazão de 50 mgO<sub>3</sub>.min<sup>-1</sup>) sobre o crescimento da alga *Pseudokirchneriella subcapitata*

Amostra	IC25%	CENO%	CEO%	VC%
Primário	17,4	NA	NA	NA
Intermediário 1	87,1	NA	NA	NA
Intermediário 2	32,2	NA	NA	NA
Secundário	NC	NC	12,5	<12,5
Intermed. 2 - 50 mgO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>	57,7	NA	NA	NA
Intermed. 2 - 500 mgO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>	NC	50	75	61,2*
Secundário - 50 mgO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>	NC	25	50	35,4*
Secundário - 500 mgO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup>	NC	12,5	25	17,7*
Intermed. 2 - 50 mgO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> +Biol.	NC	50	75	61,2*

NA = não analisado; NC = não calculado pelo programa computacional;

\* valor crônico para estímulo ao crescimento.

Nos efluentes tratados com ozônio, apenas o efluente intermediário 2 tratado com 50 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> apresentou efeito inibitório ao crescimento da alga, mesmo assim a uma concentração de 57,7%. Se considerarmos o lançamento do efluente no corpo receptor, haverá uma grande probabilidade de essa toxicidade ser eliminada pela diluição no corpo receptor. Para os demais efluentes tratados com ozônio, observou-se um estímulo ao crescimento da alga *Pseudokirchneriella subcapitata*, e uma diminuição do valor crônico à medida que se aumenta a dose

de ozônio. O maior estímulo foi encontrado no efluente secundário após aplicação de  $500 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ , em que concentrações do efluente a partir de 25% já provocam esse efeito. É preciso atentar-se para o fato de que tal estímulo, quando excessivo, pode ser prejudicial aos corpos hídricos, pois caso haja um crescimento populacional exagerado das algas, confronta-se com o problema da eutrofização, o qual contribui para a degradação da qualidade da água dos mananciais.

A toxicidade do efluente intermediário 2 diminui com o tratamento com ozônio, chegando a se ter um estímulo ao crescimento na dose de  $500 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ . O efluente secundário após a aplicação de ozônio continuou induzindo o crescimento do organismo-teste, no entanto essa indução foi menor.

O tratamento biológico eliminou a toxicidade do efluente intermediário 2 tratado com  $50 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ , chegando a causar um estímulo ao crescimento do organismo-teste.

## 6 - CONCLUSÕES

- ✓ O tratamento intermediário com ozônio entre dois tratamentos biológicos (biológico curto tempo +  $O_3$  + biológico) resultou em maiores eficiências de remoção que as alcançadas pelo tratamento biológico da fábrica para os parâmetros DQO, carboidratos e cor.
- ✓ A ozonização do efluente secundário mostrou-se muito eficiente na remoção de cor, lignina, DQO e COT.
- ✓ Não se recomenda a aplicação de ozônio antes de um tratamento biológico pelo menos parcial, uma vez que a ozonização do efluente primário levou à redução de sua biodegradabilidade, o que prejudicaria o tratamento biológico.
- ✓ A vazão de ozônio de  $5 \text{ mgO}_3 \text{ min}^{-1}$  resultou em menores concentrações de ozônio residual e maiores remoções percentuais de DBO, DQO e COT do que a vazão de  $50 \text{ mgO}_3 \text{ min}^{-1}$ , para as doses de 50 a  $1000 \text{ mgL}^{-1}$  aplicadas ao efluente primário, o que demonstra que a primeira vazão pode ser economicamente mais viável devido ao menor desperdício de ozônio.
- ✓ O tratamento com ozônio reduziu a proporção da matéria orgânica na fração de alta massa molar dos efluentes intermediário e secundário, transformando-a em compostos de baixa massa molar. Tal redução é desejável, já que esses últimos são mais facilmente degradados em tratamento biológico subsequente.
- ✓ Os efluentes primário e intermediário apresentaram toxicidade crônica, na forma de inibição de crescimento de algas, porém o tratamento biológico removeu essa toxicidade. O tratamento com ozônio diminuiu a toxicidade crônica do efluente intermediário quando aplicada uma dose de  $50 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$  e eliminou essa toxicidade na aplicação da dose de  $500 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$ .
- ✓ O efluente secundário estimulou o crescimento das algas e o tratamento com ozônio diminuiu esse estímulo, com efeito proporcional à dose de ozônio aplicada.

## 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12713: Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade Aguda – Método de Ensaio com *Daphnia spp* (Cladocera, Crustácea). Rio de Janeiro: 2004.
- ABNT-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12648: Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade Crônica – Método de Ensaio com algas (Chlorophyceae). Rio de Janeiro: 2005.
- ABNT-ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13373: Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade Crônica – Método de Ensaio com *Ceriodaphnia sp* (Cladocera, Crustácea). Rio de Janeiro: 2005.
- ADAMS, W.J. Aquatic toxicology testing methods. In: HOFFMAN, D.J.; RATTNER, B.A.; BURTON Jr., G.A.; CAIRNS Jr., J. (eds.) Handbook of Ecotoxicology. Boca Raton. Lewis Publishers. London, 1995.
- ALATON, A.; BALCIOGLU, I.A. The effect of pre-ozonation on the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C treatment of raw and biologically pre-treated textile industry wastewater. *Water Science and Technology*, vol.45, n.12, p.297-304. 2002.
- ALLAN, J.D. Life history patterns in zooplankton. *The American Naturalist*, v.110, n.971. p.165-180. 1976.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, vol.27, n.5, p.818-824. 2004.
- ALVARES, A.B.C.; DIAPER, C.; PARSONS, S.A. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - a review. *Environ. Technol.*, vol.22, p.409-427. 2001.
- AMERO, B.; HILLEKE, J. An advancement in effluent decolorization using ozone. In: *TAPPI Environ. Conf. Proc.*, Boston, Mass., USA, vol.2, p.597-608. 1993.
- AMIRI, M.C., GHODBANAN, S. Effect of Metal Alt Coagulants on Treatment of Activated Sludge Effluent in Sulfite Mill Pulp and Paper Plant. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, vol.21, p.110-117. 2002.
- APARICIO, M.A.; EIROA, M.; KENNES, C.; VEIGA, M.C. Combined post-ozonation and biological treatment of recalcitrant wastewater from a resin-producing factory. *Journal of Hazardous Materials*, vol.143, p.285-290. 2007.
- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: APHA, AWWA, WEF. 20.ed., 1998.

- ARCHIBALD, F.; ROY-ARCAND, L. Photodegradation of high molecular weight kraft bleachery effluent organochlorine and color. *Water Research*, vol.29, n.2, p.661-669. 1995.
- ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I.A. Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV-C and their sequential application. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol.76, n.1, p.53-60. 2001.
- ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A.; DURAN, N. Remediation of kraft effluent by ozonation: effect of applied ozone concentration and initial pH. *Ozone: Sci. Eng.*, vol.26, n.3, p.317-322. 2004.
- BAJPAI, P. Microbial degradation of pollutants in pulp mill effluents. *Adv. Appl. Microbiol.*, vol.48, p.79-134. 2001.
- BAUMAN, H. D. Ozonation of a kraft mill effluent. *Tappi Journal*, vol.57, n.5, p.116-119. 1974.
- BELTRAN, F. J.; GARCIA-ARAYA, J. F.; ACEDO, B. Advanced oxidation of atrazine in water - I. Ozonation; II. Ozonation combined with ultraviolet radiation. *Water. Res.*, vol.28, n.10, p.2153-2174. 1994.
- BELTRAN, F.J.; GARCIA-ARAYA, J.F.; FRADES, J.; ALVAREZ, P.; GIMENO, O. Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters. *Water Res.* 33, p.723. 1999a.
- BELTRAN, F.J.; GARCIA-ARAYA, J.F.; ALVAREZ, P.M. Winedistillery wastewater degradation 1.Oxidative treatment using ozone and its effect on the wastewater biodegradability. 2. Improvement of aerobic biodegradation by means of an integrated chemical (ozone)-biological treatment. *J. Agric. Food Chem.* 47, p.3911. 1999b.
- BIJAN, L.; MOHSENI, M. Using ozone to reduce recalcitrant compounds and to enhance biodegradability of pulp and paper effluents. *Water Science and Technology*, vol.50, n.3, p.173-182. 2004.
- BIJAN, L.; MOHSENI, M. Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds. *Water Research*, vol.39, p.3763-3772. 2005.
- BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel. **Relatório Estatístico 2007/2008**. Disponível em <http://www.bracelpa.org.br>. Acessado em outubro de 2008.
- BURTON, G.L.; MACPHERSON, C. Sediment toxicity testing issues and methods. In: HOFFMAN, D.J.; RATTNER, B.A.; BURTON Jr., G.A.; CAIRNS Jr., J. (eds.) *Handbook of Ecotoxicology*. Boca Raton. Lewis Publishers. London, 1995.

- CATALKAYA, E.C.; KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials* B139, p.244–253. 2007.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Métodos de avaliação da toxicidade de poluentes a organismos aquáticos. vol.1, São Paulo, 1999.
- CHANG, C.N.; MA, Y.S.; FANG, G.C.; CHAO, A.C.; TSAI, M.C.; SUNG, H.F. Decolorizing of lignin wastewater using the photochemical UV/TiO<sub>2</sub> process. *Chemosphere*, vol.56, p.1011–1017. 2004.
- CHEN, W.; HORAN, N.J. The Treatment of a High Strength Pulp and Paper Mill Effluent for Wastewater Re-Use III) Tertiary Treatment Options for Pulp and Paper Mill Wastewater to Achieve Effluent Recycle. *Environmental Technology*, vol.19, n.2, p.173–182. 1998.
- CHERNICHARO, C.A.L.; DANIEL, L.A.; SENS, M.; CORAUCCI FILHO, B. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. PROSAB. Belo Horizonte, 2001.
- DAHLMAN, O.B., REIMANN, A.K., STROMBERG, L.M., MORCK, R.E. High molecular weight effluent materials from modern ECF and TCF bleaching. *Tappi Journal*, vol.78, n.12, p.99-109. 1995.
- DEL RÍO, J.C.; SPERANZA, M.A.; GUTIÉRREZ, A.; MARTÍNEZ, M.J.; MARTÍNEZ, A.T. Lignin attack during eucalypt wood decay by selected basidiomycetes: a Py-GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol.64, n.2, p.421–431. 2002.
- DI IACONI, C.; LÓPEZ, A.; RAMADORI, R.; PASSINO, R. Tannery wastewater treatment by sequencing batch biofilm reactor. *Environ. Sci. Technol.*, vol.37, p.3199-3205. 2003.
- EL-DIN, M.G.; SMITH, D.W. Ozonation of kraft pulp mill effluents: process dynamics. *Journal of Environmental Engineering and Science*, vol.1, n.1, p.45-57. 2002.
- ENGWALL, M.A.; PIGNATELLO, J.J.; GRASSO, D. Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction. *Water Res.*, vol.33, p.1151. 1999.
- ERIKSSON, K.; KOLAR, M. Microbial degradation of chlorolignins. *Environ. Sci. Technol.*, vol.19, p.1086-1089. 1985.
- FALEIROS, M. Ecoeficiência: a busca incansável pela produção mais limpa. *O Papel*, n.7(julho), p.34-38, 2008.

- FONTANIER, V.; FARINES, V.; ALBET, J.; BAIG, S.; MOLINIER, J. Study of catalyzed ozonation for advanced treatment of pulp and paper mill effluents. *Water Research*, vol.40, n.2, p.303-310. 2005.
- FRACÁCIO, R. Estudos limnológicos e ecotoxicológicos (laboratoriais e *in situ*), com ênfase na avaliação de toxicidade de metais e de pesticidas organoclorados em peixes (*Danio rerio* e *Poecilia reticulata*) – Sub-bacia do rio Monjolinho. 2006. 209p. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) Universidade Federal de São Carlos. UFSCar, 2006.
- FREIRE, R.S.; KUNZ, A.; DURÁN, N. Some chemical and toxicological aspects about paper mill effluent treatment with ozone. *Environ. Technol.*, vol.21, p.717-721. 2000.
- FREIRE, R. S.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N. Remediation and toxicity removal from Kraft E1 paper mill effluent by ozonation. *Environ. Technol.*, vol.22, n.8, p.897-904. 2001.
- GARG, S.K.; MODI, D.R. Decolorization of pulp-paper mill effluents by white-rot fungi. *Critical Reviews in Biotechnology*, v.19, p.85-112. 1999.
- GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, vol.8, p.501-551. 2004a.
- GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, vol.8, p.553-597. 2004b.
- GRADY JR., C.P.L.; DAIGGER, G.T.; LIM, H.C. Biological wastewater treatment. 2ed., Nova Iorque: *Marcel Dekker Inc.*, 1999.
- HALL, E.R.; RANDLE, W.G. AOX removal from bleached kraft mill wastewater: a comparison of three biological treatment processes. *Water Science and Technology*, v.26, n.1-2, p.387-396. 1992.
- HOFFMAN, D.J.; RATTNER, B.A.; BURTON Jr., G.A.; CAIRNS Jr., J. (eds.) Handbook of Ecotoxicology. Boca Raton. Lewis Publishers. London, 1995.
- HOSTACHY, J.C.; LENON, G.; PISICCHIO, J.L.; COSTE, C.; LEGAY, C. Reduction of pulp and paper mill pollution by ozone treatment. *Water Science and Technology*, vol.35, n.2-3, p.261–268. 1997.
- JOKELA, J.K., LAINE, M., EK, M., SALKLNJA-SALONEN, M. Effect of biological treatment on halogenated organics in bleached kraft pulp mill effluents studied by molecular weight distribution analysis. *Environ. Sci. Technol.*, vol.27, n.3, p.547-557. 1993.



- JORDÃO, E.P. Tecnologias de Tratamento de Esgoto Sanitário no Brasil: Situação Atual e Tendências Futuras. Disponível em <http://www.fenasan.com.br/encontrotecnico/palestras08/2008/09h00eduardopachecojordaoaud120-08.pdf>. São Paulo, 2008. Acessado em junho de 2009.
- KARRER, N.J.; RYHINER, G.; HEINZLE, E. Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. *Water Res.*, vol.31, n.5, p.1013-1020. 1997.
- KITIS, M.; ADAMS, C.D.; DAIGGER, G.T. The effects of Fenton's reagent pre-treatment on the biodegradability of non-ionic surfactants. *Water Res.* 33, p.2561. 1999.
- KONDURU, R.R.; LISS, S.N.; ALLEN, D.G. Recalcitrant organics emerging from biological treatment of kraft mill effluents. *Water Quality Research Journal of Canada*, vol.36, n.4, p.737-757. 2001.
- KOSTAMO, A.; KUKKONEN, J.V.K. Removal of resin acids and sterols from pulp mill effluents by activated sludge treatment. *Water Research*, vol.37, n.12, p.2813-2820. 2003.
- KOSTAMO, A.; HOLMBOM, B.; KUKKONEN, J.V.K. Fate of wood extractives in wastewater treatment plants at kraft pulp mills and mechanical pulp mills. *Water Research*, vol.38, n.4, p.972-982. 2004.
- KREETACHAT, T.; DAMRONGSRI, M.; PUNSUWON, V.; VAITHANOMSAT, P.; CHIEMCHASRI, C.; CHOMSURIN, C. Effects of ozonation process on lignin-derived compounds in pulp and paper mill effluents. *Journal of Hazardous Materials*, vol.142, p.250-257. 2007.
- KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROHWEDDER, J. J. R.; DURÁN, N.; MANSILLA, H.; RODRIGUEZ, J. Construção e Otimização de um Sistema para Produção e Aplicação de Ozônio em Escala de Laboratório. *Química Nova*, vol.22, n.3, p.425-428. 1999.
- LAGE FILHO, F. A. Avaliação da filtração e ozonização de efluente sanitário primário: aspectos de inativação microbiana e variáveis de ozonização. *Química Nova*, vol.31, n.2, 2008).
- MANSILLA, H.D.; YEBER, M.C.; FREER, J.; RODRÍGUEZ, J.; BAEZA, J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. *Water Science and Technology*, vol.35, n.4, p.273-278. 1997.
- MANSILLA, H. D.; LIZAMA, C.; GUTARRA, A.; RODRÍGUEZ, J. Tratamento de resíduos líquidos de la industria de celulosa y textil. In *Ciencia y Tecnología para el Desarrollo*, p.285-294. 2001.

- MARCO, A.; ESPLUGAS, S.; SAUM, G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Water Science and Technology*, vol.35, n.4, p.321–327. 1997.
- MASTEN, S.J.; DAVIES, S.H.R. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. *Environ. Sci. Technol.*, vol.28, p.180A-185A. 1994.
- MASTIN, B.J.; SHERRARD, R.M.; RODGERS Jr, J.H.; SHAH, Y.T. Hybrid cavitation/constructed wetland reactors for treatment of chlorinated and non-chlorinated organics. *Chem. Eng. Technol.* 24, p.97. 2001.
- MELNYK, P. B.; JUDKINS, D.; NETZER, A. An ozone reactor for color removal from pulp bleachery wastes. *Tappi Journal*, vol. 60, n.3, p.97-100. 1977.
- MÖBIUS, C.H.; CORDES-TOLLE, M. Enhanced biodegradability by oxidative and radiative wastewater treatment. *Water Science and Technology*, vol.35, n.2-3, p.245-250. 1997.
- MOHAN, S.V.; KARTHIKEYAN, J. Removal of lignin and tannin colour from aqueous solution by adsorption onto activated charcoal. *Journal of Environment and Pollution*, vol.97, n.1-2, p.183-187. 1997.
- MOKFIENSKI, J.J. Alternativas para remoção de matéria orgânica recalcitrante de efluentes de branqueamento. *Monografia apresentada à Universidade Federal de Viçosa*. Viçosa - MG, Brasil, 2004.
- MORAIS, A.A. Uso de ozônio como pré e pós-tratamento de efluentes da indústria de celulose kraft branqueada. *Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa*. Viçosa – MG, Brasil, 2006.
- MORAIS, A.A.; MOUNTEER, A.H.; SILVEIRA, D.S.A.; REGAZZI, A.J.; BRANDÃO, F.D.; OLIVEIRA, J.A. Uso de ozônio para melhoria do tratamento biológico de efluentes da indústria de celulose. In: *XXX Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental – AIDIS*. Punta del Este, Uruguai. 2006.
- MORAIS, A.A.; MOUNTEER, A.H.; SILVEIRA, D.S.A. Improvement of eucalyptus bleached kraft pulp effluent treatment through combined ozone-biological treatment. *Tappi Journal*, Fevereiro de 2008.
- MOUNTEER, A.H.; COLODETTE, J.L.; SILVA, D.O. Treatment efficiency of eucalypt kraft pulp bleaching effluents: influence of dissolved organic matter. *Tappi Journal*, vol.1, n.2, p.26-32. 2002.
- MOUNTEER, A.H.; MOKFIENSKI, J.J. Removal of recalcitrant organic matter in kraft pulp bleaching effluents by ozone (in Portuguese). *O Papel*, vol.66, n.3, p.64-70. 2005.

- MOUNTEER, A.H.; PEREIRA, R.O.; MORAIS, A.A.; RUAS, D.B.; SILVEIRA, D.S.A.; VIANA, D.B.; MEDEIROS, R.C. Advanced oxidation of bleached eucalypt kraft pulp mill effluent. *Water Science and Technology*, vol.55, n.6, p.109–116. 2007.
- NISHIJIMA, W.; FAHMI, H.; MUKAIDANI, T.; OKADA, M. DOC removal by multi-stage ozonation-biological treatment. *Water Res.*, vol.37, p.150. 2003.
- PARADA, B.; REQUIXA, A.; FIGUEIREDO, A.; MOTA, A. Infertilidade Masculina e Factores Ambientais. *Acta Urológica*, vol. 21, nº.4. 2004.
- PERALTA-ZAMORA, P.; ESPÓSITO, E.; REYES, J.; DURÁN, N. R. Remediação de Efluentes Derivados da Indústria de Papel e Celulose. Tratamento Biológico e Fotocatalítico. *Química Nova*, v.20, n.2, p.186-190. 1997.
- PIEIDADE, A.L.F.; FURLEY, T.H.; FILHO, A.O. Avaliação da contaminação da região do entorno do emissário da Aracruz Celulose por compostos organoclorados. In: *Congresso Brasileiro da Associação Técnica de Celulose e Papel - ABTCP*, 36, 2003, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 2003. 1 CD-ROM.
- PIRES, E.C.; BUZZINI, A.P. Avaliação do desempenho de um reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) no tratamento de licor negro diluído proveniente de uma indústria de polpa kraft. In: *Congresso Brasileiro da Associação Técnica de Celulose e Papel - ABTCP*, 32, 1999, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1999. 1 CD-ROM.
- POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater - a review. *Sci. Total Environ.*, vol.333, p.37–58. 2004.
- RACHWAL, A.J.; FOSTER, D.M.; HOLMES, M. Combining Ozone/Advanced Oxidation and Biological Filtration Processes for Organics Removal from Water. *Proceedings Water Quality Technology*. Conference Toronto, Ontario, 1992.
- RAND, G.M.; PETROCELLI, S.R. Fundamentals of aquatic toxicology: methods and application. Hemisphere Publishing Corporation. London, 1985.
- ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposal alternative. *Bioresource Technol.*, vol.77, p.247-255. 2001.
- RUAS, D.B. Combinação de tratamentos químico e biológico para a remoção de DQO recalcitrante em efluentes industriais. *Relatório Final de Iniciação Científica PIBIC/CNPq apresentado à Universidade Federal de Viçosa*. Viçosa - MG, Brasil, 2005.

- RUAS, D.B.; MOUNTEER, A.H.; LOPES, A.C.; GOMES, B.L.; BRANDÃO, F.D.; GIRONDOI, L.M. Combined chemical biological treatment of bleached eucalypt kraft pulp mill effluent. *Water Science and Technology*, vol.55, n.6, p.143-150. 2007.
- SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today*, vol.76, p.310–315. 2002.
- SCOTT, J.P.; OLLIS, D.F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environ. Prog.*, vol.14, p.88-103. 1995.
- SEVIMLI, M. F.; SARIKAYA, H. Z. Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dyes concentration. *J. Chem. Technol. Biotech.*, vol.77, p.842-850. 2002.
- SILVEIRA, D.S.A. Minimizando a matéria orgânica recalcitrante em efluentes industriais. *Relatório Final de Iniciação Científica PIBIC/CNPq apresentado à Universidade Federal de Viçosa*. Viçosa - MG, Brasil, 2006.
- SOARES, C.H.; DURÁN, N. Degradation of low and high molecular mass fraction of kraft E1 effluent by *Trametes villosa*. *Environ. Technol.*, 1998.
- SONNENBERG, L.B., WIMER, P., ARD, T.A. Transformations of wastewater during biological treatment. In: *International Environmental Conference*, 1995. *Tappi Proceedings*, p.219–231. 1995.
- SOUZA, L.C.; MOUNTEER, A.H.; SILVA, C.M.; DALVI, L.C. A study on biological removal of recalcitrant organic matter in eucalypt kraft pulp ECF bleaching filtrates. In: *2003 International Environmental, Health and Safety Conference*, Portland. CD-ROM, Session 19, p.1-10. Tappi Press, Atlanta. 2003.
- SPRINGER, A. M. Industrial environmental control - Pulp and paper industry. 2. ed. *Atlanta: Tappi Press*. 1993.
- STAEHELIN, J.; HOIGNE, J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation of hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 16, p.676. 1982.
- STAEHELIN J.; HOIGNE J. (1985). Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environ. Sci. Technol.*, vol.19, n.12, p.1206-1213.
- THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY, M.; FORSTER, C.F. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource Technol.*, vol.77, n.3, p.275-286. 2001.

- USEPA – United States Environmental Protection Agency. Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms. 5ª edição. *Office of Water* (4303T).1200 Pennsylvania Avenue, NW. Washington, DC 20460. 2002a.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater organisms. 4ª edição. *Office of Water* (4303T).1200 Pennsylvania Avenue, NW. Washington, DC 20460. 2002b.
- VAN DER KRAAK, G. J., MUNKITTRICK, K. R., MCMASTER, M. E., PORTT, C. B., CHANG, J. P. Exposure to bleached kraft pulp mill effluent disrupts the pituitary – gonadal axis of white sucker at multiple sites. *Toxicology and Applied Pharmacology*, vol. 115. 1992.
- VON SPERLING, M. Princípios básicos de tratamento de esgotos, 1 ed., Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, v. 2. 1996.
- VON SPERLING, M. Lodos ativados, 2 ed., Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, v. 4. 1997.
- WÖRSTER, H.E.; COSTA, M.M.; COLODETTE, J.L. Utilização do ozônio no tratamento terciário de efluentes de fábricas de celulose kraft branqueada de eucalipto. *Relatório Técnico de Pesquisa apresentado à FAPEMIG*. Viçosa - MG, Brasil, 1997.
- XAVIER, C.R.; BECERRA, J.; HERNÁNDEZ, V.; CHAMORRO, S.; VIDAL, G. Effects of phytosterols contained in pulp mill effluent on *D. magna* and *D. obtuse*. In: Sixth International Conference on Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents, 2006, Vitória. **Anais...** Vitória: 2006. CD-ROM.
- YEGER, M.C.; RODRÍGUEZ, J.; FREER, J.; BAEZA, J.; DURÁN, N.; MANSILLA, H.D. Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater. *Chemosphere*, vol. 39, n.10, p.1679-1688. 1999.
- YOUSEFIAN, S.; REEVE, D.W. Classes of compounds responsible for COD and colour in bleached kraft mill effluents. In: *Proc. International Environmental Conference*. Tappi Press, Atlanta, p.1-9. 2000.
- ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. Ecotoxicologia Aquática - Princípios e Aplicações. São Carlos. RiMa: 2006.
- ZHOU, H.; SMITH, D.W. Process parameter development for ozonation of kraft pulp mill effluents. *Water Science and Technology*, vol.35, n.2–3, p.251-259. 1997.

## **ANEXOS**

### **Dados experimentais e resultados preliminares**

## ANEXO A - RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

**Tabela A1** - Caracterização físico-química dos efluentes primário, intermediário 1, intermediário 2, secundário 1 e secundário 2

Parâmetro	Primário	Intermed.1	Intermed.2	Secund.1	Secund.2
pH	7,9	8,0	8,3	8,1	8,8
DQO, mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	1009	366	412	190	312
	994	373	418	193	308
	994	366	418	203	318
DBO <sub>5</sub> , mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	410	72	68	3	7
	405	72	56	3	5
	435	70	56	3	6
COT, mgC L <sup>-1</sup>	266	87	115	61	85
	265	87	-	60	-
	267	-	-	-	-
Carboidratos, mg glicose L <sup>-1</sup>	114	37	47	14	40
	109	36	44	13	39
	114	34	44	14	40
Lignina, mg fenol L <sup>-1</sup>	61	28	59	13	19
	60	29	59	13	18
	59	29	-	13	-
Cor, mgPt L <sup>-1</sup>	809	588	1177	451	899
	818	598	1170	446	899
	812	588	-	448	-
AOX, mgCl <sup>-</sup> L <sup>-1</sup>	3,2	0,52	-	0,50	-
	2,9	0,55	-	0,44	-
	3,0	-	-	-	-

**Tabela A2** - Resultados experimentais do tratamento químico com ozônio, na vazão de 5 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup>, para o efluente primário

Dose de O <sub>3</sub> , mg L <sup>-1</sup>	Repetição	DQO, mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	DBO <sub>5</sub> , mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	COT, mgC L <sup>-1</sup>
50	1	773	195	129
		859	205	-
		693	175	-
	2	746	175	116
		593	145	-
		599	145	-
100	1	953	265	201
		919	255	-
		946	265	-
	2	859	195	160
		866	205	-
		853	215	-
200	1	806	245	144
		953	265	-
		926	245	-
	2	839	205	144
		839	195	-
		859	195	-
500	1	753	270	134
		779	270	-
		766	280	-
	2	646	270	123
		646	270	-
		633	240	-
1000	1	693	260	109
		666	280	-
		659	260	-
	2	1106	320	139
		859	310	-
		853	330	-



**Tabela A3** - Resultados experimentais do tratamento químico com ozônio, na vazão de 50 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup>, para o efluente primário

Dose de O <sub>3</sub> , mg L <sup>-1</sup>	Repetição	DQO, mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	DBO <sub>5</sub> , mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	COT, mgC L <sup>-1</sup>
100	1	946	383	175
		919	368	-
		933	383	-
	2	1193	443	160
		1233	443	-
		1213	443	-
200	1	799	323	165
		799	323	-
		779	323	-
	2	1073	398	198
		1059	413	-
		1066	383	-
300	1	1026	338	177
		1019	338	-
		979	323	-
	2	846	323	174
		853	338	-
		833	308	-
400	1	979	338	166
		999	353	-
		999	323	-
	2	939	353	157
		973	383	-
		946	353	-
500	1	973	353	163
		973	368	-
		953	383	-
	2	1219	458	192
		1213	443	-
		1259	458	-

**Tabela A3** – Continuação

<b>Dose de O<sub>3</sub>, mg L<sup>-1</sup></b>	<b>Repetição</b>	<b>DQO, mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup></b>	<b>DBO<sub>5</sub>, mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup></b>	<b>COT, mgC L<sup>-1</sup></b>
600	1	953	413	132
		993	398	-
		959	398	-
	2	1199	383	132
		1126	383	-
		1159	383	-
700	1	986	398	94
		966	383	-
		1019	398	-
	2	1159	383	158
		1173	398	-
		1139	368	-
800	1	986	338	107
		979	323	-
		993	323	-
	2	1006	398	156
		1019	383	-
		1026	368	-
900	1	873	263	123
		819	263	-
		866	248	-
	2	1046	353	158
		979	353	-
		1019	353	-
1000	1	1026	413	198
		1113	413	-
		1086	398	-
	2	886	278	149
		919	263	-
		879	263	-

**Tabela A4** - Resultados experimentais do tratamento químico com ozônio (vazão de 5 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup>) para o efluente intermediário 1

Dose de O <sub>3</sub> , mg L <sup>-1</sup>	Repetição	DQO, mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	DBO <sub>5</sub> , mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	COT, mgC L <sup>-1</sup>
50	1	428	100	71
		448	95	-
		442	100	-
	2	455	100	77
		412	110	-
		422	100	-
100	1	415	70	68
		405	70	-
		395	65	-
	2	395	85	79
		378	95	-
		365	95	-
200	1	348	95	66
		375	85	-
		345	90	-
	2	348	65	69
		342	70	-
		335	80	-
500	1	328	85	43
		302	75	-
		312	75	-
	2	332	95	57
		328	85	-
		335	90	-
1000	1	262	85	72
		265	85	-
		255	80	-
	2	248	95	61
		258	100	-
		258	95	-

**Tabela A5** - Resultados experimentais do tratamento químico com ozônio (vazão de 5 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup>) para o efluente intermediário 2

Dose de O <sub>3</sub> , mg L <sup>-1</sup>	DQO, mg L <sup>-1</sup>	DBO <sub>5</sub> , mg L <sup>-1</sup>	COT, mg L <sup>-1</sup>	Cor, mg L <sup>-1</sup>	Lignina, mg L <sup>-1</sup>	Carb., mg L <sup>-1</sup>
50	476	80	99	705	29	47
	500	82	-	711	28	46
	486	-	-	-	28	-
500	370	52	92	196	5,5	36
	370	54	-	197	5,4	37
	356	-	-	-	5,4	-

**Tabela A6** - Resultados experimentais do tratamento químico com ozônio (vazão de 5 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup>) para o efluente secundário (1ª ozonização)

Dose de O <sub>3</sub> , mg L <sup>-1</sup>	Repetição	DQO, mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	DBO <sub>5</sub> , mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	COT, mgC L <sup>-1</sup>
50	1	166	3	24
		190	-	-
		173	-	-
	2	180	3	63
		196	-	-
		166	-	-
100	1	156	3	51
		160	-	-
		143	-	-
	2	146	3	49
		163	-	-
		170	-	-
200	1	136	2	44
		150	-	-
		140	-	-
	2	130	2	43
		143	-	-
		133	-	-

**Tabela A6** – Continuação

Dose de O <sub>3</sub> , mg L <sup>-1</sup>	Repetição	DQO, mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	DBO <sub>5</sub> , mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	COT, mgC L <sup>-1</sup>
500	1	123	7	38
		113	-	-
		123	-	-
	2	126	5	40
		130	-	-
		126	-	-
1000	1	106	4	29
		100	-	-
		96	-	-
	2	96	10	30
		106	-	-
		106	-	-

**Tabela A7** - Resultados experimentais do tratamento químico com ozônio (vazão de 5 mgO<sub>3</sub> min<sup>-1</sup>) para o efluente secundário (2ª ozonização)

Dose de O <sub>3</sub> , mg L <sup>-1</sup>	DQO, mg L <sup>-1</sup>	DBO <sub>5</sub> , mg L <sup>-1</sup>	COT, mg L <sup>-1</sup>	Cor, mg L <sup>-1</sup>	Lignina, mg L <sup>-1</sup>	Carb., mg L <sup>-1</sup>
50	173	3	71	259	3,7	13
	180	3	-	257	3,7	15
	186	-	-	-	3,6	12
500	146	9	54	60	0,63	10
	163	9	-	62	0,54	12
	160	-	-	-	0,45	17

**Tabela A8** - Resultados experimentais do tratamento combinado 50 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> + tratamento biológico para o efluente intermediário 2

Reator	DQO, mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	DBO <sub>5</sub> , mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	Cor, mgPt L <sup>-1</sup>	Lignina, mg fenol L <sup>-1</sup>	Carboid., mg glicose L <sup>-1</sup>
<b>1</b>	226	5	721	16	20
	223	-	820	20	21
	208	-	743	19	21
	239	-	721	19	22
	216	-	-	-	-
	223	-	-	-	-
<b>2</b>	230	6	774	18	19
	232	-	755	20	23
	201	-	764	19	20
	216	-	755	20	21
	222	-	-	-	-
	221	-	-	-	-

**Tabela A9** - Resultados experimentais da ultrafiltração (alta massa molar - AMM e baixa massa molar - BMM), expressos em mg L<sup>-1</sup>, antes e após os tratamentos

Efluente	Fração	DQO	DBO <sub>5</sub>	COT	Cor	Lignina	Carb.	AOX
Primário	AMM	392	50	140	917	46	50	2,6
		377	50	142	905	42	48	2,7
		415	60	142	905	43	56	2,6
	BMM	277	260	91	28	6,4	85	1,6
		292	240	88	26	6,3	91	1,4
		282	250	87	28	6,3	92	1,3
Intermediário 1	AMM	362	26	58	484	17	30	0,39
		305	32	59	493	17	31	0,44
		275	-	-	496	17	23	-
	BMM	32	11	13	34	1,9	4,2	0,15
		32	14	13	30	1,7	5,1	0,12
		35	-	-	28	1,6	2,9	-
Intermediário 2	AMM	458	NA	116	752	46	52	NA
		422	NA	-	752	48	49	NA
		-	NA	-	-	-	-	NA
	BMM	118	NA	51	74	6,2	8,2	NA
		118	NA	-	74	6,7	8,9	NA
		-	NA	-	-	-	-	NA
Secundário	AMM	158	3	52	345	7,5	7,4	0,40
		185	3	53	354	6,8	10,7	0,34
		168	-	-	353	7,1	13,2	-
	BMM	32	2	11	25	0,09	2,7	0,13
		18	2	11	30	0,09	1,4	0,10
		12	-	-	28	0,03	1,2	-
Intermediário 2 + 50 mgO <sub>3</sub> /L	AMM	332	NA	85	511	19	41	NA
		315	NA	-	514	18	44	NA
		-	NA	-	-	-	-	NA
	BMM	65	NA	31	56	3,2	7,8	NA
		52	NA	-	57	3,0	9,4	NA
		-	NA	-	-	-	-	NA

**Tabela A9** – Continuação

<b>Efluente</b>	<b>Fração</b>	<b>DQO</b>	<b>DBO<sub>5</sub></b>	<b>COT</b>	<b>Cor</b>	<b>Lignina</b>	<b>Carb.</b>	<b>AOX</b>
Intermediário 2 + 500 mgO <sub>3</sub> /L	AMM	190	NA	70	139	0	27	NA
		195	NA	-	140	0	26	NA
		-	NA	-	-	-	-	NA
	BMM	73	NA	31	31	0	6,2	NA
		70	NA	-	34	0	6,6	NA
		-	NA	-	-	-	-	NA
Intermed. 2 + 50mgO <sub>3</sub> /L+Biol.	AMM	195	NA	NA	672	14	17	NA
		215	NA	NA	684	15	17	NA
		200	NA	NA	690	16	16	NA
		185	NA	NA	709	16	19	NA
		198	NA	NA	-	-	19	NA
		215	NA	NA	-	-	18	NA
		33	NA	NA	19	0	1,1	NA
	BMM	15	NA	NA	22	0	1,6	NA
		23	NA	NA	23	0	2,6	NA
		23	NA	NA	26	0	2,2	NA
		20	NA	NA	-	-	1,7	NA
		28	NA	NA	-	-	1,2	NA
		133	NA	48	205	1,9	9,3	NA
		148	NA	-	210	2,3	10,6	NA
		-	NA	-	-	-	-	NA
Secundário + 50 mgO <sub>3</sub> /L	AMM	48	NA	23	33	0	3,4	NA
		45	NA	-	33	0	4,5	NA
		-	NA	-	-	-	-	NA
	BMM	50	NA	26	36	3,3	4,4	NA
		55	NA	-	39	3,4	5,3	NA
		-	NA	-	-	-	-	NA
Secundário + 500 mgO <sub>3</sub> /L	AMM	55	NA	27	26	0	3,6	NA
		55	NA	-	31	0	4,9	NA
		-	NA	-	-	-	-	NA
	BMM	55	NA	-	-	-	-	NA
		-	NA	-	-	-	-	NA

NA = não analisado



## ANEXO B - DADOS EXPERIMENTAIS DOS TESTES DE TOXICIDADE

**Tabela B1** - Resultados experimentais do teste de toxicidade aguda para o efluente primário

Concentração, %	Nº de organismos inicial	Nº de organismos mortos
0	20	1
6,25	20	0
12,5	20	0
25	20	0
50	20	0
75	20	1
100	20	0

**Tabela B2** - Resultados experimentais do teste de toxicidade aguda para o efluente intermediário 1

Concentração, %	Nº de organismos inicial	Nº de organismos mortos
0	20	1
6,25	20	0
12,5	20	0
25	20	0
50	20	0
75	20	0
100	20	1

**Tabela B3** - Resultados experimentais do teste de toxicidade aguda para o efluente intermediário 2

Concentração, %	Nº de organismos inicial	Nº de organismos mortos
0	20	0
6,25	20	0
12,5	20	0
25	20	0
50	20	0
75	20	0
100	20	1

**Tabela B4** - Resultados experimentais do teste de toxicidade aguda para o efluente secundário

Concentração, %	Nº de organismos inicial	Nº de organismos mortos
0	20	1
6,25	20	0
12,5	20	0
25	20	0
50	20	0
75	20	0
100	20	0

**Tabela B5** - Resultados experimentais do teste de toxicidade aguda para o efluente intermediário 2 após o tratamento com ozônio na dose de 50 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>

Concentração, %	Nº de organismos inicial	Nº de organismos mortos
0	20	0
6,25	20	0
12,5	20	0
25	20	0
50	20	0
75	20	0
100	20	0

**Tabela B6** - Resultados experimentais do teste de toxicidade aguda para o efluente intermediário 2 após o tratamento com ozônio na dose de 500 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>

Concentração, %	Nº de organismos inicial	Nº de organismos mortos
0	20	0
6,25	20	0
12,5	20	0
25	20	0
50	20	1
75	20	0
100	20	0

**Tabela B7** - Resultados experimentais do teste de toxicidade aguda para o efluente secundário após a aplicação de 50 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>

Concentração, %	Nº de organismos inicial	Nº de organismos mortos
0	20	0
6,25	20	0
12,5	20	0
25	20	0
50	20	0
75	20	0
100	20	0

**Tabela B8** - Resultados experimentais do teste de toxicidade aguda para o efluente secundário após a aplicação de 500 mgO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>

Concentração, %	Nº de organismos inicial	Nº de organismos mortos
0	20	1
6,25	20	0
12,5	20	0
25	20	0
50	20	1
75	20	0
100	20	0

**Tabela B9** - Resultados experimentais do teste de toxicidade aguda para o efluente intermediário 2 após a aplicação de  $50 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$  + tratamento biológico (Reator 1)

Concentração, %	Nº de organismos inicial	Nº de organismos mortos
0	20	0
6,25	20	0
12,5	20	0
25	20	0
50	20	0
75	20	0
100	20	0

**Tabela B10** - Resultados experimentais do teste de toxicidade aguda para o efluente intermediário 2 após a aplicação de  $50 \text{ mgO}_3 \text{ L}^{-1}$  + tratamento biológico (Reator 2)

Concentração, %	Nº de organismos inicial	Nº de organismos mortos
0	20	0
6,25	20	0
12,5	20	1
25	20	0
50	20	0
75	20	0
100	20	1