

DIEGO BOTELHO RUAS

**Aplicação do processo oxidativo avançado H₂O₂/UV como
pós-tratamento de reator anaeróbio em efluentes de
indústrias de celulose *kraft* branqueada**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires

São Carlos
2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **DIEGO BOTELHO RUAS**

Dissertação defendida e julgada em 11/04/2008 perante a Comissão Julgadora:



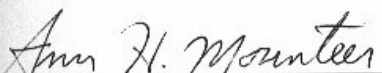
Prof. Associado **MARCELO ZAIAT (Orientador substituto)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

Aprovado



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

APROVADO



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

Aprovado



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



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

*Aos meus amados pais,
José Ruas e Maria Jolinda,
aos meus irmãos, Janaína e Matheus,
e a minha querida Ana,
dedico esta dissertação.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, José Ruas e Maria Jolinda, que nunca mediram esforços e amor para ajudar-me a conquistar meus objetivos, e meus irmãos, Janaína e Matheus, pelo exemplo de vida, apoio e incentivo, superando a grande distância do Norte de Minas, permitindo vencer mais esta importante etapa da minha vida.

Em especial a Ana pelo presente amor, carinho e companheirismo concedidos nos diversos momentos desta pesquisa, apoiando com muita paciência meus sonhos e projetos.

Ao professor orientador Dr. Eduardo Cleto Pires pela disponibilidade nas reuniões, sugestões, aconselhamentos e liberdade para a realização desta pesquisa.

A todos os meus familiares e amigos de Montes Claros, em especial aos meus padrinhos Eduardo e José Luiz, à tia-mãe Pingo, aos primos Bárbara, Débora e Dudu, ao meu querido afilhado João Gabriel, e aos amigos de todas as horas André, Lucas Canela, Lucas “Mussum”, e Rafael. Obrigado pela torcida e apoio.

Aos amigos, e sempre companheiros de muitos momentos, Eduardo “Curió”, Patrick, César “Neysão” e Aníbal, pela convivência inesquecível na República *Maloca*. Não esquecendo também da importante integrante mascote da república, a Tica, sempre pronta e disposta a alegrar o ambiente da casa.

À doutoranda Tatiana Rodriguez, colega de pesquisa e amiga colombiana, pela paciência, cuidados e dedicação nas árduas horas de laboratório, e pelos diálogos sempre divertidos nas horas vagas.

Aos colegas de mestrado que ingressaram junto comigo, pelos momentos de estudo, laboratório, trabalhos e, principalmente, diversão vividos aqui em São Carlos.

Ao pessoal técnico do Laboratório de Processos Biológicos (LPB), Laboratório de Saneamento e Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas (LATAR) pela ajuda indispensável no andamento desta pesquisa.

Aos membros da banca examinadora presentes nas qualificações e na defesa, pela atenção, sugestões e críticas na avaliação desta pesquisa, professores doutores: Luiz Daniel, Marcelo Zaiat, José Roberto Campos e Ann Honor Munteer.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade e suporte no desenvolvimento desta pesquisa. Além de todos os técnicos e funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento que estiveram sempre dispostos a colaborar.

À CAPES, pela bolsa de estudo concedida, e à FAPESP e CNPQ pelo suporte financeiro investido nesta pesquisa.

Às indústrias Votorantim Celulose e Papel e RIPASA Celulose e Papel pelo fornecimento de amostras dos efluentes para a realização deste trabalho.

E a Deus por guiar a minha vida, agradeço hoje e sempre.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo geral	20
2.2 Objetivos específicos	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Indústrias de celulose kraft branqueada	21
3.2 Efluentes de indústria de celulose branqueada	26
3.3 Tratamento biológico dos efluentes de indústrias de celulose	30
3.4 Tratamento químico dos efluentes: Processos Oxidativos Avançados	34
3.4.1 <i>Processos oxidativos avançados</i>	34
3.4.2 <i>Peróxido de hidrogênio</i>	37
3.4.3 <i>Radiação ultravioleta</i>	39
3.4.4 <i>Combinação peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta</i>	41
3.5 Combinação dos tratamentos biológico e químico	45
4. MATERIAL E MÉTODOS	48
4.1 Caracterização dos efluentes	48
4.2 Tratamento anaeróbio dos efluentes	50
4.3 Aplicação dos POA: H ₂ O ₂ e UV	52
4.4 Testes em reatores aeróbios nos efluentes após o tratamento com H ₂ O ₂ /UV	56
4.4. Análise Estatística	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1 Caracterização do afluente do RAHLF	59
5.2 Tratamento anaeróbio dos efluentes de branqueamento (Fase 1)	60
5.2.1 <i>Matéria orgânica: DQO, DBO₅, COT e UV₂₅₄</i>	60
5.2.2 <i>Sólidos</i>	63
5.2.3 <i>pH, alcalinidade e ácidos voláteis totais</i>	63
5.2.4 <i>Lignina, AOX e Cloretos</i>	66
5.2.5 <i>Comentários finais sobre o desempenho do RAHLF na Fase 1</i>	68
5.3 Pós-tratamento com H ₂ O ₂ /UV nos efluentes do RAHLF (Fase 1)	69
5.3.1 <i>Comparação dos tratamentos H₂O₂ e H₂O₂/UV</i>	69
5.3.2 <i>Comparação dos tratamentos UV e H₂O₂/UV</i>	72

5.3.3 Estudo do tratamento H_2O_2/UV	76
5.3.4 Estudo cinético do tratamento H_2O_2/UV	80
5.4 Tratamento conjugado RAHLF e H_2O_2/UV	87
5.5 Tratamento anaeróbio dos efluentes de branqueamento (Fase 2).....	91
5.5.1 <i>Matéria orgânica: DQO, DBO₅, COT e UV₂₅₄</i>	92
5.5.2 <i>Sólidos</i>	93
5.5.3 <i>pH, alcalinidade e ácidos voláteis totais</i>	94
5.5.4 <i>Lignina, AOX e Cloretos</i>	96
5.5.5 <i>Comentários finais sobre o desempenho do RAHLF na Fase 2</i>	98
5.6 Pós-tratamento com H_2O_2/UV nos efluentes do RAHLF (Fase 2).....	99
5.6.1 <i>Estudo do tratamento H_2O_2/UV</i>	99
5.6.2 <i>Estudo cinético do tratamento H_2O_2/UV</i>	102
5.7 Estudo do tratamento aeróbio dos efluentes do RAHLF previamente submetidos ao processo H_2O_2/UV	108
5.8 Avaliação econômica preliminar do tratamento H_2O_2/UV	113
5.8.1 <i>Aplicação de H_2O_2</i>	113
5.8.2 <i>Aplicação de lâmpadas ultravioletas</i>	115
6. CONCLUSÕES	120
7. RECOMENDAÇÕES	122
8. REFERÊNCIAS	123
9. APÊNDICE 1	128
10. APÊNDICE 2	134

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 Principais etapas do processo <i>kraft</i> de indústrias de celulose branqueada.....	28
FIGURA 3.2 Principais grupos funcionais da lignina: metoxilas, hidroxila fenólica e álcool benzílico.....	33
FIGURA 4.1 Escopo do planejamento experimental: tratamento anaeróbio (RAHLF) e pós-tratamento com aplicação de H ₂ O ₂ /UV nos efluentes de branqueamento.....	55
FIGURA 4.2 Visualização do reator anaeróbio horizontal de leito fixo. Notação: (1) afluente, (2) efluente, (3) selo hídrico, (4) bomba peristáltica, (5) controlador de temperatura.....	56
FIGURA 4.3 Modelo esquemático do reator POA utilizado para o tratamento dos efluentes com H ₂ O ₂ /UV.....	59
FIGURA 5.1 Resultados da DQO afluente e efluente (a) e eficiência de remoção de DQO (b) no RAHLF ao longo do período experimental.....	66
FIGURA 5.2 Comportamento dos sólidos suspensos totais e voláteis no afluente (AF) e efluente (EF) do RAHLF ao longo do período experimental.....	69
FIGURA 5.3 Resultados da alcalinidade total e parcial no afluente e efluente do RAHLF ao longo do período experimental.....	70
FIGURA 5.4 Resultados da relação alcalinidade intermediária / alcalinidade parcial no efluente do RAHLF ao longo do período experimental.....	71
FIGURA 5.5 Resultados dos ácidos voláteis totais no afluente e efluente do RAHLF ao longo do período experimental.....	71
FIGURA 5.6 Comportamento dos parâmetros lignina, AOX e cloretos no afluente (AF) e efluente (EF) do RAHLF ao longo do período experimental.....	72
FIGURA 5.7 Resultados dos parâmetros UV ₂₅₄ , AOX e lignina dos efluentes submetidos aos tratamentos H ₂ O ₂ e H ₂ O ₂ /UV em diferentes tempos de radiação ultravioleta e concentrações de peróxido de hidrogênio: (a) 50 mg L ⁻¹ e (b) 500 mg L ⁻¹	76
FIGURA 5.8 Efeito na biodegradabilidade dos efluentes submetidos aos tratamentos H ₂ O ₂ e H ₂ O ₂ /UV em diferentes tempos de radiação ultravioleta e concentrações de peróxido de hidrogênio: (a) 50 mg L ⁻¹ , (b) 100 mg L ⁻¹ , (c) 250 mg L ⁻¹ e (d) 500 mg L ⁻¹	78

FIGURA 5.9 Resultados dos parâmetros UV ₂₅₄ , AOX e lignina dos efluentes submetidos aos tratamentos UV e H ₂ O ₂ /UV em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio: (a) 50 mg L ⁻¹ e (b) 500 mg L ⁻¹	80
FIGURA 5.10 Efeito na biodegradabilidade dos efluentes submetidos aos tratamentos UV e H ₂ O ₂ /UV em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio: (a) 50 mg L ⁻¹ , (b) 100 mg L ⁻¹ , (c) 250 mg L ⁻¹ e (d) 500 mg L ⁻¹	82
FIGURA 5.11 Resultados dos parâmetros DQO, COT, UV ₂₅₄ , lignina, AOX e cloretos dos efluentes submetidos ao tratamento H ₂ O ₂ /UV, em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e energia aplicada pela lâmpada de radiação UV.....	83
FIGURA 5.12 Efeito na biodegradabilidade dos efluentes submetidos ao tratamento com H ₂ O ₂ /UV em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e energia aplicada pela lâmpada de radiação UV.....	85
FIGURA 5.13 Decaimento de diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio submetidas ao efeito da radiação ultravioleta no efluente do RAHLF.....	87
FIGURA 5.14 Velocidades iniciais de decaimento das diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio, sob o efeito da aplicação de radiação ultravioleta.....	88
FIGURA 5.15 Monitoramento dos parâmetros DQO, COT, UV ₂₅₄ e lignina nos efluentes do RAHLF submetidos ao tratamento com H ₂ O ₂ /UV, considerando o decaimento total das diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio aplicadas sob o efeito da radiação UV.....	89
FIGURA 5.16 Resultados dos parâmetros DQO, UV ₂₅₄ , lignina e AOX obtidos pelo tratamento conjugado RAHLF e H ₂ O ₂ /UV, em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio, após 15,0 kWh m ⁻³ de energia aplicada pela lâmpada de radiação UV.....	95
FIGURA 5.17 Resultados da DQO afluente e efluente (a) e eficiência de remoção de DQO (b) no RAHLF ao longo do período experimental.....	98
FIGURA 5.18 Resultados da alcalinidade total e parcial no afluente e efluente do RAHLF ao longo do período experimental.....	101
FIGURA 5.19 Resultados da relação alcalinidade intermediária / alcalinidade parcial no efluente do RAHLF ao longo do período experimental.....	101
FIGURA 5.20 Resultados dos ácidos voláteis totais no afluente e efluente do RAHLF ao longo do período experimental.....	100
FIGURA 5.21 Comportamento dos parâmetros lignina, AOX e cloretos no afluente (AF) e efluente (EF) do RAHLF ao longo do período experimental.....	103

FIGURA 5.22 Resultados dos parâmetros DQO, COT, UV ₂₅₄ , lignina, AOX e cloretos dos efluentes submetidos ao tratamento H ₂ O ₂ /UV em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e energia aplicada pela lâmpada de radiação UV.....	106
FIGURA 5.23 Efeito na biodegradabilidade dos efluentes submetidos ao tratamento com H ₂ O ₂ /UV em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e energia aplicada pela lâmpada de radiação UV.....	108
FIGURA 5.24 Decaimento de diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio submetidas ao efeito da radiação ultravioleta no efluente do RAHLF.....	109
FIGURA 5.25 Velocidades iniciais de decaimento das diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio, sob o efeito da aplicação de radiação ultravioleta.....	110
FIGURA 5.26 Monitoramento dos parâmetros DQO, COT, UV ₂₅₄ e lignina nos efluentes do RAHLF submetidos ao tratamento com H ₂ O ₂ /UV, considerando o decaimento total das diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio aplicadas sob o efeito da radiação UV.....	113
FIGURA 5.27 Visualização dos reatores aeróbios que receberam efluentes do RAHLF tratados e não tratados quimicamente pelos processos H ₂ O ₂ /UV e UV.....	115
FIGURA 5.28 Monitoramento dos parâmetros COD, UV ₂₅₄ , lignina e AOX nos reatores aeróbios que foram alimentados com efluente do RAHLF submetidos e não submetidos aos processos H ₂ O ₂ /UV e UV.....	118
FIGURA 5.29 Disposição das lâmpadas ultravioletas imersas no reator químico para o projeto em escala plena.....	122

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 Principais aspectos positivos e negativos na utilização dos processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes.....	39
TABELA 3.2 Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.....	40
TABELA 3.3 Potenciais redox de agentes oxidantes.....	40
TABELA 3.4 Alguns trabalhos relacionados com o tratamento H ₂ O ₂ /UV em diferentes tipos de efluentes e condições experimentais.....	47
TABELA 4.1 Testes em reatores aeróbios no tratamento dos efluentes do RAHLF submetidos e não submetidos ao processo H ₂ O ₂ /UV.....	62
TABELA 5.1 Caracterização dos afluentes do RAHLF nas duas fases experimentais.....	65
TABELA 5.2 Caracterização e eficiência de remoção dos parâmetros referentes à matéria orgânica monitorados no afluente e efluente do RAHLF (média e desvio padrão).....	67
TABELA 5.3 Residual e consumo de peróxido de hidrogênio após uma hora de radiação ultravioleta nos efluentes do RAHLF.....	88
TABELA 5.4 Caracterização e eficiência de remoção dos parâmetros referentes à matéria orgânica monitorados no afluente e efluente do RAHLF (média e desvio padrão).....	99
TABELA 5.5 Residual e consumo de peróxido de hidrogênio após uma hora de radiação ultravioleta nos efluentes do RAHLF.....	110
TABELA 5.6 Testes com reatores aeróbios nos efluentes do RAHLF submetidos e não submetidos aos processos H ₂ O ₂ /UV e UV.....	114
TABELA 5.7 Estimativa dos custos mensais do tratamento H ₂ O ₂ /UV em escala plena nos efluentes de branqueamento de indústria de celulose.....	124

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF	Afluente
AOX	Adsorbable organic halogen (halogênio orgânico adsorvível) ($\text{mg Cl}^- \text{L}^{-1}$)
AVT	Ácidos voláteis totais (mg L^{-1})
Biod.	Biodegradabilidade
C	Fase de cloração
COD	Carbono orgânico dissolvido (mg L^{-1})
COT	Carbono orgânico total (mg L^{-1})
D	Dióxido de cloro
DBO₅	Demanda bioquímica de oxigênio (mg L^{-1})
DQO	Demanda química de oxigênio (mg L^{-1})
E	Extração alcalina
ECF	Elementary chlorine free ou livre de cloro elementar
EF	Efluente
Fe	Ferro
FI	Fração inorgânica
H	Hipoclorito de sódio
HMW	High molecular weight (alto peso molecular)
hν	Energia radioativa
H₂O₂	Peróxido de hidrogênio (mg L^{-1})
kWh	kilo watts hora
LN	Licor negro
LMW	Low molecular weight (baixo peso molecular)
nm	Nanometro
O₂	Oxigênio
O₃	Ozônio
$\cdot\text{OH}$	Radical hidroxila
P	Peróxido de hidrogênio
POA	Processo oxidativo avançado
RAHLF	Reator anaeróbio horizontal de leito fixo
SST	Sólidos suspensos totais (mg L^{-1})
SSV	Sólidos suspensos voláteis (mg L^{-1})

TCF	Total chlorine free ou totalmente livre de cloro
TiO₂	Dióxido de titânio
tsa	Tonelada de celulose seca ao ar produzida
US	Ultrasom
UE	União Européia
UV	Radiação ultravioleta
UV₂₅₄	Compostos orgânicos com absorção na radiação ultravioleta em 254 nm (cm ⁻¹)
Z	Ozônio

RESUMO

RUAS, D. B. **Aplicação do processo oxidativo avançado H₂O₂/UV como pós-tratamento de reator anaeróbio em efluente de indústrias de celulose *kraft* branqueada.** 2008. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

A proposta desta pesquisa foi avaliar a aplicação do processo oxidativo avançado (POA), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e radiação ultravioleta (UV), como pós-tratamento de um reator anaeróbio utilizado para tratar efluentes de branqueamento de indústrias de celulose *kraft*. O principal objetivo do pós-tratamento químico foi aumentar a biodegradabilidade e a remoção de compostos recalcitrantes nos efluentes. O tratamento biológico foi realizado por meio de reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF), em escala de bancada, seguido pelo tratamento H₂O₂/UV dos efluentes. As doses do agente oxidante variaram de 50 a 500 mg H₂O₂ L⁻¹ e as aplicações de energia pela lâmpada de radiação ultravioleta foram variadas, principalmente, de 3,8 a 15,0 kWh por m³ de efluente tratado. Desta forma, amostras de efluentes foram coletadas de duas indústrias brasileiras de celulose *kraft* branqueada, originando respectivamente duas fases experimentais. Na primeira fase, o RAHLF apresentou boa estabilidade de operação, obtendo adequadas eficiências de remoção de DQO (61 ± 3%), COT (69 ± 9%), DBO₅ (90 ± 5%) e AOX (55 ± 14%). Todavia, não ocorreu boa remoção dos compostos de absorvância na UV₂₅₄. Além disso, houve aumento de constituintes da lignina do afluente para o efluente do RAHLF. Por sua vez, o pós-tratamento com H₂O₂/UV no efluente anaeróbio proporcionou eficiência de remoção variadas nos parâmetros DQO (0 a 11%), UV₂₅₄ (16 a 35%), lignina (0 a 29%) e AOX (23 a 54%). Em relação a melhoria da biodegradabilidade, todas as dosagens de H₂O₂ estudadas promoveram aumento na relação DBO₅/DQO. Para uma relação DBO₅/DQO média inicial igual a 0,09, correspondente ao efluente do RAHLF, o maior aumento obtido foi de 131 % aplicando 500 mg H₂O₂ L⁻¹ e 7,5 kWh m⁻³. O tratamento conjugado biológico e químico foi necessário para atingir ao padrão europeu de emissão de AOX (< 0,4 kg AOX por tonelada de polpa de celulose seca produzida). Na segunda fase, o RAHLF apresentou alguns problemas operacionais, tais como entupimento nas conexões e quebras do reator de vidro, pelo possível aumento da carga orgânica volumétrica aplicada presente nos efluentes coletados na segunda indústria de celulose. O pós-tratamento com H₂O₂/UV mostrou menor desempenho nessa fase experimental, o que pode ser explicado também pela maior teor de matéria orgânica residual, lignina, alcalinidade e íons cloretos ainda remanescentes nos efluentes tratados

biologicamente. Visando complementar os estudos, testes em reatores aeróbios nos efluentes do RAHLF, tratados e não tratados pelos processos H_2O_2/UV , foram avaliados. Os resultados demonstraram que os melhores resultados (menor tempo de aeração necessário para atingir a mesma concentração dos parâmetros avaliados) foram alcançados pelos reatores que receberam efluentes previamente tratados pelo POA. Uma avaliação simplificada do custo operacional associado com a aplicação do tratamento H_2O_2/UV , em escala plena, indicou um custo de R\$ 1,87 por m^3 de efluente tratado.

Palavras-chave: biodegradabilidade, compostos organoclorados, efluentes de branqueamento, peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta, tratamento anaeróbio.

ABSTRACT

RUAS, D. B. Application of the advanced oxidative process H₂O₂/UV as post-treatment of anaerobic reactor in bleached kraft pulp mill effluents. 2008. Dissertation (Master). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

The purpose of this research was to assess the application of the advanced oxidation processes (AOP), hydrogen peroxide (H₂O₂) and ultraviolet radiation (UV), as post-treatment for an anaerobic reactor used to treat bleaching effluents from *kraft* pulp mills. The main objective of the chemical post-treatment was to increase the biodegradability and remove recalcitrant compounds from the wastewater. The biological treatment was performed in a fixed bed anaerobic horizontal reactor (FBAHR), in bench scale, followed by H₂O₂/UV treatment of the effluents. The oxidizer dosage varied from 50 to 500 mg H₂O₂ L⁻¹ while the energy applied by the UV lamp ranged, mainly, from 3.8 to 15.0 kWh per m³ of treated effluent. This way, wastewater samples were collected from two Brazilian bleached *kraft* pulp mills thus the results were reported as two different experimental phases. In the first phase the FBAHR showed good operational stability and reached the expected removal efficiencies for COD (61 ± 3%), TOC (69 ± 9%), BOD₅ (90 ± 5%) and AOX (55 ± 14%). However, the anaerobic treatment did not provide good removal of compounds indicated by UV₂₅₄ absorbency. Furthermore, there was an increase of lignin from the affluent to effluent of the FBAHR. In its turn the H₂O₂/UV post-treatment provided a wide range of removal depending upon the dosage: COD (0 to 11%), UV₂₅₄ (16 to 35%), lignin (0 to 29%) and AOX (23 to 54%). Regarding to the improvement in biodegradability, all dosages of H₂O₂ applied in this work promoted an increase in the BOD₅/COD ratio. For an average initial BOD₅/COD ratio equal to 0.09, which corresponds to the FBAHR effluent, the greatest increase was 131 % with 500 mg H₂O₂ L⁻¹ and 7.5 kWh m⁻³. It was necessary to couple the anaerobic and the oxidative treatment to reach the current European allowable AOX emission load (< 0.4 kg AOX per ton of produced dried cellulose pulp). During the second phase of the experiments, the FBAHR had operational problems as plugging of the tubes and cracking of the reactor wall that may be partially attributed to the higher organic load applied, as the effluents from the second mill were stronger. The AOP post-treatment also had lower performance during this experimental phase, which may be explained by the higher concentration of the organic matter, lignin, alkalinity and chloride ions, still present in the biologically treated effluents. To complete the experiments samples from effluents of the

FBAHR and AOP process were submitted to aerobic assays. By tests done in aerobic reactors in the FBAHR effluents, treated and non-treated by the processes H₂O₂/UV, it was verified that the best results, shorter aeration time requirement to reach the same concentration of the evaluated parameters, were obtained from reactors that received previously treated by AOP effluents. A simplified evaluation of the operational cost associated with the use of the tested AOP, in full scale, indicated a cost of R\$ 1.87 per m³ of treated effluent.

Keywords: anaerobic treatment, biodegradability, bleaching effluents, chlorinated organics compounds, hydrogen peroxide, ultraviolet radiation.

1. INTRODUÇÃO

As indústrias de celulose, de grande importância econômica para o Brasil, apresentam elevado potencial poluidor uma vez que geram grandes volumes de efluentes (de até 60 m³ por tonelada de polpa de celulose seca produzida) que, se manejados inadequadamente, podem causar sérios danos aos corpos d'águas nos quais forem lançados.

Os efluentes oriundos da produção de celulose são problemáticos devido, principalmente, à recalcitrância de parte da matéria orgânica remanescente mesmo após tratamento biológico. Esse tipo de efluente apresenta quantidades variadas de constituintes químicos, e sua carga orgânica poluidora é caracterizada tipicamente pelos parâmetros: demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), cor, lignina e halogênios orgânicos adsorvidos (AOX). Esse último representa os compostos organoclorados presentes em efluentes de fábricas que utilizam cloro em sua etapa de branqueamento da celulose.

Sabe-se que a presença de organoclorados nos efluentes pode ocasionar enormes riscos em termos de mutagenicidade, carcinogenicidade e toxicidade aguda e crônica a diversos seres aquáticos. Além disso, o descarte de efluentes contendo compostos bio-refratários nos mananciais tem-se tornado assunto de grande preocupação devido à recalcitrância para a degradação biológica, genotoxicidade e potencialidade de bioacumulação de contaminantes na biota.

Diante dessa realidade, estudos de meios para aumentar a eficiência da remoção de compostos refratários, e/ou transformá-los em compostos mais biodegradáveis e menos perigosos, são essenciais para minimizar os impactos ambientais de efluentes industriais. Os denominados processos oxidativos avançados representam alternativa técnica com grande potencial para o tratamento de efluentes contendo compostos de difícil degradação. Os POA

são baseados na geração de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que possuem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos. Um exemplo desses processos, o peróxido de hidrogênio combinado com radiação ultravioleta é, comprovadamente, eficiente na degradação de compostos refratários.

Devido à influência de diferentes condições experimentais nos processos oxidativos, torna-se necessário e importante esclarecer as melhores condições de tratamento que possibilitem aumentar a biodegradabilidade e a remoção de compostos recalcitrantes nos diferenciados efluentes estudados. Além disso, a possibilidade da integração entre tratamento biológico e químico apresenta-se com especial significância para a prática da engenharia química-sanitária, principalmente no que tange ao ganho econômico para a tratabilidade dos efluentes.

Particularmente em indústrias de celulose *kraft* branqueada, objeto de estudo dessa dissertação, pode existir, em alguns casos, residual de peróxido de hidrogênio presente nas águas descartadas de seus processos produtivos que poderia ser encaminhado para o tratamento químico dos efluentes. Deste modo, a aplicação de H_2O_2 para o tratamento de efluentes nessa tipologia industrial é uma opção bastante atrativa.

Ainda, é válido destacar que num estudo anterior realizado por Momenti (2006), no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, verificaram-se discrepâncias nos resultados obtidos com a aplicação de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em efluentes de branqueamento, não sendo possível chegar a conclusões definitivas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a aplicação do processo oxidativo avançado H_2O_2/UV como pós-tratamento de reator anaeróbio em efluentes de indústrias de celulose *kraft* branqueada, visando verificar o efeito na biodegradabilidade e remoção de compostos recalcitrantes nesses efluentes.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Avaliar o tratamento anaeróbio de efluentes de branqueamento de duas diferentes indústrias *kraft* de celulose,
- ✓ Avaliar o comportamento da biodegradabilidade (relação DBO_5/DQO) e da remoção de compostos recalcitrantes nos efluentes do reator anaeróbio submetidos às diferentes condições do pós-tratamento com H_2O_2/UV ,
- ✓ Realizar testes com reatores aeróbios visando avaliar os benefícios ocasionados pelo prévio tratamento químico com H_2O_2/UV nos efluentes anaeróbios,
- ✓ Realizar uma estimativa preliminar geral dos custos financeiros envolvidos no tratamento químico com H_2O_2/UV em escala plena.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O texto a seguir (Item 3.1) tem como finalidade abordar, de forma objetiva, o processo produtivo de indústrias de celulose *kraft* branqueada, da madeira até a produção de celulose. As principais referências utilizadas foram: D’Almeida. (1988), Mambrim Filho (1999), Navarro (2004), Rabelo (2005), Smook (1992) e USEPA (2002).

3.1 Indústrias de celulose *kraft* branqueada

A madeira, em sua forma natural, é constituída principalmente por uma complexa mistura de: celulose (40 a 45%), hemicelulose (25 a 35%), lignina (20 a 30%) e extrativos (2 a 15%). A celulose é o composto natural encontrado em maior abundância na natureza. Está presente nos vegetais, de onde é extraída, podendo ser encontrada nas raízes, tronco, folhas, frutos e sementes. Por sua estrutura química, a celulose é definida como um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar, formado por unidades de monossacarídeos β -D glicose que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4. A hemicelulose também é um polissacarídeo, entretanto difere da celulose por ser constituída por vários diferentes tipos de açúcar, além de ser um polímero ramificado e de cadeia curta. A lignina, que é um polímero amorfo, possui composição química complexa e é responsável por conferir firmeza e rigidez ao conjunto de fibras de celulose. Os demais constituintes, presentes na madeira em menores proporções, são denominados extrativos.

Para a fabricação industrial de papel e celulose, ocorrem basicamente os processos de polpação, branqueamento e formação das folhas de celulose. O processo produtivo consiste na transformação da madeira em material fibroso e separação das fibras celulósicas dos demais constituintes do vegetal, em particular da lignina que atua como agente cimentante, ligando as células entre si. A transformação da madeira em fibras de celulose individualizadas ocorre por métodos químico, mecânico ou semi-químico, resultando na formação da denominada pasta,

polpa ou celulose industrial. A Figura 3.1 apresenta, de forma resumida, as principais etapas de uma indústria de celulose branqueada trabalhando com o processo químico *kraft*.

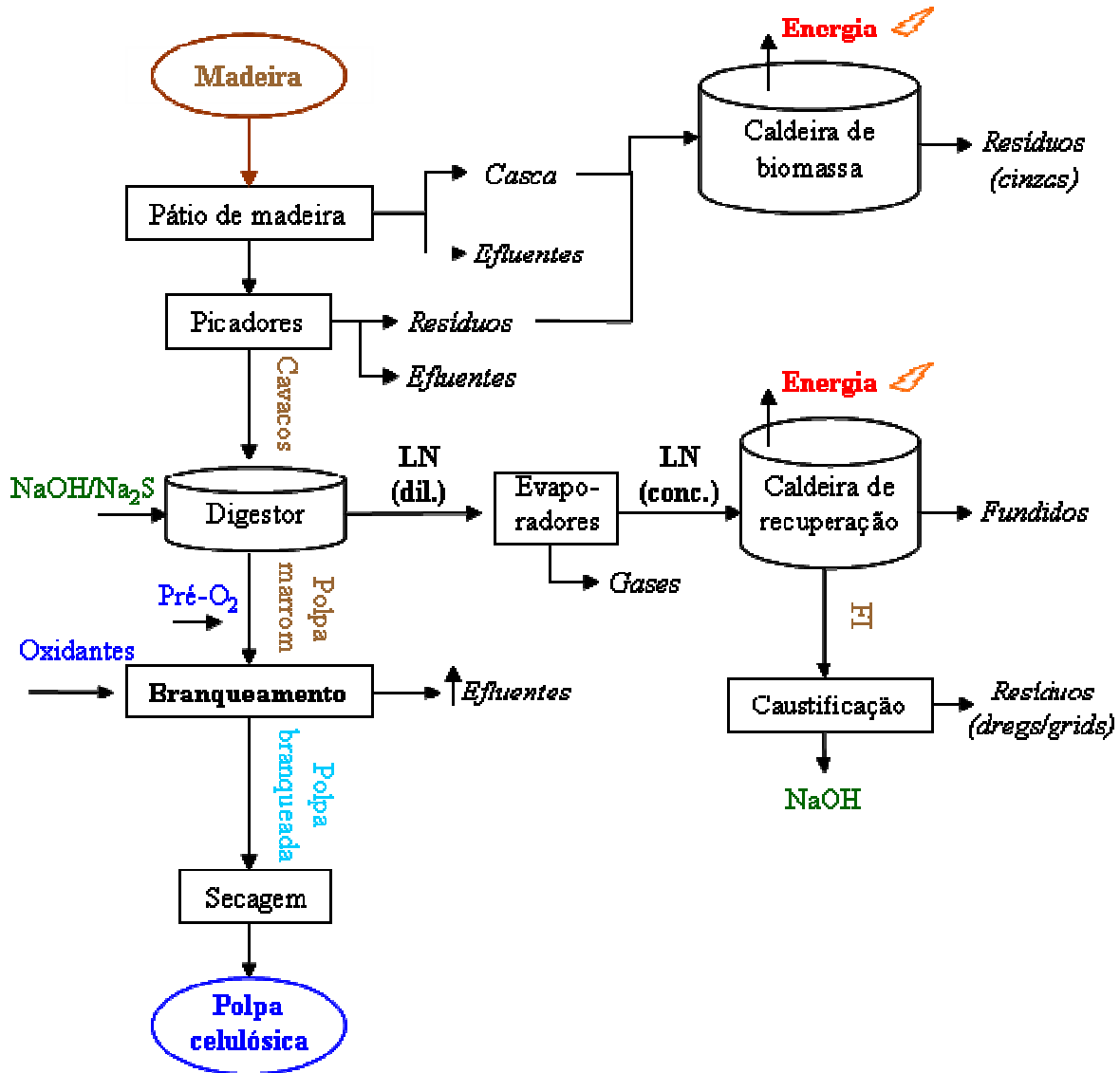


Figura 3.1 Principais etapas do processo químico *kraft* de indústrias de celulose branqueada.

Inicialmente, no processo produtivo, acontece a chegada da matéria-prima (toras de madeira) no pátio de madeira da indústria. As toras são processadas em descascadores para a retirada da casca da madeira e para a remoção de sujeira. As cascas são encaminhadas para a caldeira de biomassa visando à geração de energia para a fábrica. Há geração de efluentes líquidos principalmente quando o descascamento é realizado por via úmida.

Após a retirada da casca da madeira, as toras são cortadas e picadas sendo transformadas em cavacos de pequenas dimensões os quais melhoram a eficiência da etapa posterior de polpação ou digestão. Na etapa de produção de cavacos, os efluentes gerados podem ser tratados unicamente por meio de métodos simples, como decantação e utilizados na lavagem de pátios e outros fins não potáveis.

A polpação, ou cozimento, pode ser realizada sob 3 formas: separação mecânica das fibras de madeira (*polpação mecânica*), remoção química da lignina (*polpação química*) ou uma combinação entre essas duas técnicas (*polpação semi-química*). Dentre os diferentes tipos de polpação, o processo químico *kraft* é o mais utilizado mundialmente. No processo *kraft* ocorre a separação das fibras de celulose e hemicelulose de outros componentes presentes na madeira (como a lignina e os extrativos) em reatores pressurizados denominados digestores. A lignina é dissolvida, a resistência das fibras é preservada (pois não há elevada degradação da celulose) e obtêm-se assim uma pasta forte (*“kraft”* significa “forte” em alemão). O mecanismo de cozimento ocorre quando os cavacos da madeira são submetidos a altas temperaturas (150 a 170°C) numa solução química aquosa, chamada de licor branco forte, constituída por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S). Esse mecanismo despolimeriza e dissolve as moléculas de lignina presentes nos cavacos. O processo *kraft* promove remoção de lignina inicial de 80 a 90%, resultando numa massa de fibras denominada de polpa marrom ou celulose industrial não-branqueada.

Após o cozimento, a polpa marrom é encaminhada para processo de lavagem com a finalidade de retirar impurezas e espessar a pasta de fibras de celulose. Em seguida, a polpa segue para o estágio de branqueamento e o licor, após a polpação, agora é chamado de licor negro. O licor negro é rico em matéria orgânica oriunda da madeira e de substâncias químicas adicionadas no processo *kraft*. Por meio de evaporadores, esse licor aumenta o teor de sólidos e em seguida é encaminhado para a caldeira de recuperação. Os evaporadores contribuem

com representativa parcela na geração de emissões gasosas na indústria. Na caldeira de recuperação ocorre a combustão da fração orgânica do licor negro concentrado, gerando energia para a fábrica, e, em processo complementar, a parte inorgânica do licor (não queimada) é convertida novamente em hidróxido de sódio por meio da caustificação.

Pela queima do licor negro concentrado e recuperação dos produtos químicos utilizados na polpação, o processo *kraft* é parcialmente livre de efluentes, eliminando uma potencial fonte de poluição ambiental nas indústrias de celulose. Todavia, há geração de efluentes (condensados contaminados) oriunda dos digestores, evaporadores e da caldeira de recuperação.

Com a polpa marrom obtida na polpação, a próxima etapa do processo seria branquear a polpa. A principal fonte dos grupos cromóforos presentes na polpa é a lignina modificada na polpação, subproduto da degradação da lignina, dos ácidos hexenurônicos, grupos carbonílicos, extrativos e íons metálicos. Assim, o processo de branqueamento tem como principal finalidade remover e modificar a lignina residual das fibras que é responsável pela coloração escura da polpa *kraft*. Desta forma, o branqueamento pode ser promovido por meio da ação de oxidantes químicos e/ou enzimas, existindo diferentes estágios na seqüência de branqueamento utilizados por cada fábrica de celulose. Os estágios químicos usualmente aplicados estão listados a seguir, com suas respectivas abreviações:

C: Fase de cloração: Uso do Cl_2 em meio ácido, aplicado à polpa celulósica;

E: Extração alcalina: Dissolução dos produtos da degradação de lignina (formados na fase ácida) com NaOH aquoso;

D: Dióxido de cloro: Ação com o ClO_2 aplicado à polpa celulósica sob condições ácidas;

O: Oxigênio: Uso do O_2 em altas pressões aplicado à polpa celulósica sob condições alcalinas;

H: Hipoclorito: Reação com o NaClO aplicado à polpa celulósica em meio alcalino;

P: Peróxido de hidrogênio: Reação com H₂O₂ aplicado à polpa celulósica sob condições ácidas;

Z: Ozônio: Uso do O₃ aplicado à polpa celulósica sob condições ácidas.

Precedendo o processo de branqueamento, normalmente a polpa é submetida a um estágio de pré-branqueamento com a aplicação de oxigênio. Esse procedimento reduz a quantidade de lignina da polpa objetivando diminuir a quantidade de agentes oxidantes utilizados no branqueamento e a quantidade de formação de subprodutos. Através do tratamento químico promovido pelo estágio de branqueamento, as fibras celulósicas aumentam sua alvura por descoloração ou dissolução de componentes coloridos presentes na polpa. Com o aumento da alvura, elevam-se, conseqüentemente, a qualidade visual e o valor dos papéis para impressão e escrita. Geralmente, prevalecem nas seqüências de branqueamento alternâncias entre os estágios ácidos (principalmente com uso do cloro e/ou dióxido de cloro) e alcalinos (com hidróxido de sódio combinado ou não com oxigênio e/ou peróxido de hidrogênio). Os oxidantes do estágio ácido reagem com a lignina e aumentam a alvura da polpa. Já a extração alcalina tem como finalidade dissolver a lignina e os produtos ácidos gerados na etapa anterior. Os produtos químicos utilizados nessa etapa de branqueamento devem ser altamente reativos e seletivos com a lignina para o processo ser eficiente. Entre os estágios ácidos e alcalinos da seqüência de branqueamento, a polpa passa por diversas lavagens com o objetivo de remover os resíduos químicos e os fragmentos do material orgânico (lignina, carboidratos, dentre outros). Por essas lavagens e pela elevada quantidade de produtos químicos utilizados, a etapa de branqueamento é responsável pela maior geração de efluentes líquidos com carga orgânica poluidora nas indústrias de celulose. Vale destacar que o uso de oxidantes a base de cloro na etapa de branqueamento resulta na geração de uma variedade de compostos organoclorados, potencialmente tóxicos para os

ecossistemas aquáticos. Existem alternativas atraentes para a substituição do cloro tais como peróxido de hidrogênio, oxigênio e ozônio. Todavia, o uso desses reagentes oxigenados provoca, paralelamente, uma degradação considerável na polpa e apresenta pouca eficácia e seletividade diante da lignina.

Por fim, após a etapa de branqueamento, a polpa celulósica é seca nas máquinas de secagem e, posteriormente, embalada ou enviada para as máquinas de papel, quando é o caso de fábricas integradas.

3.2 Efluentes de indústria de celulose branqueada

Além de sua indiscutível importância econômica, as fábricas de celulose *kraft* branqueada apresentam, por outro lado, grande potencial de degradação ambiental devido ao elevado volume de efluente gerado (de até 60 m³ de água por tonelada de polpa seca de celulose produzida). Isso implica num grande volume de efluente a ser tratado antes de seu lançamento nos corpos aquáticos receptores (SAVANT; ABDUL-RAHMAN; RANADE, 2006).

Os efluentes oriundos dos estágios de branqueamento são os mais preocupantes em termos ambientais. Em geral, o estágio de branqueamento é responsável pela geração de mais de 50% dos efluentes líquidos. Esses efluentes são ricos em matéria orgânica dissolvida, proveniente da dissolução de lignina, hemiceluloses, celulose e extrativos da madeira, além de possuir variados subprodutos clorados (SAVANT; ABDUL-RAHMAN; RANADE, 2006; USEPA, 2002). Diante da presença de diversos componentes químicos, a carga orgânica poluidora dos efluentes é caracterizada tipicamente pelos parâmetros: demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio, lignina, cor e halogênios orgânicos adsorvidos. Esse último representa os compostos orgânicos clorados em efluentes de fábricas que utilizam cloro em sua etapa de branqueamento da celulose (FREIRE *et al.*, 2000).

O descarte de efluentes industriais contendo compostos bio-refratários e organoclorados tem se tornado assunto de grande preocupação pela sua recalcitrância na degradação biológica, toxicidade para as espécies aquáticas, genotoxicidade e potencialidade de acumulação dos contaminantes nos organismos (FREIRE *et al.*, 2000; SAVANT; ABDUL-RAHMAN; RANADE, 2006). Alguns estudos indicam uma correlação entre a matéria orgânica dissolvida remanescente nos efluentes da indústria de celulose e a toxicidade exercida sobre os organismos aquáticos (SAVANT; ABDUL-RAHMAN; RANADE, 2006; SPONZA, 2003).

Sabe-se que os efluentes das fábricas de celulose branqueada são ricos em matéria orgânica dissolvida, sendo que uma parte é de difícil degradação, e conhecida como DQO recalcitrante. Deste modo, sistemas convencionais de tratamento de efluentes das indústrias de celulose, tipicamente sistemas de lodos ativados e lagoas aeradas, são eficientes na remoção da matéria orgânica biodegradável (> 90% de remoção de DBO₅), todavia conseguem remoções médias de DQO da ordem de apenas 65%. Outros parâmetros, como AOX e cor, também apresentam baixa eficiência de remoção nesses tratamentos biológicos, de 40 a 65% e de 0 a 15%, respectivamente (RINTALA; PUHAKKA, 1994; USEPA, 2002). Freire *et al.* (2000) destacaram que há evidências que uma parte da remoção de AOX resulta apenas da absorção à biomassa, e não da mineralização dos compostos organoclorados.

Segundo Savant, Abdul-Rahman e Ranade (2006) existem diversos compostos organoclorados presentes na constituição dos efluentes de branqueamento, tais como: clorofenol, clorobenzeno, cloroguaicóis, dibenzofuranos, dibenzodioxinas, dentre outros. Segundo os mesmos autores, os organoclorados podem ser divididos em: alto peso molecular (HMW) e baixo peso molecular (LMW). Os compostos LMW são os principais responsáveis pelos efeitos de mutagenicidade e bioacumulação, devido à sua característica de hidrofobicidade e pela facilidade de penetrar nas membranas celulares dos

seres vivos. Por sua vez, os componentes de HMW são geralmente inativos biologicamente e tem pouca contribuição na toxicidade e mutagenicidade, sendo responsáveis, por outro lado, pela natureza refratária dos efluentes.

Desta forma, observa-se que os efluentes de indústrias de celulose contêm compostos não biodegradáveis os quais são prejudiciais em estações de tratamento de efluentes (ETE) que utilizam sistemas biológicos. Processos biológicos, geralmente, não removem elementos recalcitrantes. Ainda, na maioria dos casos, a alta concentração de compostos bio-refratários pode inibir o rendimento e ser tóxico para a biota responsável pela remoção dos poluentes (RAJ; QUEN, 2005).

D'Almeida (1988) relatou que a lignina presente nas fibras da madeira funciona como agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, à compressão e à dobra. Por sua rigidez, a lignina residual ocasiona uma característica recalcitrante nos efluentes, permanecendo praticamente inalterada após o tratamento biológico. Além disso, a maior parte dos compostos cromóforos não é eliminada, o que resulta no descarte de efluentes com alta coloração. Segundo Sponza (2003) as cloroligninas presentes nos efluentes de indústrias *kraft* branqueada são de alto peso molecular e acarretam grandes problemas para o tratamento biológico. Os grupos fenólicos, presentes na estrutura da lignina, são citados por serem os principais responsáveis pela característica refratária e tóxica dos efluentes de indústrias de celulose (MAMBRIM FILHO, 1999). A Figura 3.2 apresenta os principais grupos funcionais presentes na molécula da lignina.

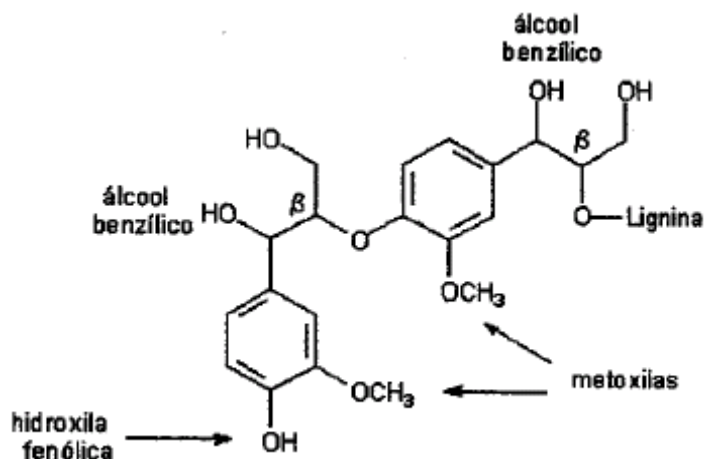


Figura 3.2 Principais grupos funcionais da lignina: metoxilas, hidroxila fenólica e álcool benzílico. Fonte: Mambrim Filho (1999).

É válido destacar os diversos efeitos deletérios advindos da presença de variados compostos organoclorados nos efluentes de fábricas de celulose que utilizam derivados de cloro em sua etapa de branqueamento. A maioria dos organoclorados são considerados recalcitrantes e tóxicos por possuírem estruturas químicas desconhecidas na natureza, como a ligação carbono-cloro (SPONZA, 2003). Tendo em vista os sérios efeitos tóxicos desses efluentes, muitos países têm estabelecido e recomendado limites em relação à geração de AOX por tonelada de celulose seca ao ar produzida (t_{sa}) nas indústrias. Carey, Hall e McCubbin (2002), num trabalho de revisão científica em relação à padronização dos limites de lançamento de AOX nas indústrias, relataram que algumas regiões do mundo estão gradualmente estabelecendo restrições em relação à emissão de compostos organoclorados: nos Estados Unidos (até 1,0 kg AOX por t_{sa}), no Japão (até 0,8 kg AOX por t_{sa}) e na União Européia (até 0,4 kg AOX por t_{sa}). Algumas fábricas de celulose branqueada estão buscando diminuir a geração de compostos organoclorados pela substituição total ou parcial do cloro elementar na planta de branqueamento, originando os processos denominados “Total Chlorine Free (TCF)” e “Elementary Chlorine Free (ECF)”. Todavia, ainda não houve a eliminação total do impacto ambiental devido a esses procedimentos. Adotando o TCF, há

necessidade de adicionar grandes quantidades de quelantes, como ácido etilenodiamina-tetracético (EDTA), que geram um novo problema de contaminação ambiental. Recorrendo-se ao ECF, existe a persistência de alguns compostos organoclorados que podem estar relacionados à toxicidade na biota aquática (ALMEIDA *et al.*, 2004).

3.3 Tratamento biológico dos efluentes de indústrias de celulose

Em geral, pelos custos relativamente mais baixos, muitas indústrias optam pelo tratamento dos efluentes baseado em processos biológicos uma vez que permitem tratar grandes volumes de efluente, transformando os compostos orgânicos tóxicos em produtos menos perigosos (FREIRE *et al.*, 2000).

No tratamento biológico aeróbio, o oxigênio molecular funciona como receptor de elétrons e o substrato (matéria orgânica) serve como fonte de energia e carbono para os microrganismos. Assim, ocorre a biodegradação dos poluentes com produção de dióxido de carbono, água, amônia, lodo biológico (novas células formadas) e uma variedade de compostos intermediários (METCALF; EDDY, 2003). Particularmente, as indústrias de celulose têm como principais formas de tratamento dos seus efluentes os processos biológicos aeróbios por sistemas de lodos ativados (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004).

O sistema de lodos ativados pode ser definido como um processo biológico no qual a água residuária e o lodo (formado por uma cultura mista de microrganismos) são misturados, aerados e agitados em reatores. Numa etapa posterior, os sólidos dos efluentes são separados (por exemplo, pela decantação) e adequadamente recirculados para os reatores biológicos. A recirculação da biomassa é o princípio básico do sistema de lodos ativados para a manutenção de maior tempo de residência dos microrganismos ativos no reator aerado, possibilitando acelerar a remoção dos substratos orgânicos dos efluentes. Algumas desvantagens do processo de lodos ativados seriam a grande produção de lodo (que necessita ser tratado e disposto

adequadamente) e elevado custo de energia utilizada para aeração dos reatores biológicos (METCALF; EDDY, 2003). No que tange à tratabilidade dos efluentes de indústrias de celulose branqueada, Freire *et al.* (2000) evidenciaram que uma fração do material organoclorado é oxidada pelos microrganismos, e o restante é removido junto com o excesso de lodo, necessitando cuidados em sua disposição final.

Após a década de 80, as indústrias de celulose e papel passaram a incorporar também outro tipo de tratamento biológico: processo anaeróbio. Alguns fatores contribuíram para que certas fábricas de celulose investissem em tecnologias de tratamento anaeróbio, tais como, aumento da carga orgânica presente nos efluentes (devido à maior produção industrial) e menores custos envolvidos na operação desses sistemas biológicos (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004). Além disso, Freire *et al.* (2000) citaram alguns estudos que comprovaram a grande capacidade de microrganismos anaeróbios transformarem compostos clorados em espécies menos tóxicas e mais susceptíveis à degradação posterior por microrganismos aeróbios.

Segundo Foresti (1994), o processo de tratamento anaeróbio ocorre pela fermentação estável e auto-regulada da matéria orgânica, na ausência de oxigênio para os microrganismos, resultando principalmente em produtos gasosos tais como metano e gás carbônico. O reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) é o tipo mais comum utilizado em escala real para o tratamento de efluentes industriais e domésticos (METCALF; EDDY, 2003). Contudo, outros tipos de reatores têm-se destacado no tratamento anaeróbio como por exemplo, o reator anaeróbio horizontal de leito fixo. Esse reator foi desenvolvido por Zaiat, Cabral e Foresti (1994), sendo um sistema que emprega tecnologia anaeróbia com células imobilizadas (aderidas a um suporte) que permitem aumentar o tempo de residência celular no reator, sem necessariamente aumentar o tempo de detenção hidráulica (TDH).

Segundo Stevens (1988), os processos de tratamento de efluentes com células imobilizadas são menos sensíveis à presença de materiais tóxicos e inibidores comparados aos processos que utilizam biomassa suspensa. Isso se torna vantagem para a utilização desses reatores no tratamento de efluentes industriais que contêm elevada concentração de compostos bio-refratários. Segundo Buzzini e Pires (2005), o RAHLF pode apresentar algumas vantagens pela diminuição do tempo de detenção hidráulica, devido ao elevado tempo que a biomassa imobilizada permanece no sistema. Em seus experimentos utilizando o RAHLF, os autores conseguiram representativa remoção de DQO (de até 86%, com TDH de 18 horas) em efluentes de licor negro diluído proveniente de indústrias de pasta celulósica. Todavia, os autores relataram que esse reator pode apresentar problemas de colmatação do leito, dificultando sua operação em longos períodos de tratamento. Num outro estudo realizado por Momenti (2006), o RAHLF proporcionou boa estabilidade e satisfatória remoção de DQO (em média 50%, com TDH de 12 horas) em efluentes reais de branqueamento, quando se objetivava apenas uma remoção parcial da matéria orgânica de fácil degradação.

Em geral, os sistemas de tratamento biológico anaeróbio nas indústrias de celulose obtêm remoções médias de DBO_5 acima de 90% e DQO da ordem de apenas 60%. Isso pode ser explicado pela baixa biodegradabilidade da fração da matéria orgânica recalcitrante presente nos efluentes, não passível de ser oxidada pelos microrganismos (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004). Segundo Metcalf e Eddy (2003) a biodegradabilidade de um efluente pode ser representada pela relação DBO_5/DQO . O efluente apresentará maior biodegradabilidade quanto mais essa relação aproxima-se da unidade. Por outro lado, uma relação DBO_5/DQO baixa (menor que 0,30) já indica uma natureza recalcitrante, podendo comprometer o tratamento por meios biológicos. Particularmente, efluentes brutos de indústrias de celulose *kraft* apresentam uma relação DBO_5/DQO entre 0,30 e 0,60. Após o

tratamento biológico desses efluentes, a relação aproxima de 0,03, o que indica em um efluente acentuadamente recalcitrante (SPRINGER, 1993). Um dos responsáveis pela característica recalcitrante nesses efluentes é a presença residual de lignina que dificulta o tratamento por processos biológicos, por esse composto ser de lenta biodegradação (D'ALMEIDA, 1993).

Como já mencionado, sistemas de tratamento anaeróbio possuem capacidade potencial de remover compostos organoclorados de efluentes industriais (FREIRE *et al.*, 2000). De fato, a remoção de organoclorados sob condições anaeróbias acontece principalmente pela ação da chamada “descloração redutiva”. Segundo Parker, Hall e Farquhar (1993), tal efeito é explicado pela natureza eletronegativa dos substituintes de cloro que aumentam o estado de oxidação da matéria orgânica, deixando os compostos organoclorados mais susceptíveis às reações de redução por via biológica. Todavia, os autores salientam que outros mecanismos estão envolvidos na descloração dos efluentes de indústrias de celulose *kraft* branqueada, durante o tratamento anaeróbio.

De maneira geral, as estações de tratamento de efluentes por sistemas biológicos, operando nas indústrias de celulose e papel, atendem aos padrões de lançamento correspondente a matéria orgânica biodegradável (DBO₅). Todavia, os padrões relativos à DQO e, atualmente, AOX, são mais difíceis de serem cumpridos. É válido destacar que a melhoria da qualidade final dos efluentes lançados nos corpos aquáticos deve ser sempre uma meta a ser alcançada pelas indústrias de celulose, por razão da atual escassez dos recursos hídricos e do comprometimento ambiental perante a sociedade.

3.4 Tratamento químico dos efluentes: Processos Oxidativos Avançados

3.4.1 Processos oxidativos avançados

Devido à necessidade de um tratamento mais eficiente dos efluentes industriais, para atender aos limites de uma legislação ambiental cada vez mais exigente, várias novas tecnologias têm sido desenvolvidas nas últimas décadas. Dentre as tecnologias mais promissoras, encontram-se os denominados processos oxidativos avançados.

Os POA são baseados na geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), espécies altamente oxidantes e não seletivas que podem promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos (HUANG; DONG; TANG, 1993). Além disso, os radicais $\bullet\text{OH}$ podem modificar a estrutura química de compostos orgânicos recalcitrantes tornando-os compostos mais simples, de menor massa molar, menos tóxicos aos microrganismos e, conseqüentemente, com maior biodegradabilidade (GOGATE; PANDIT, 2004). Verifica-se que após o flúor, o radical $\bullet\text{OH}$ é o oxidante que possui o maior potencial de oxidação (HUANG; DONG; TANG, 1993).

Segundo Teixeira e Jardim (2004) os radicais hidroxilas gerados pelos processos oxidativos avançados são principalmente aplicáveis em efluentes contendo compostos bio-refratários. Esses compostos são convertidos em produtos menos perigosos e podem, assim, ser tratados biologicamente. A eficácia dos POA depende da taxa de geração dos radicais livres e do contato desses radicais com os compostos refratários presentes nos efluentes. Para efetiva oxidação dos compostos orgânicos recalcitrantes, os radicais $\bullet\text{OH}$ devem ser gerados continuamente *in situ* devido a sua elevada instabilidade. Alguns dos principais aspectos positivos e negativos do uso dos processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Principais aspectos positivos e negativos na utilização dos processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes.

Aspectos positivos	Aspectos negativos
Não apenas transferem de fase os poluentes (como ocorre nas técnicas de membranas, carvão ativado, dentre outros), mas sim transformam quimicamente os compostos.	Podem formar subprodutos de reação indesejáveis em alguns casos.
Possuem potencial para transformar compostos refratários em constituintes biodegradáveis.	Necessitam, em alguns processos, de grandes tempos de retenção.
Usualmente não há a geração de lodo.	Os custos podem ser elevados.
Proporciona a mineralização completa de alguns contaminantes.	É necessário mão de obra treinada de bom nível técnico
Em alguns casos, consomem menos energia que outros métodos (por exemplo, comparando com a incineração).	

Fonte: Teixeira e Jardim (2004)

Segundo Teixeira e Jardim (2004) existem diversos métodos de POA utilizados para a formação dos radicais hidroxilas, sendo esses classificados como:

- ✓ Homogêneos: Substrato e catalisador formando uma única fase.
- ✓ Heterogêneos: Substrato e catalisador (geralmente na forma sólida) formando sistema de mais de uma fase.

Araújo (2002) relatou a possibilidade da combinação de diferentes POA para o aumento da eficiência de remoção de poluentes em efluentes industriais. Geralmente, a fotólise direta, com radiação ultravioleta, combinada com outros agentes oxidantes é utilizada em sistemas homogêneos com o objetivo de acelerar a formação de radicais hidroxilas. Desta forma, há a possibilidade de uma melhor eficiência dos processos oxidativos atuando de forma conjunta, como por exemplo, na aplicação de H₂O₂/UV e O₃/UV. Em sistemas heterogêneos, a presença de catalisadores (geralmente na fase sólida), ativados por fótons (hv) emitidos pela radiação ultravioleta, também pode aumentar a velocidade de reação. Alguns

exemplos de sistemas homogêneos e heterogêneos de processos oxidativos avançados, submetidos ou não a irradiação, estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Sistema Homogêneo		Sistema Heterogêneo	
<i>Com irradiação</i>	<i>Sem irradiação</i>	<i>Com irradiação</i>	<i>Sem irradiação</i>
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /O ₂ /UV	Eletro-fenton
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /•OH	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
Feixe de elétrons	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)		
US			
H ₂ O ₂ /UV/Fe ²⁺ (Foto- fenton)			
H ₂ O ₂ /US			
UV/US			

Fonte: Huang, Dong e Tang (1993)

Dentre os oxidantes usuais, os radicais hidroxilas destacam-se por possuir a capacidade de degradar diversos compostos orgânicos e reagir de 10⁶ a 10¹² vezes mais rápido (HUANG; DONG; TANG, 1993). Os potenciais de oxidação-redução de alguns agentes oxidantes estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Potenciais redox de agentes oxidantes.

Espécies	E ⁰ (V, 25 ^o C)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato de potássio	1,68
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36

Fonte: Teixeira e Jardim (2004)

No que tange ao tratamento de efluentes de indústrias de celulose branqueada, os POA apresentam-se como excelente opção de tratamento, pois permitem a modificação dos compostos recalcitrantes em constituintes com maior biodegradabilidade (MANTZAVINOS; PSILLAKIS, 2004; MARCO; ESPLUGAS; SAUM, 1997; MOMENTI, 2006; MOUNTEER *et al.*, 2007; RUAS *et al.*, 2007a; YEBER *et al.*, 1999).

A seguir é apresentada revisão dos POA que foram utilizados nesta pesquisa: peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta e combinação entre esses dois processos.

3.4.2 Peróxido de hidrogênio

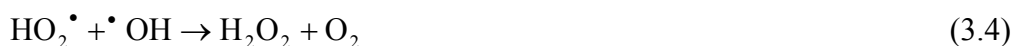
O peróxido de hidrogênio tem sido utilizado durante muitos anos no tratamento de efluentes industriais e de águas de abastecimento, principalmente visando a remoção de matéria orgânica (US PEROXIDE, 2006). O H₂O₂ é considerado um oxidante versátil, superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio, podendo ser convertido em radicais hidroxilas através da catálise, na presença ou ausência de irradiação (MATTOS *et al.*, 2003). Isso é um fator positivo pois, como já mencionado, os radicais hidroxilas são considerados espécies ainda mais energéticas para a degradação de compostos recalcitrantes.

Segundo a US Peroxide (2006), o peróxido de hidrogênio apresenta-se como solução clara, incolor e pode ser misturado com água em qualquer proporção. Em concentrações elevadas, tem odor ligeiramente pungente ou ácido. Tem uma massa molar de 34,02; e não é inflamável em qualquer concentração. Alguns estudos avaliaram que o peróxido de hidrogênio pode atuar como agente oxidante ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$; +1,77 V) ou como agente redutor ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \cdot\text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$; -0,15 V) em diferentes situações (MATTOS *et al.*, 2003).

A efetividade da utilização de peróxido de hidrogênio, visando o tratamento de efluentes recalcitrantes, pode ser alcançada pela geração de radicais hidroxilas que são

espécies ainda mais energéticas. Huang, Dong e Tang (1993) relataram que a oxidação dos contaminantes orgânicos por radicais $\bullet\text{OH}$ pode ser realizada por três vias: abstração de átomos de hidrogênio, transferência de elétrons e adição de radicais. Pelo potencial do peróxido de hidrogênio em oxidar compostos orgânicos complexos em compostos menores, menos tóxicos e mais biodegradáveis, o seu uso combinado com um tratamento biológico torna-se uma opção bem atraente (GOGATE; PANDIT, 2004; MARCO; ESPLUGAS; SAUM, 1997).

Deve se ressaltar que a aplicação em excesso de peróxido de hidrogênio pode originar reações competitivas com os radicais $\bullet\text{OH}$, causando efeito inibitório na degradação dos poluentes. Quando em excesso, o peróxido de hidrogênio atua capturando os radicais hidroxilas. As reações a seguir apresentam a possibilidade dos radicais recombinarem-se (HUANG; SHU, 1995):



Nas reações 3.1, 3.4 e 3.5 há consumo de radicais $\bullet\text{OH}$ acarretando numa diminuição do poder de oxidação pelo processo químico. O H_2O_2 captura os radicais hidroxilas formando um radical menos reativo, o $\text{HO}_2\bullet$. Assim, deve-se levar em conta a necessidade da determinação de dosagens ótimas aplicadas de H_2O_2 que não causem prejuízos na eficiência da degradação dos poluentes.

Outra limitação na aplicação do peróxido de hidrogênio para o tratamento de efluentes seria a baixa velocidade de degradação diante de algumas substâncias complexas (ALNAIZY;

AKGERMAN, 2000; ARAÚJO, 2002; BENITEZ; ACERO; REAL, 2002; CATALKAYA; KARGI, 2006). Por essa razão, recomenda-se a combinação do H₂O₂ com outros POA (tratamento híbrido) para que haja um aumento na eficiência dos processos de degradação dos contaminantes (GOGATE; PANDIT, 2004).

3.4.3 Radiação ultravioleta

Por definição, a luz, assim como outras radiações eletromagnéticas, compreende um fluxo de fótons, cuja quantidade de energia pode ser representada pela equação 3.6 (KOLLER, 1952):

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (3.6)$$

Sendo: E: quantidade de energia (J),

h: constante de Plank ($6,026 \times 10^{-34}$ Js),

c: velocidade da luz ($m s^{-1}$),

λ : comprimento de onda (m).

Particularmente, a radiação ultravioleta é uma fração da emissão luminosa. Segundo Koller (1952) o espectro ultravioleta pode ser dividido em quatro bandas: UV-A (315 a 400 nm); UV-B (280 a 315 nm), UV-C (200 a 280 nm) e UV-vácuo (40 a 200 nm). As mais utilizadas para fins ambientais são as UV-A e UV-C.

As lâmpadas de UV, responsáveis pela geração de radiação ultravioleta, são classificadas como (TEIXEIRA; JARDIM, 2004):

- ✓ Baixa Pressão: emitem comprimento de onda somente a 185 e 254 nm;

Vaporização parcial do mercúrio;

Potência 15, 30, 65 e 125 W;

Vida útil, em geral, de 5000 a 8000 horas.

- ✓ Média Pressão: emitem comprimento de ondas de 180 a 400 nm;

Vaporização total do mercúrio;

Potência de 1000 a 5000 W.

A radiação ultravioleta interage com as moléculas presentes no meio líquido, provocando, na maioria dos casos, ruptura nas ligações químicas dos compostos. Para ocorrer a fotólise (dissociação) é necessária a absorção de um fóton pela molécula, e que a energia do fóton exceda a energia de ligação a ser clivada (ARAÚJO, 2002).

O desempenho da radiação UV na degradação dos compostos pode ser avaliado pelo rendimento quântico de energia. Esse rendimento pode ser expresso pelo número de moléculas que reagem na presença da radiação dividido pelo número de fótons absorvidos. Cada substância química possui um espectro de absorção de fótons, particularmente o peróxido de hidrogênio requer um comprimento de onda de radiação UV de aproximadamente 220 nm (ARAÚJO, 2002).

Pela propriedade intrínseca de dissociar moléculas, a aplicação da radiação UV individualmente é experimentada em alguns trabalhos. Não obstante, em alguns casos há pouca mineralização dos compostos químicos estudados mesmo com longos tempos de aplicação de radiação (ALNAIZY; AKGERMAN, 2000; ARAÚJO, 2002; BENITEZ; ACERO; REAL, 2002; CATALKAYA; KARGI, 2006). Deste modo, combinações entre agentes oxidantes químicos e radiação UV estão sendo estudadas, pois, geralmente, obtém-se melhor eficiência com os dois processos (oxidante e radiação) atuando de forma conjunta em relação às aplicações individuais. Alguns exemplos dessa combinação de POA seriam: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$.

3.4.4 Combinação peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta

A combinação de diferentes processos oxidativos avançados propicia efeito sinérgico, resultando em melhores eficiências de remoção dos contaminantes quando comparados às aplicações individuais. Essa melhor eficiência acontece, principalmente, devido ao aumento da velocidade de geração de radicais livres. Um exemplo dessa combinação seria o peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta, tratamento que tem sido utilizado com êxito na remoção de diversos contaminantes presentes nas águas de abastecimento e nos efluentes industriais (GOGATE; PANDIT, 2004; US PEROXIDE, 2006).

O mecanismo do tratamento com H₂O₂/UV acontece pela ação da radiação emitida por lâmpadas ultravioleta (com comprimentos de onda abaixo de 400 nm), capaz de fotolizar as moléculas de H₂O₂. A fotoclivagem do peróxido de hidrogênio pode, em algumas situações, levar à degradação parcial de compostos recalcitrantes em elementos mais biodegradáveis, melhorando a eficiência de um posterior tratamento biológico (GOGATE; PANDIT, 2004; RAJ; QUEN, 2005; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Segundo Crittenden *et al.* (1999), o mecanismo proposto para a fotólise do H₂O₂ é a clivagem da molécula pela energia gerada pelos fótons (hv), produzindo dois radicais •OH, como apresentado pela reação 3.7:



Geralmente, utilizam-se na dissociação do peróxido de hidrogênio lâmpadas UV de vapor de mercúrio de baixa e média pressão, com emissão máxima em 254 nm, devido à absorção do H₂O₂ ser no máximo de 220 nm. Recomenda-se estabelecer condições de fluxo turbulento para renovar continuamente a solução nas proximidades da fonte luminosa e garantir boa eficiência do espalhamento da radiação UV no meio líquido (ARAÚJO, 2002). Deve-se levar em consideração que diferentes condições do meio reacional podem interferir

na aplicação do H₂O₂/UV para o tratamento dos efluentes, tais como: pH, dosagens de H₂O₂, características do efluente, tempo de exposição à radiação UV, dentre outras. A Tabela 3.4 apresenta alguns trabalhos relacionados ao tratamento de efluentes recalcitrantes por meio da utilização do peróxido de hidrogênio combinado com radiação ultravioleta.

Tabela 3.4 Alguns trabalhos relacionados com o tratamento H_2O_2/UV em diferentes tipos de efluentes e condições experimentais.

Referência	Efluente estudado	Condições experimentais	Principais resultados
Prat, Vicente e Esplugas (1988)	Efluentes do estágio de branqueamento de indústria de celulose e papel	$H_2O_2 = 2584, 8126$ e 11526 mg L^{-1} $pH = 2, 18$ a $11, 15$ Tempo UV = 0 a 180 minutos Lâmp. Hg média pressão	Nas mesmas condições operacionais, o aumento do pH tornou-se mais importante do que a radiação UV para a remoção da cor nos efluentes. Isso foi explicado pela maior presença compostos cromóforos de fácil degradação em pH básico. A constante de descoloração aumentou com o respectivo aumento do pH, contribuindo favoravelmente para o aumento da velocidade de reação.
Ince (1999)	Corante (Remazol preto-B) [36 mg L^{-1}]	$H_2O_2 = 0$ a 1326 mg L^{-1} $pH =$ não mencionado Tempo UV = 0 a 20 min Lâmp. Hg (200 a 300 nm): 1000 W	A degradação do corante aumentou, até certo ponto, tanto pelo aumento da concentração do H_2O_2 como pelo aumento da taxa de fotólise. Após esse patamar, houve declínio na eficiência de degradação. Uma relação de $14 \text{ mg H}_2O_2 \text{ L}^{-1} / \text{mg corante L}^{-1}$ foi considerada a mais efetiva para a remoção do composto estudado.
Alnaizy e Akgerman (2000)	Solução de fenol [40 a 500 mg L^{-1}]	0 a 500 moles de H_2O_2 / mol de fenol $pH = 6$ a 7 Tempo UV = 0 a 20 min Lâmp. Hg (254 nm): 15W	A combinação H_2O_2/UV aumentou significativamente a degradação do fenol em relação à fotólise direta. Obteve-se faixa ótima de razão molar (100 a 250 H_2O_2/fenol) para uma efetiva degradação do composto. Contudo, fora dessa faixa ocorreu diminuição na eficiência do tratamento químico. A reação do H_2O_2/UV com fenol não seguiu uma reação de pseudo-primeira ordem como alguns pesquisadores acreditavam, pois o aumento da concentração inicial de fenol também afetou a constante de velocidade.
Araújo (2002)	Corante Azul Reativo 19 (R 19) [100 mg L^{-1}]	$H_2O_2 = 0$ a 816 mg L^{-1} $pH =$ neutro Tempo UV = 0 a 3 horas Lâmp. Hg (254 nm): 65W	Os processos H_2O_2 e UV individualmente não foram eficientes na degradação do corante R19. O processo combinado H_2O_2/UV mostrou-se eficaz, apresentando degradação total do corante e remoção de 91% de DQO quando se aplicou $500 \text{ mg H}_2O_2 \text{ L}^{-1}$. Todavia, o tratamento alcançou essa eficiência somente após 3 horas de radiação.

Tabela 3.4 (continuação) Alguns trabalhos relacionados com o tratamento H₂O₂/UV em diferentes tipos de efluentes e condições

Referência	Efluente estudado	Condições experimentais	Principais resultados
Benitez, Acero e Real (2002)	Pesticida (carbofurano)	H ₂ O ₂ =17 e 170 mg L ⁻¹ pH = 3,0	Dois efeitos claros: (1) a concentração inicial do H ₂ O ₂ influencia positivamente no processo de degradação e evidenciou-se uma tendência para uma constante de velocidade de reação de pseudo-primeira ordem; (2) houve positiva influência na combinação H ₂ O ₂ /UV em comparação a simples fotodegradação por UV. Além disso, o uso individual do peróxido de hidrogênio não foi capaz de degradar o pesticida estudado.
		Tempo UV = 0 a 60 min Lâmp. preta-azul (350 nm):	
Momani, Sans e Esplugas (2004)	Solução de 2,4-diclorofenol (DCP) [100 mg L ⁻¹]	H ₂ O ₂ = 0 a 256 mg L ⁻¹ pH = 4,5 – 60	A concentração de 256 mg L ⁻¹ resultou em uma remoção de 37% de DCP e uma mineralização de 13% de TOC. Aproximadamente 24% do H ₂ O ₂ aplicado não reagiu, o que pôde ser explicado pela emissão alta (de 350nm) realizada no experimento.
		Tempo UV = 0 a 120 min Lâmp. preta-azul (350 nm): 4W	
Raj e Quen (2005)	Composto recalcitrante tetrahidrofurano (THF). [100 mg L ⁻¹]	1, 2, 4 e 5 moles H ₂ O ₂ / moles TOC	Conclui-se que para o H ₂ O ₂ /UV atuando como pré-tratamento de reator biológico, baixas dosagens de H ₂ O ₂ (1 mol/mol COT) aumentaram significativamente a biodegradabilidade do efluente. Já para o POA designado como tratamento terciário, a ótima dosagem de peróxido seria mais elevada, de 4 moles de H ₂ O ₂ por mol de COT. Em geral o aumento de pH favoreceu a remoção do COT.
		pH = 4,0 a 11,0 Tempo UV = 0 a 60 min Lâmp. Hg baixa pressão: 90W	
Catalkaya e Kargi (2006)	Efluentes do tratamento biológico de uma indústria de celulose e papel [DQO = 400 mg L ⁻¹ ; COT = 110 mg L ⁻¹ ; AOX=1,94 mg L ⁻¹]	H ₂ O ₂ = 170 a 3400 mg L ⁻¹ pH = 3,0; 7,0 e 11,0	Com uma dosagem constante de H ₂ O ₂ em 1700 mg L ⁻¹ e variando o pH, verificou-se aumento percentual na remoção de cor (de 12 para 41%) com o respectivo aumento do pH. Entretanto, as remoções de COT e AOX não foram afetadas. Em um segundo estudo, com pH fixo em 11,0 e variando a dosagem de H ₂ O ₂ , o percentual de remoção de COT aumentou até uma dosagem ótima de 1700 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ (remoções obtidas: 11% de COT e 18,5% de AOX), ocorrendo decréscimo da eficiência de remoção com o aumento acima desta dosagem de H ₂ O ₂ .
		Tempo UV = 30 min Lâmp. Hg baixa pressão (254 nm) – 16W	

3.5 Combinação dos tratamentos biológico e químico

A integração entre tratamento biológico e químico apresenta-se com especial significância para a prática da engenharia química-sanitária, principalmente no que tange ao ganho econômico para a tratabilidade dos efluentes.

Sabe-se que os processos de tratamento biológico (aeróbio e anaeróbio) oferecem, relativamente, custos mais baixos por unidade de volume de efluente tratado ou por unidade de massa de DQO removida em relação aos processos químicos. Raj e Quen (2005) destacaram que, em geral, o custo unitário para tratamento biológico é menor que 5 dólares por m³ de efluente, enquanto para os POA, o custo é maior do que 10 dólares por m³ de efluente. Apesar do menor custo, os efluentes industriais que possuem compostos recalcitrantes apresentam um desafio para estações de tratamento com sistemas biológicos. Por essa razão, surge a necessidade da combinação entre tratamentos químico e biológico para um adequado tratamento dos efluentes (MARCOS; ESPLUGAS; SAUM, 1997).

Segundo Mantzavinos e Psillakis (2004) as macromoléculas orgânicas, tais como polímeros solúveis, possuem grandes dimensões para penetrar nas paredes celulares, razão que impede a oxidação biológica desses compostos. Por sua vez, o tratamento químico pode oxidar e decompor essas grandes moléculas orgânicas, tornando-as compostos intermediários menores (isto é, cadeias pequenas de ácidos orgânicos) os quais são capazes de penetrar nas células e serem passíveis à biodegradação. A velocidade de oxidação biológica é geralmente aumentada com a respectiva diminuição do tamanho molecular dos compostos. Alguns trabalhos têm demonstrado que diferentes POA podem oxidar parcialmente vários tipos de compostos refratários, aumentando a relação DBO₅/DQO e propiciando, conseqüentemente, melhor tratabilidade biológica dos efluentes (MOMENTI, 2006; MOUNTEER *et al.*, 2007; RABELO, 2005; RUAS *et al.*, 2007a; YEBER *et al.*, 1999).

Em particular, a aplicação do tratamento com H_2O_2 possui potencial para aumentar a biodegradabilidade de compostos bio-refratários. Carberry e Benzing (1991) indicaram que a pré-oxidação com H_2O_2 aumentou a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, tais como tricloroetileno e o pentaclorofenol. Raj e Quen (2005), estudando um composto recalcitrante (tetrahydrofurano), verificaram que a aplicação de H_2O_2/UV aumentou significativamente a biodegradabilidade do efluente estudado.

Pelas propriedades inerentes dos POA em modificar a matéria orgânica recalcitrante em compostos mais biodegradáveis, existem três possíveis alternativas para uso desse tratamento químico nos efluentes (RAJ; QUEN, 2005):

- a) Alternativa 1: Efluentes recalcitrantes podem ser tratados somente por processos oxidativos avançados, sendo que em alguns casos necessitam de altas dosagens do agente oxidante utilizado. Devem-se atingir as restrições estabelecidas para um possível reúso dos efluentes, dentro do próprio processo industrial, ou permitir o descarte desses efluentes de acordo com as condições estabelecidas pelos órgãos ambientais.
- b) Alternativa 2: Para efluentes recalcitrantes, pode-se utilizar uma unidade de tratamento biológico precedida por POA. A principal função do pré-tratamento seria converter os componentes não-biodegradáveis em compostos mais biodegradáveis, visando melhorar a eficiência do tratamento biológico posterior.
- c) Alternativa 3: Em efluentes biodegradáveis, os POA podem ser utilizados depois de um sistema biológico, funcionando como tratamento terciário antes do lançamento dos efluentes nos corpos aquáticos receptores. Nesse caso, ocorreria eliminação do residual de compostos recalcitrantes que não foram eficientemente removidos pelo tratamento biológico.

Esta pesquisa de mestrado fundamentou-se na possível combinação entre os sistemas biológico e químico para o tratamento de efluentes reais de branqueamento de indústria de celulose *kraft*. Assim, a proposta dessa dissertação foi o tratamento anaeróbio, visando a remoção inicial da matéria orgânica de fácil degradação, seguido pelo pós-tratamento por processos oxidativos avançados com H_2O_2/UV , objetivando a mudança da matéria orgânica recalcitrante para maior biodegradabilidade nos efluentes. Além disso, tinha em vista a melhoria da qualidade dos efluentes pela remoção adicional de compostos organoclorados e recalcitrantes.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Caracterização dos efluentes

Amostras de efluentes ácido e alcalino foram obtidas em duas indústrias brasileiras de celulose *kraft* branqueada de eucalipto. A primeira indústria opera numa seqüência de branqueamento ZD-EOP-D (dióxido de cloro na presença de ozônio, extração alcalina na presença de oxigênio e peróxido de hidrogênio seguido por dióxido de cloro). Já a segunda indústria opera com seqüência de branqueamento D_{hot}-EOP-D (dióxido de cloro a quente, extração alcalina na presença de oxigênio e peróxido de hidrogênio seguido por dióxido de cloro). Os efluentes foram coletados em duas datas diferentes ao longo deste estudo, a saber: 23/12/2006 coleta na primeira indústria e 07/08/07 coleta na segunda indústria. As amostras de efluentes foram oriundas de duas indústrias de celulose pois a primeira indústria indisponibilizou uma segunda amostragem de seus efluentes. Desta forma, para melhor discussão dos resultados, esta pesquisa foi dividida na seguinte forma:

FASE 1: efluentes da primeira indústria, itens 5.1 a 5.4;

FASE 2: efluentes da segunda indústria, itens 5.1 e 5.5 a 5.7.

Nas duas indústrias, os efluentes do estágio de branqueamento da polpa celulósica utilizados foram de duas origens diferentes: *efluente ácido* e *efluente alcalino*. Esses efluentes foram coletados separadamente e transportados para laboratório. Nos experimentos, os dois efluentes foram misturados numa proporção 60% ácido e 40% alcalino, sendo essa a relação usualmente descartada pelas indústrias. Acondicionaram-se os efluentes em câmara fria a 4°C, até sua utilização.

Para a caracterização dos efluentes, os parâmetros foram quantificados por métodos padronizados dispostos no “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA, 2005). Tais parâmetros foram os seguintes:

- DQO: Método 5220 D (colorimétrico a 600nm após refluxo fechado),
- DBO₅: Método 5210 B (incubação de amostra à 20°C e leitura de oxigênio dissolvido no 1^o e 5^o dia). Nessa análise, utilizou-se um inóculo previamente adaptado ao efluente da indústria de celulose obtido por gradativas adições do efluente de branqueamento com esgoto sanitário, em um reator aeróbio específico, a fim de selecionar microrganismos que conseguissem degradar tal efluente e fosse utilizado na análise da DBO₅.
- COT e COD: Método 5310 B (combustão em infravermelho pelo aparelho Shimadzu, modelo TOC 500 -Tóquio),
- Absorbância à UV₂₅₄: Método 5910 B (leitura da absorbância a 254 nm),
- Série de sólidos: Método 2540,
- Lignina (fenóis totais): Método 5550 B (colorimetria pela ação dos reagentes folin-fenol e carbonato-tartarato, seguido da leitura da absorbância a 700 nm),
- pH: Método 4500H⁺ B (potenciométrico).

O parâmetro AOX foi quantificado pelo método Scan (1989), utilizando analisador Thermo (Holanda). Para a análise de cloretos utilizou o método tiocianato de mercúrio (de acordo com as instruções do aparelho da HACH, Estados Unidos, 2004). A alcalinidade e os ácidos voláteis foram quantificados por método titulométrico adaptado de Ripley, Boyle, e Converse (1986).

As seguintes análises tiveram as amostras filtradas previamente com membrana microfibrilada de vidro (Millipore), com poros de 1,20 µm e diâmetro de 47 mm: COT, lignina e absorbância a UV₂₅₄. O parâmetro COD teve as amostras filtradas previamente com membrana de celulose (Millipore), com poros de 0,47 µm e diâmetro de 47 mm. Nos

parâmetros DQO, DBO₅, AOX e cloretos as amostra analisadas não foram previamente filtradas.

Após caracterização, os efluentes foram tratados biologicamente e posteriormente submetidos aos POA: H₂O₂, UV e H₂O₂/UV. A Figura 4.1 representa o escopo do planejamento experimental desta pesquisa: tratamento biológico anaeróbico e pós-aplicação dos POA (H₂O₂/UV) nos efluentes de branqueamento.

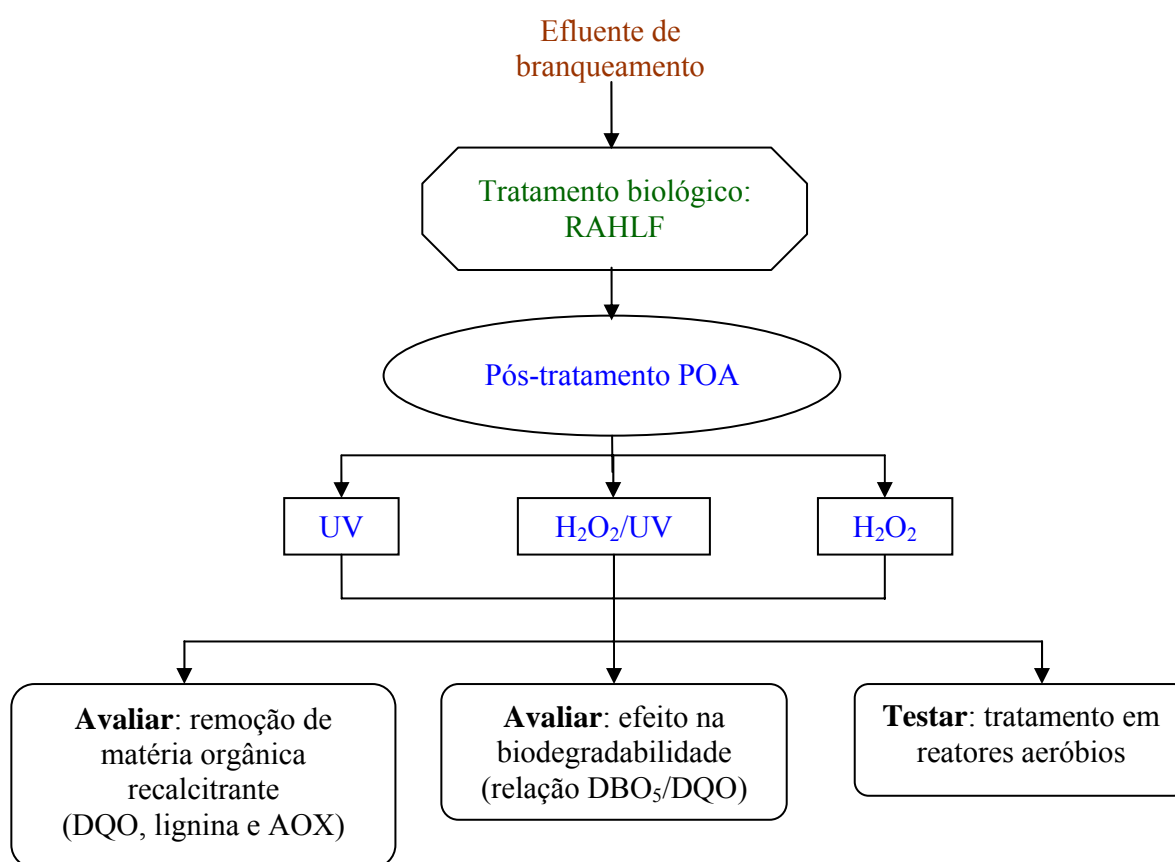


Figura 4.1: Escopo do planejamento experimental: tratamento anaeróbico (RAHLF) e pós-tratamento com aplicação de H₂O₂/UV nos efluentes de branqueamento.

4.2 Tratamento anaeróbico dos efluentes

Com o objetivo de remover parcela da matéria orgânica inicial presente (de fácil biodegradação), os efluentes de branqueamento foram submetidos inicialmente ao tratamento biológico. Portanto, utilizou-se o reator anaeróbico horizontal de leito fixo, em escala de bancada (Figura 4.2). O RAHLF foi desenvolvido por Zaiat, Cabral e Foresti (1994), sendo

um sistema que emprega tecnologia anaeróbia com células imobilizadas (aderidas a um suporte) que permite aumentar o tempo de residência celular no reator sem aumentar o tempo de detenção hidráulica. Esse reator foi escolhido pelo fato de um estudo anterior, realizado por Momenti (2006), ter indicado boa estabilidade e satisfatória remoção de DQO (50% de remoção, com TDH de 12 horas) em efluentes reais de branqueamento de indústria de celulose *kraft*.



Figura 4.2 Visualização do reator anaeróbio horizontal de leito fixo. Notação: (1) afluente, (2) efluente, (3) selo hídrico, (4) bomba peristáltica, (5) controlador de temperatura.

O RAHLF foi confeccionado em vidro de borossilicato, com volume total de 2000 mL. O comprimento (L) do reator era de 100 cm, com diâmetro interno (D) de 5,0 cm, resultando numa relação L/D de 20. O reator foi mantido em câmara de madeira, revestida internamente com isopor, com termostato que mantinha a temperatura média a $30 \pm 2^\circ\text{C}$.

A imobilização da biomassa foi realizada seguindo as recomendações feitas por Zaiat, Cabral e Foresti (1994). Desta forma, o reator foi preenchido com 25g de espuma de poliuretano, com cubos de 5,0 mm de aresta, servindo de material suporte para a biomassa anaeróbia. A inoculação biológica no reator foi feita com lodo proveniente de reator UASB o qual trata efluente de um abatedouro de aves. Os grânulos desse lodo foram macerados (em

liquidificador) e mantidos em contato com as matrizes de espumas de poliuretano por 24 horas.

Após o preenchimento com espumas e biomassa aderida, o volume líquido do reator resultava em aproximadamente 800 mL (MOMENTI, 2006). Considerando esse volume útil, regularizava-se a vazão da bomba peristáltica (Provitec/Steck, Dosa Mini-4000) para o tempo de detenção hidráulica determinado (19 e 24 horas), em escoamento contínuo.

O selo hídrico era um frasco preenchido com água (ver Figura 4.2) que tinha a função de permitir o escape do biogás gerado pela digestão anaeróbia e evitar a entrada de oxigênio dentro do reator.

Antes de se iniciar o tratamento biológico, o pH dos efluentes de branqueamento foi ajustado entre 7,0 a 7,5, com solução alcalina ($\text{NaOH } 2 \text{ mol L}^{-1}$), para evitar prejuízos no desempenho do RAHLF. Quantidades de nitrogênio (N) e fósforo (P) foram adicionadas a fim de obter uma relação DQO:N:P igual a 500:5:1, conforme sugerido em literatura (AMMARY, 2004). Os nutrientes N e P foram dosados utilizando soluções de uréia e fosfato de sódio monobásico, respectivamente.

O tratamento biológico foi considerado estabilizado quando a eficiência de remoção de DQO apresentou variação menor que 10%, em seis coletas diárias consecutivas (MOUNTEER; MOKFIENSKI; AMORIM, 2005).

4.3 Aplicação dos POA: H_2O_2 e UV

A aplicação do peróxido de hidrogênio foi realizada adicionando quantidade necessária de reagente H_2O_2 P.A (35%), previamente diluída, em 1 litro do efluente a ser tratado. Vale destacar que os efluentes do reator anaeróbio eram coletados e tratados pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ de forma contínua durante o período experimental, ou seja, após a estabilização do tratamento biológico, amostras de efluentes anaeróbios eram submetidas aos

diferentes testes do tratamento químico durante diferentes datas do período de monitoramento do reator biológico.

O H_2O_2 era aplicado no efluente no início da batelada, de acordo com as concentrações a serem testadas: 50, 100, 250 e 500 mg L^{-1} . Dosagens relativamente elevadas de H_2O_2 não foram testadas pelo aspecto econômico relacionado ao tratamento químico dos efluentes. Além disso, Silva (2007), em sua pesquisa de mestrado, avaliou diversos POA no tratamento de efluentes reais de indústria de celulose *kraft* branqueada e concluiu que a aplicação acima de 500 $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ (submetido à radiação UV) não proporcionou melhoria significativa nas características dos efluentes tratados.

A Figura 4.3 apresenta o esquema do reator POA utilizado nos testes experimentais. O reator foi construído por um tubo cilíndrico em vidro de borossilicato 7740. A altura e o diâmetro interno do reator eram de 52 e 7 cm, respectivamente. Nesse reator havia um compartimento encamisado por outro tubo que permitia produzir banho termostático (com circulação de água), evitando aquecimento produzido pela lâmpada UV presente no interior do reator. A lâmpada ultravioleta estava inserida verticalmente no centro reator. O modelo da lâmpada utilizado era da marca *Starlux* G15T8 de 15W, com 45 cm de comprimento e 2,50 cm de diâmetro. Considerando os diâmetros do reator POA e da lâmpada ultravioleta, a lâmina do efluente submetida à radiação era de 2,25 cm.

Na parte superior do reator existe uma tampa rosqueável, fabricada em polipropileno e PVC. Essa tampa contém um anel de vedação e encaixe para entradas do reagente e efluente, assim como para a retirada de amostras. Na região inferior do reator, há um agitador magnético para proporcionar eficiente agitação dos efluentes com o peróxido de hidrogênio.

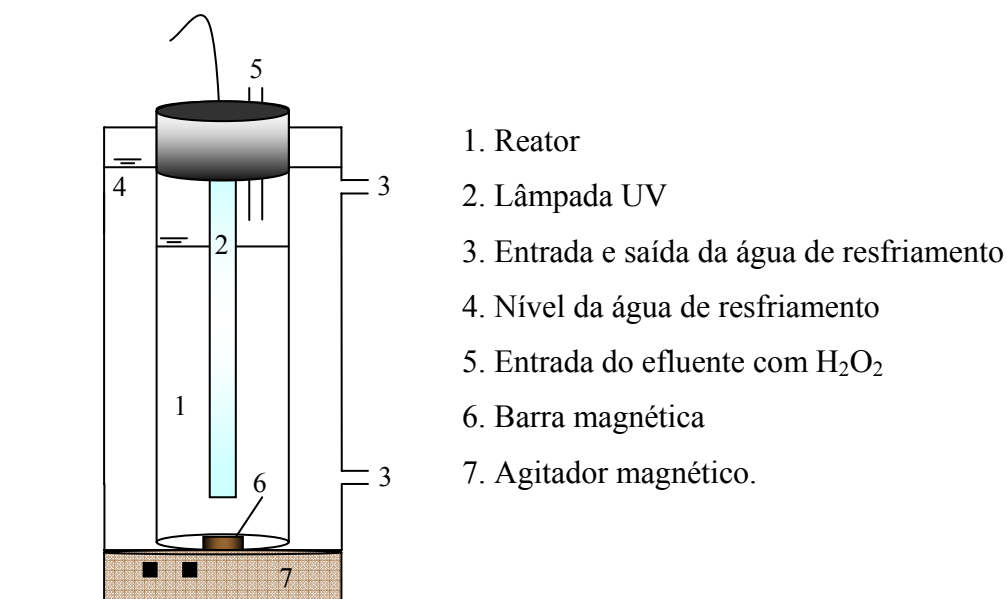


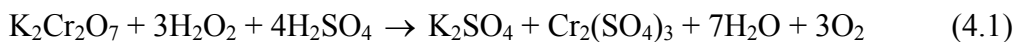
Figura 4.3 Modelo esquemático do reator POA utilizado para o tratamento dos efluentes com H₂O₂/UV.

Diferentes condições de tratamento dos POA foram estudadas, tais como: dosagens de H₂O₂, tempos de reação e exposição à radiação UV. As condições experimentais a serem testadas foram escolhidas tendo como base dados reportados em literatura (MOMENTI, 2006; SILVA, 2007). As seguintes condições foram inicialmente estabelecidas:

- Doses de H₂O₂

Objetivou-se nesta pesquisa explorar principalmente baixas dosagens de peróxido de hidrogênio visando diminuir os custos econômicos no tratamento químico. Desta forma, diferentes dosagens do oxidante foram estudadas: 50, 100, 250 e 500 mg H₂O₂ L⁻¹. As dosagens de H₂O₂ foram testadas com o objetivo de obter as melhores condições do tratamento químico que proporcionariam aumento na biodegradabilidade e remoção de compostos refratários dos efluentes.

Vale destacar que a presença de peróxido de hidrogênio residual, remanescente após o tratamento dos efluentes, interfere, principalmente, nas análises de DBO₅ e DQO das águas residuárias tratadas, de acordo com a reação 4.1 (KANG; CHO; HWANG, 1999):



Para corrigir essa interferência analítica adicionava-se, após a quantificação do residual de H₂O₂, sulfito de sódio (Na₂SO₃) como agente redutor. Após a adição de sulfito, a ausência de H₂O₂ era comprovada por testes qualitativos com a utilização de kits Merckoquant (MERCCK). A quantidade de Na₂SO₃ a ser adicionada nas amostras era calculada por estequiometria utilizando a reação 4.2:



O residual de peróxido de hidrogênio presente nas amostras foi determinado pelo método de iodeto catalizado com molibdato, utilizando espectrofotometria (KLASSEN; MARCHINGTON; MCGOWAN, 1994).

- pH do tratamento:

O valor de pH utilizado no tratamento químico com H₂O₂/UV foi estabelecido de acordo com o pH originado nos efluentes na saída do tratamento anaeróbio. Desta forma, não variou-se o pH dos efluentes no testes experimentais com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta.

- Tempo de reação

Os tempos de reação entre o efluente e o peróxido de hidrogênio, com e sem radiação UV, foram fixados em: 0; 15; 30; 45 e 60 minutos, com neutralização do H₂O₂ residual após o tratamento químico. Tempos mais longos de reação também foram testados a fim de verificar o decaimento total do H₂O₂ sob o efeito da radiação ultravioleta.

- Radiação UV

Utilizou-se uma lâmpada UV com emissão de 254 nm para os testes experimentais. Por meio de um radiômetro, verificou-se que não havia emissão de radiação UV para o meio externo do reator POA.

Com as diferentes condições experimentais, os resultados dos tratamentos com H₂O₂/UV foram interpretados baseando-se nos valores dos parâmetros analisados, além da relação de biodegradabilidade. A biodegradabilidade do efluente antes e após o processo oxidativo avançado foi comparada utilizando a equação 4.3 (BIJAN e MOHSENI, 2004):

$$\text{Biodegradabilidade final / Biodegradabilidade inicial} = \frac{(\text{DBO}_5 / \text{DQO})_{\text{final}}}{(\text{DBO}_5 / \text{DQO})_{\text{inicial}}} \quad (4.3)$$

4.4 Testes em reatores aeróbios nos efluentes após o tratamento com H₂O₂/UV

Testes em reatores aeróbios, nos efluentes do RAHLF submetidos e não-submetidos ao tratamento POA, foram realizados visando comprovar os benefícios ocasionados pelo tratamento com H₂O₂/UV. A metodologia utilizada nesse experimento foi adaptada de Bijan e Mohseni (2005).

Os testes consistiam na alimentação de reatores aeróbios (duplicata) com diferentes tipos de efluentes apresentados na Tabela 4.1. O reator funcionou em batelada, com a introdução dos efluentes apenas no início do tratamento biológico.

Tabela 4.1 Testes em reatores aeróbios no tratamento dos efluentes do RAHLF submetidos e não submetidos ao processo H₂O₂/UV.

Reator aeróbio	Efluente
1	RAHLF
2	RAHLF + H ₂ O ₂ /UV (sem neutralização do H ₂ O ₂ residual)
3	RAHLF + H ₂ O ₂ /UV (com neutralização do H ₂ O ₂ residual)
4	RAHLF + UV

Os efluentes estudados nesse teste experimental são referentes à Fase 2 desta pesquisa. Desta forma, os reatores foram alimentados com 450 mL dos diferentes tipos de efluentes supracitados. Adicionou-se 50 mL de lodo biológico concentrado (coletado no sistema de tratamento secundário aeróbio da ETE da segunda indústria de celulose - Fase 2) em todos os reatores, resultando numa concentração de sólidos suspensos voláteis de aproximadamente 1000 mg L⁻¹. Conseqüentemente, a relação alimento / microrganismos no efluente resultou em 0,3 mg DBO₅ / mg SSV, adequado para tratamento biológico aeróbio (METCALF; EDDY, 2003).

Os reatores foram mantidos em câmara de madeira, revestida internamente com isopor, com termostato que mantinha a temperatura média a 30 ± 2 °C. A aeração dos reatores foi realizada por meio de aeradores com pedras porosas a fim de manter o oxigênio dissolvido acima de 2 mg L⁻¹.

O tratamento aeróbio foi realizado de forma batelada, com 76 horas de aeração contínua e coleta de 10 amostras no reator (retirada de 1% do volume do reator por amostragem) em diferentes intervalos de tempo. Os parâmetros avaliados foram COD, absorvância à UV₂₅₄, lignina e AOX.

Na partida do tratamento aeróbio, dosagens de nutrientes foram adicionadas, a saber:

- ✓ Nitrogênio e fósforo: adicionados a fim de obter uma relação $DBO_5:N:P$ igual a 100:5:1, conforme sugerido em literatura (AMMARY, 2004). Os nutrientes N e P foram dosados utilizando soluções de uréia e fosfato de sódio monobásico, respectivamente.
- ✓ Nutrientes referentes à análise da DBO_5 (APHA, 2005): $MgSO_4$, $CaCl_2$ e $FeCl_2$.

4.4. Análise Estatística

A análise da estatística descritiva foi realizada utilizando as ferramentas do Excel (Office 2003, Microsoft, Seattle, EUA). Já o estudo cinético do decaimento de peróxido de hidrogênio sob o efeito da radiação ultravioleta foi realizado pelo “método das velocidades iniciais”, baseando na metodologia descrita por Silveira (1996), utilizando o Excel (Office 2003, Microsoft, Seattle, EUA) e o programa computacional Microcal Origin 5.0 (Northampton, EUA, 1997).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do afluente do RAHLF

Os resultados da caracterização físico-química do afluente do RAHLF (mistura dos efluentes ácido e alcalino do estágio de branqueamento), das duas indústrias estudadas, encontram-se na Tabela 5.1. Vale destacar que o efluente da primeira indústria refere-se aos itens 5.1 a 5.4 (Fase 1), e o da segunda indústria aos itens 5.1 e 5.5 a 5.7 (Fase 2).

Tabela 5.1 Caracterização dos afluentes do RAHLF nas duas fases experimentais.

Parâmetros (mg L ⁻¹) ^a	1 ^a indústria (Fase 1)	2 ^a indústria (Fase 2)
pH	7,0 ± 0,2	7,4 ± 0,3
DQO	1190 ± 87	2475 ± 151
COT	440 ± 106	1032 ± 12
DBO ₅	350 ± 98	1019 ± 316
DBO ₅ / DQO	0,29 ± 0,07	0,43 ± 0,11
UV ₂₅₄	4,3 ± 0,2	17,7 ± 0,9
AOX	23,0 ± 4,2	25,1 ± 3,4
Cloretos	387 ± 67	633 ± 22
Lignina	22,6 ± 7,1	43,8 ± 1,6
SST	69 ± 14	70 ± 3
SSV	68 ± 7	50 ± 4
H ₂ O ₂	0,8	3,0

^a Exceto: UV₂₅₄, cm⁻¹ e pH.

Pelos resultados apresentados, nota-se que a maioria dos parâmetros referentes à Fase 2 possuíam valores maiores em relação aos parâmetros da Fase 1. Quanto à biodegradabilidade, o afluente da Fase 1 pode ser considerado de natureza recalcitrante, pois possui uma relação DBO₅/DQO < 0,3 (METCALF; EDDY, 2003), o que não foi verificado no afluente da Fase 2 (relação DBO₅/DQO igual a 0,43).

Nas duas fases experimentais, o residual de peróxido de hidrogênio presente nos efluentes de branqueamento coletados nas indústrias foi pequeno ($\leq 3,0$ mg L⁻¹).

5.2 Tratamento anaeróbio dos efluentes de branqueamento (Fase 1)

5.2.1 Matéria orgânica: DQO, DBO₅, COT e UV₂₅₄

Na Fase 1, o reator anaeróbio horizontal de leito fixo foi operado durante 112 dias. Inicialmente, visando obter rápida estabilização do sistema, operou-se o reator biológico com tempo de detenção hidráulica de aproximadamente 24 horas. Nessa etapa, o reator atingiu sua estabilidade (variação < 10% da eficiência de remoção de DQO) após 44 dias de operação (Figura 5.1).

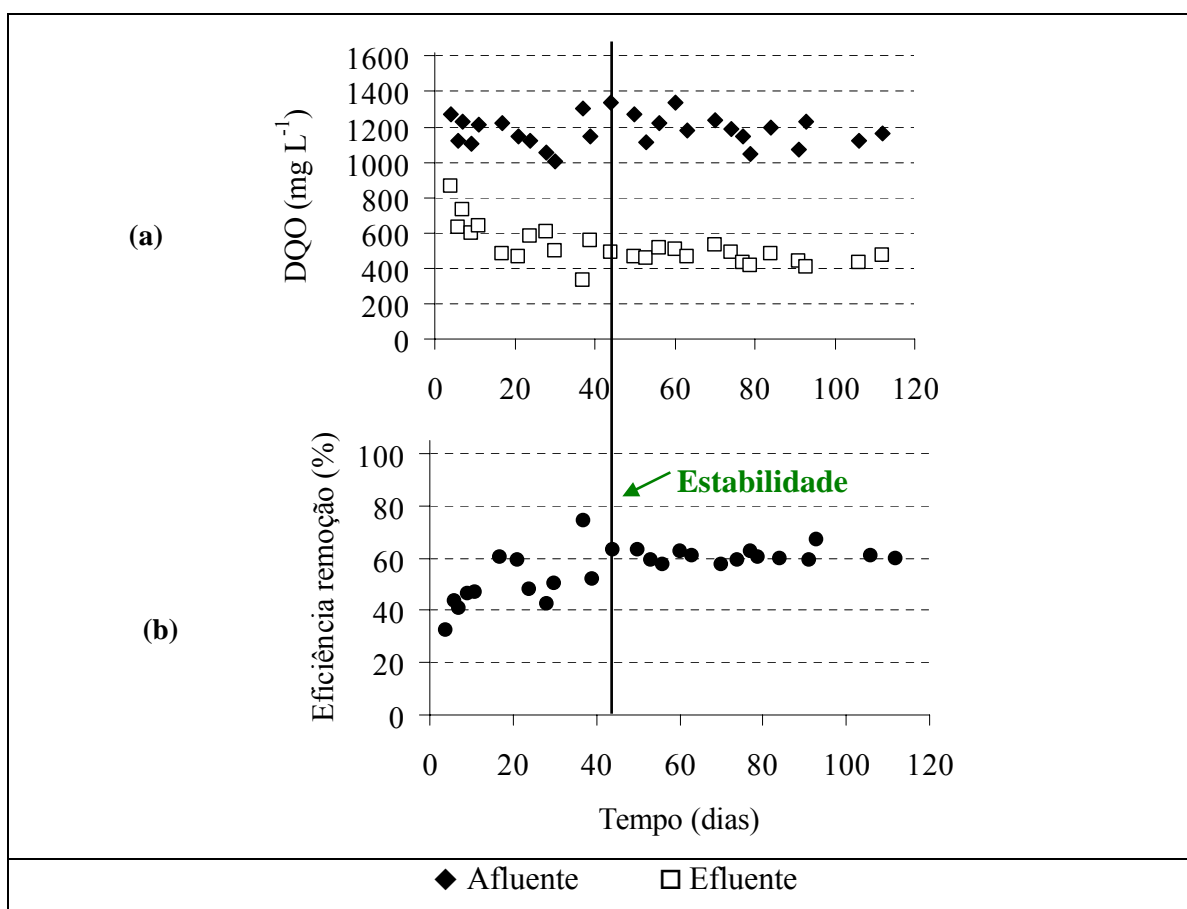


Figura 5.1 Resultados da DQO afluente e efluente (a) e eficiência de remoção de DQO (b) no RAHLF ao longo do período experimental.

Depois de estabilizado, reduziu-se o TDH do reator para aproximadamente 19 horas. O TDH foi reduzido pelo fato de não haver representativa diferença de melhoria entre os dois tempos em questão (para esse sistema biológico, tratando efluente de branqueamento) conforme avaliado por Ruas, Chaparro e Pires (2007b). Vale destacar que, na Fase 1, todos os

resultados (médias, desvios-padrão, dentre outros) dos efluentes tratados biológico e quimicamente são referentes ao RAHLF operando com o tempo de detenção hidráulica de 19 horas, após estabilização.

A Tabela 5.2 apresenta a caracterização dos parâmetros referentes à matéria orgânica, monitorados no afluente e efluente do RAHLF (média e desvio padrão), ao longo da Fase 1. Boas eficiências de remoção de DQO, DBO₅ e COT foram verificadas tendo em vista que o RAHLF funcionaria como tratamento inicial capaz de remover a matéria orgânica de fácil degradação. O reator anaeróbio conseguiu manter satisfatória estabilidade operacional com a aplicação da carga orgânica volumétrica média de $1,47 \pm 0,08$ kg DQO m⁻³ d⁻¹ ao longo do período experimental.

Tabela 5.2 Caracterização e eficiência de remoção dos parâmetros referentes à matéria orgânica monitorados no afluente e efluente do RAHLF (média e desvio padrão).

Parâmetro	Afluente	Efluente	Eficiência remoção (%)
DQO (mg L ⁻¹)	1145 ± 64	446 ± 30	61 ± 3
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	335 ± 106	27 ± 14	90 ± 5
COT (mg L ⁻¹)	441 ± 110	129 ± 3	69 ± 9
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	4,3 ± 0,2	3,8 ± 0,2	10 ± 3

Em relação aos compostos quantificados pela análise de UV₂₅₄, os quais representam grande parte dos constituintes orgânicos de dupla e tripla ligação (DANIEL *et al.*, 2001), houve apenas 10% de remoção efetuada pelo sistema biológico.

Com as remoções obtidas, a biodegradabilidade, representada pela relação DBO₅/DQO, diminuiu do afluente ($0,29 \pm 0,07$) para o efluente ($0,06 \pm 0,03$). Desta forma, observou-se que o efluente a ser tratado posteriormente pelo processo H₂O₂/UV era de natureza inerentemente recalcitrante (METCALF; EDDY, 2003). Yeber *et al.* (1999)

destacaram as vantagens da aplicação de processos oxidativos avançados em efluentes que possuem baixa biodegradabilidade ($DBO_5/DQO < 0,30$).

Vale ressaltar que a eficiência de remoção de DQO obtida pelo RAHLF mostrou-se próximo e/ou superior às eficiências encontradas por outros autores que trabalharam com processos anaeróbios em efluentes reais de branqueamento. Momenti (2006) utilizou em sua pesquisa o RAHLF para o tratamento de efluentes de branqueamento. Em seu trabalho, o reator biológico foi operado com menor TDH, 12 horas, e atingiu eficiência média de remoção de 50% de DQO. Vidal, Videla e Diez (2001), comparando alguns trabalhos, avaliaram que em reatores anaeróbios de leito fluidizado e filtros anaeróbios a eficiência de remoção de DQO situou-se próximo a 60% em efluentes de branqueamento. No que tange ao tratamento aeróbio dos efluentes de indústrias de celulose branqueada, remoções de matéria orgânica próximas àquelas do reator anaeróbio podem ser obtidas nos dois processos biológicos. Silva (2007) estudou a aplicação de diversos POA em efluentes reais (advindos de diferentes setores da indústria, tais como: cozimento, lavagem, branqueamento, depuração, dentre outros) tratados pela ETE (sistema de lodos ativados) de uma indústria de celulose *kraft* branqueada. A autora apresentou eficiências de remoção de DQO, DBO_5 e COT de 54, 97 e 67%, respectivamente, alcançadas pelo sistema de lodos ativados da fábrica. Pereira (2007) pesquisou a combinação entre tratamento aeróbio, com lodos ativados de bancada, e processos oxidativos avançado em efluentes reais de branqueamento. Para uma relação inicial DBO_5/DQO igual a 0,21 no efluente, a autora obteve remoções no processo aeróbio de 69% de DQO, 97% de DBO_5 e 72% de COT com TDH de 12 horas de aeração. Desta forma, verifica-se a potencial possibilidade da adoção de processos biológicos anaeróbios no tratamento de efluentes de branqueamento para a remoção de matéria orgânica. Todavia, é válido ressaltar que outros fatores intrínsecos da digestão anaeróbia, tais como a

influência do sulfeto, amonificação, dentre outros, devem ser bem estudados antes da sua real aplicação (RINTALA; PUNAKKA, 1994).

5.2.2 Sólidos

Ao longo da Fase 1, a variação da concentração de sólidos suspensos totais e voláteis no efluente foi pequena, o que pode ser observado pela Figura 5.2. Não houve arraste de microrganismos durante o período operacional, avaliado pelo valor médio de $68 \pm 7 \text{ mg SSV L}^{-1}$ no afluente e $22 \pm 5 \text{ mg SSV L}^{-1}$ no efluente. Tal característica foi semelhante ao trabalho desenvolvido por Zaiat, Cabral e Foresti (1994) no qual os autores, utilizando o RAHLF para tratamento de efluentes de indústria de papel reciclado, verificaram que não houve arraste de biomassa no reator biológico, pela quantificação menor de sólidos suspensos voláteis no efluente em relação ao afluente. Os SST também apresentaram o mesmo comportamento, valores menores no efluente em relação ao afluente. A reduzida saída de sólidos no reator anaeróbio pode está indicando uma possível retenção de biomassa dentro do reator, na espuma de poliuretano usada como material suporte.

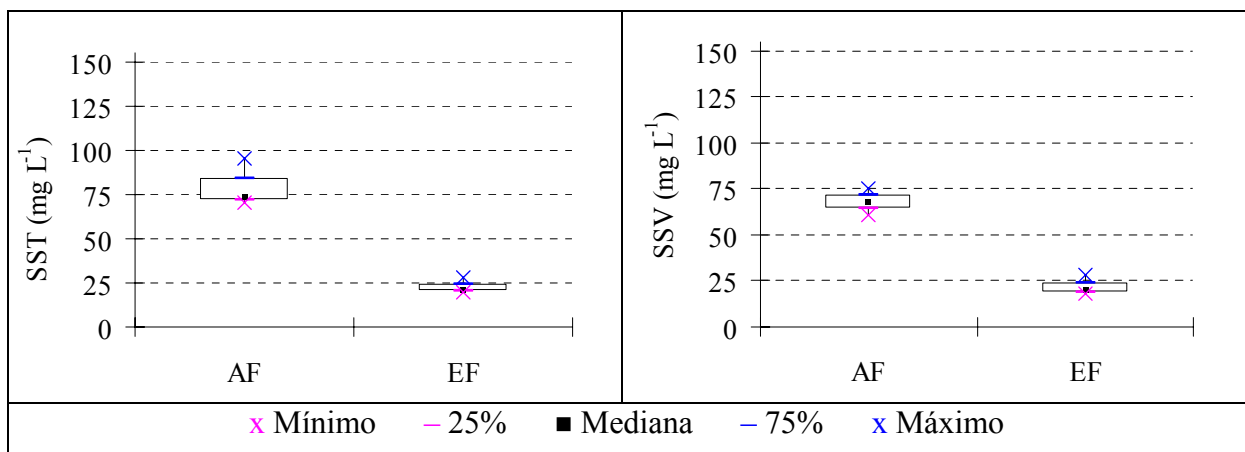


Figura 5.2 Comportamento dos sólidos suspensos totais e voláteis no afluente (AF) e efluente (EF) do RAHLF ao longo do período experimental.

5.2.3 pH, alcalinidade e ácidos voláteis totais

Os valores de pH no afluente e no efluente não sofreram grandes variações ao longo do experimento. Os valores médios de pH na entrada e na saída do reator foram $7,1 \pm 0,3$ e

$8,0 \pm 0,1$, respectivamente. Desta forma, o pH na saída do reator foi superior ao pH da entrada, evidenciando certa capacidade de tamponamento do sistema biológico.

A característica de tamponamento também foi observada pela análise de alcalinidade total e parcial. O valor médio de alcalinidade parcial ($310 \pm 136 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) no afluente foi inferior ao valor obtido no efluente ($586 \pm 56 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$). O mesmo aconteceu para os valores médios de alcalinidade total no afluente ($469 \pm 157 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$) e no efluente ($719 \pm 48 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$). Esse efeito indica que a produção de ácidos ocasionada pelo processo de degradação anaeróbia não afetou o sistema biológico, provavelmente pela geração de alcalinidade nas reações de decomposição (FORESTI, 1994; CHENICHARRO, 1997). As concentrações de alcalinidade total e parcial, afluente e efluente, durante a Fase 1 estão apresentadas na Figura 5.3.

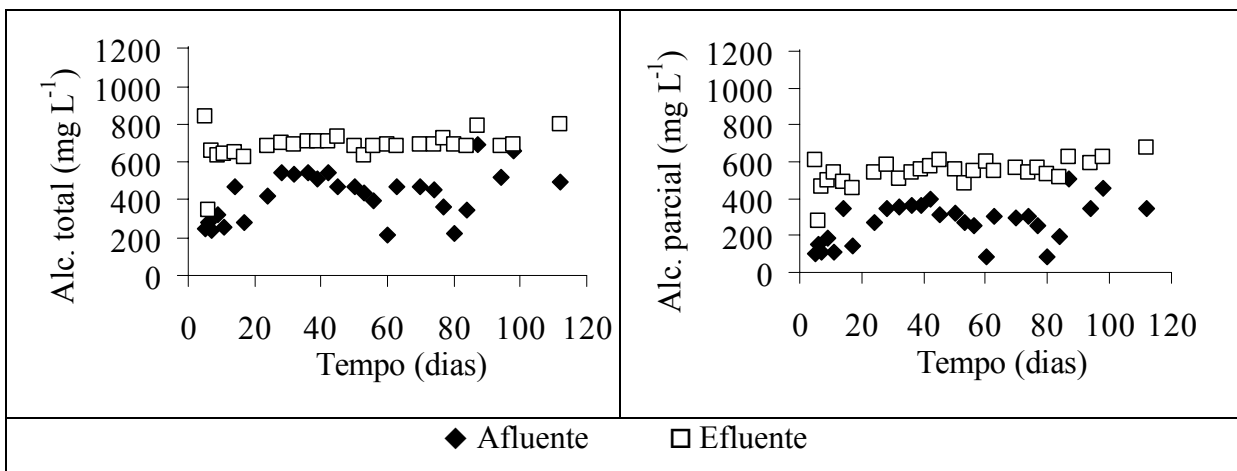


Figura 5.3 Resultados da alcalinidade total e parcial no afluente e efluente do RAHLF ao longo do período experimental.

A relação entre alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial no efluente não sofreu grandes alterações ($média = 0,23 \pm 0,08$), indicando estabilidade do processo anaeróbio de conversão, conforme sugerido por Ripley, Boyle e Converse (1986) e apresentado pela Figura 5.4.

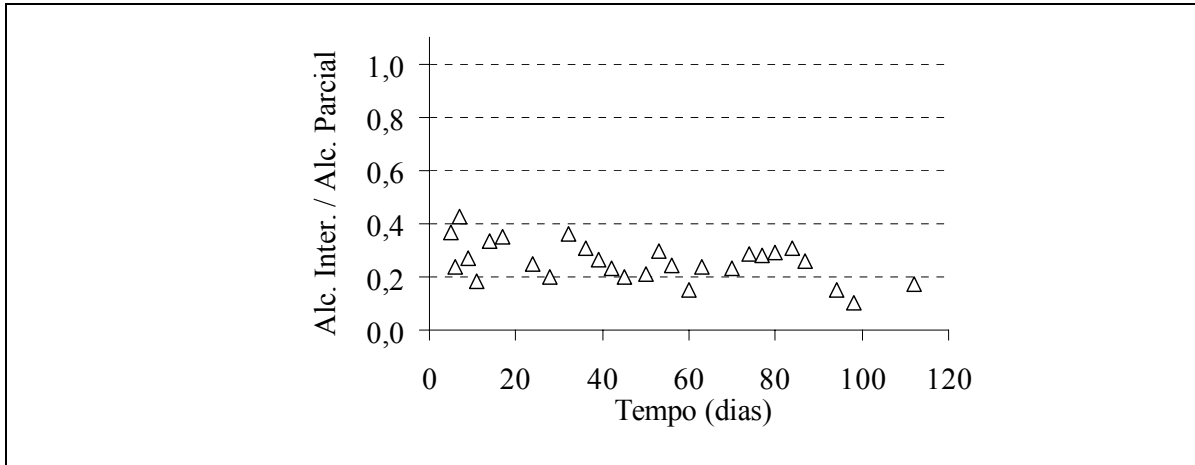


Figura 5.4 Resultados da relação alcalinidade intermediária / alcalinidade parcial no efluente do RAHLF ao longo do período experimental.

A Figura 5.5 apresenta o comportamento dos ácidos voláteis totais no afluente e efluente do RAHLF ao longo do monitoramento experimental. Ocorreu remoção representativa desses compostos, com valores médios de entrada e saída do reator de 123 ± 17 e 47 ± 7 mg HAc. L⁻¹, respectivamente. Pelos resultados relativamente constantes no efluente, inferiu-se que o reator anaeróbico apresentou estabilidade no processo de digestão anaeróbia.

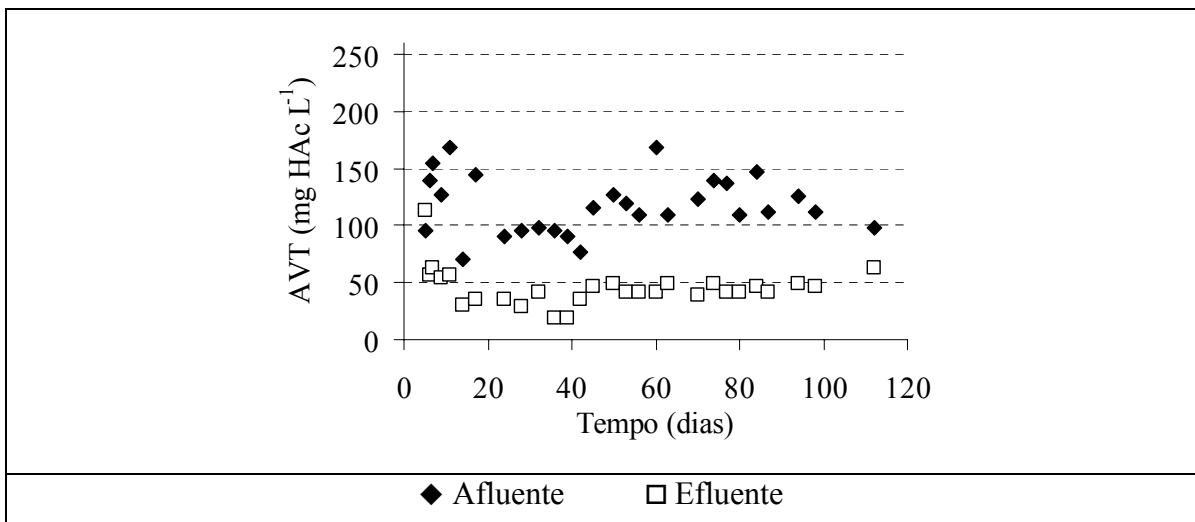


Figura 5.5 Resultados dos ácidos voláteis totais no afluente e efluente do RAHLF ao longo do período experimental.

5.2.4 Lignina, AOX e Cloretos

O reator biológico apresentou acréscimo de lignina no efluente ($30,3 \pm 1,8 \text{ mg fenol L}^{-1}$) em relação ao afluente ($20,0 \pm 5,8 \text{ mg fenol L}^{-1}$), o que pode ser visualizado pela Figura 5.6. Segundo APHA (2005), a análise de lignina pelo método colorimétrico, utilizando o reagente folin-fenol, não é específica para a substância em questão, haja vista que o método expressa a lignina em termos de “mg fenol L⁻¹”. Desta forma, algumas interferências podem ter afetado a análise da lignina, tais como a formação de novos grupos hidroxilas aromáticos e intermediários químicos ocasionados pelo próprio processo de digestão anaeróbia no tratamento dos efluentes. Outra hipótese seria a quantificação de compostos que inicialmente estavam no estado coloidal e foram solubilizados durante a oxidação biológica. Os compostos de lignina que estavam originalmente no estado coloidal foram parcialmente degradados durante o tratamento biológico, e, conseqüentemente, não ficaram mais retidos na membrana de filtração utilizada na análise química (PEREIRA, 2007).

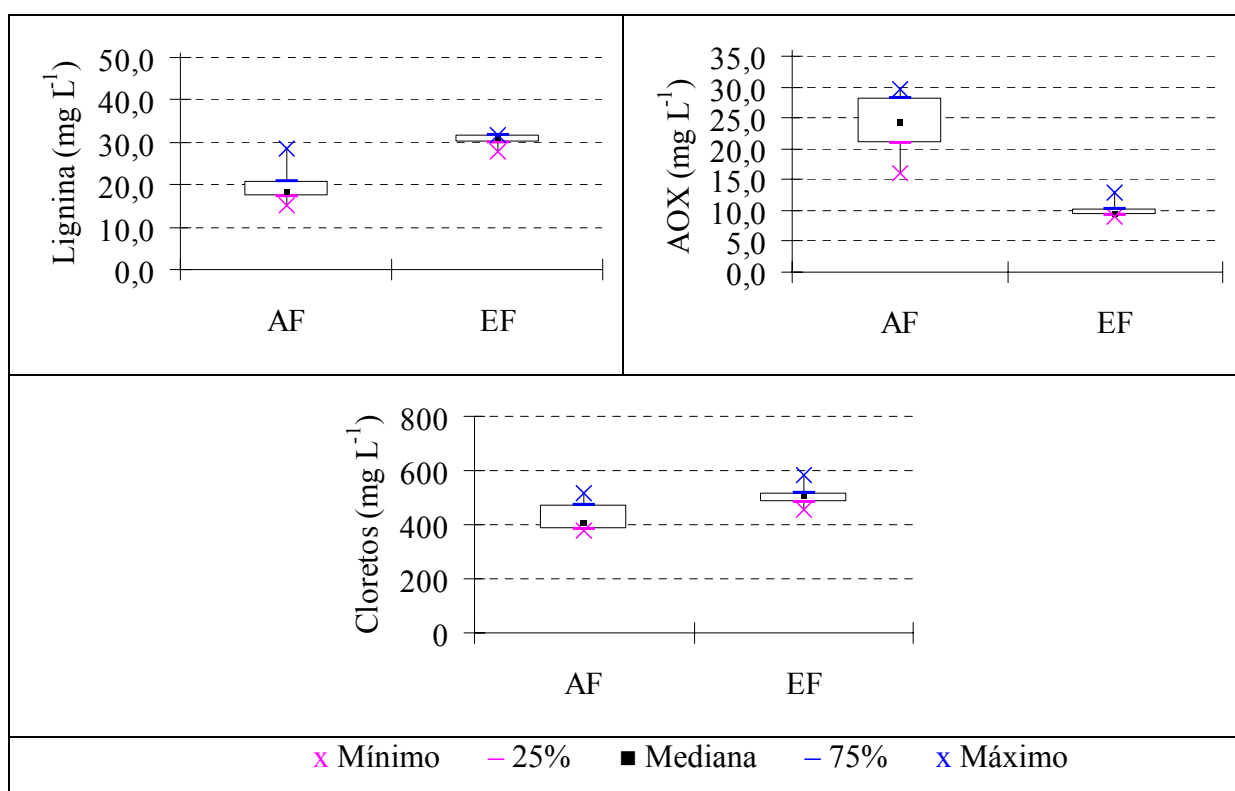


Figura 5.6 Comportamento dos parâmetros lignina, AOX e cloretos no afluente (AF) e efluente (EF) do RAHLF ao longo do período experimental.

Em relação aos compostos organoclorados, o RAHLF obteve eficiência média de remoção de 55% de AOX, com média de $10,1 \pm 1,6 \text{ mg L}^{-1}$ no efluente. Rintala e Puhakka (1994), em artigo de revisão sobre tratamento anaeróbio de efluentes de indústrias de celulose e papel, relataram que a eficiência de remoção de AOX situa-se entre 40 e 65% nesses processos biológicos. Os autores comentaram que parte da remoção de AOX sob condições anaeróbias resulta da despolimerização química dos compostos organoclorados. Freire *et al.* (2000) destacaram a grande capacidade de bactérias anaeróbias transformarem compostos clorados em espécies menos tóxicas e mais susceptíveis à degradação posterior por microrganismos aeróbios. É válido ressaltar que os sistemas de tratamento aeróbio também apresentam remoções semelhantes quanto ao parâmetro AOX, em efluentes de indústria de celulose. Souza (2001) avaliou a aplicação de sistema de lodos ativados de bancada, em batelada e em série, em efluentes provenientes de duas seqüências de branqueamento ECF. A autora obteve, em média, eficiência de remoção de 50% de AOX para os efluentes avaliados. Pokhrel e Viraraghavan (2004) citaram estudos nos quais a eficiência média de remoção de AOX por sistemas de lodos ativados situou-se entre 40 e 60% em efluentes de indústrias de celulose. Pelas faixas semelhantes de eficiência de remoção apresentadas, existe potencial utilização de tecnologia anaeróbia visando a diminuição de compostos organoclorados presentes nos efluentes de indústrias de celulose.

Houve boa descloração no tratamento anaeróbio, ocorrendo aumento na concentração de íons cloretos no efluente ($508 \pm 48 \text{ mg L}^{-1}$) em relação ao afluente ($431 \pm 61 \text{ mg L}^{-1}$). Esse efeito indica que alguns compostos organoclorados foram decompostos pela oxidação biológica, resultando em liberação de íons Cl^- no meio reacional (efeito conhecido como descloração redutiva), o que pode acarretar, conseqüentemente, numa diminuição da característica bio-refratária e tóxica dos efluentes (ESSAM *et al.*, 2007; PARKER; HALL; FARQUHAR, 1993; YEBER *et al.*, 1999). Todavia, o balanço de massa entre as análises de

AOX e cloretos (os dois parâmetros são expressos em termos de “mg Cl⁻ L⁻¹”) não se mostrou equilibrado. A soma das médias dos parâmetros AOX e cloretos no afluente (456 mg Cl⁻ L⁻¹) foi inferior a soma no efluente (518 mg Cl⁻ L⁻¹). Parker, Hall e Farquahar (1993) também constataram esse desequilíbrio no balanço de massa nas análises de AOX e cloretos durante a fermentação anaeróbia de efluentes de indústrias de celulose *kraft* branqueada. A primeira hipótese apresentada seria o lançamento intracelular de Cl⁻ pela biomassa anaeróbia, o que não foi comprovado por alguns ensaios experimentais. Assim, uma hipótese alternativa do lançamento adicional de Cl⁻ foi a não detecção de toda a matéria organoclorada presente nos efluentes pelo método de quantificação de AOX adotado.

5.2.5 Comentários finais sobre o desempenho do RAHLF na Fase 1

O RAHLF apresentou desempenho satisfatório em relação à remoção de matéria orgânica (DBO₅, DQO e COT) e organoclorada (AOX), além de proporcionar descloração nos efluentes de branqueamento da primeira indústria. As eficiências de remoção de matéria orgânica e compostos organoclorados foram semelhantes, e em alguns casos superiores, a outros tipos de reatores anaeróbios e aeróbios citados em literatura (PEREIRA, 2007; POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004; RINTALA; PUHAKKA, 1994; SILVA, 2007; SOUZA, 2001; VIDAL; VIDELA; DIEZ, 2001), visando o tratamento de efluentes reais de branqueamento de indústrias de celulose *kraft*. Na Fase 1, o reator conseguiu suportar a carga orgânica volumétrica aplicada (média de 1,47 kg DQO m⁻³ d⁻¹), mantendo-se estável na remoção da maioria dos parâmetros físico-químicos estudados.

Todavia, em alguns momentos, houve entupimento nas mangueiras de alimentação e das conexões de saída do biogás do reator anaeróbio, sendo necessário realizar desobstruções periódicas nas mangueiras a fim de permitir um escoamento constante do afluente e biogás.

Longos períodos de operação do RAHLF podem acarretar problemas de colmatção do leito, conforme salientado por Buzzini e Pires (2005), ocasionando problemas operacionais.

5.3 Pós-tratamento com H₂O₂/UV nos efluentes do RAHLF (Fase 1)

Nos itens 5.3.1 e 5.3.2 relatam-se os efeitos sinérgicos dos processos H₂O₂ e UV no tratamento dos efluentes do RAHLF.

5.3.1 Comparação dos tratamentos H₂O₂ e H₂O₂/UV

Com o objetivo de comparar os tratamentos H₂O₂ e H₂O₂/UV, quatro concentrações de peróxido de hidrogênio (50; 100; 250 e 500 mg L⁻¹) foram testadas em quatro diferentes tempos de aplicação (15; 30; 45 e 60 minutos), na ausência e presença de radiação UV. A Figura 5.7 apresenta o efeito nos parâmetros UV₂₅₄, AOX e lignina dos efluentes submetidos aos tratamentos H₂O₂ e H₂O₂/UV, nas concentrações de 50 e 500 mg H₂O₂ L⁻¹. Os resultados referentes às concentrações intermediárias, 100 e 250 mg L⁻¹, encontram-se no Apêndice 1 (Tabela A1). É válido destacar que o residual de peróxido de hidrogênio, após o tratamento POA, foi neutralizado pela adição de sulfito de sódio (ver Item 4.3), evitando interferência nas análises químicas.

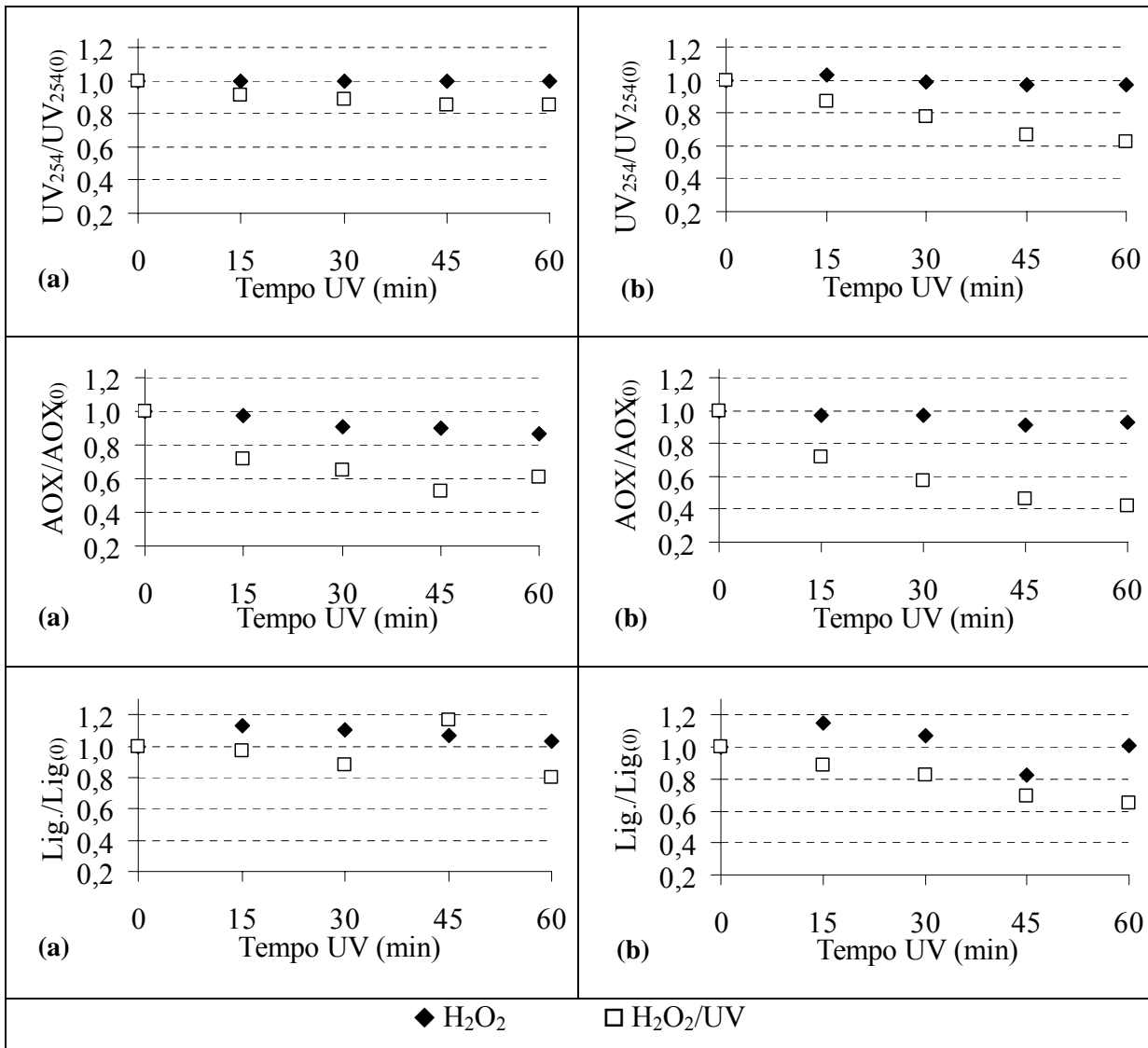


Figura 5.7 Resultados dos parâmetros UV₂₅₄, AOX e lignina dos efluentes submetidos aos tratamentos H₂O₂ e H₂O₂/UV em diferentes tempos de radiação ultravioleta e concentrações de peróxido de hidrogênio: (a) 50 mg L⁻¹ e (b) 500 mg L⁻¹.

Houve melhoria na eficiência de remoção dos parâmetros apresentados pelo processo combinado H₂O₂/UV. Particularmente, a aplicação de 500 mg L⁻¹ intensificou ainda mais o efeito sinérgico comparado à menor concentração de 50 mg L⁻¹. Em relação ao parâmetro de absorvância à UV₂₅₄, praticamente não houve remoção quando se aplicou somente H₂O₂ (remoções variaram de 0 a 7%). Por outro lado, na presença de radiação ultravioleta, obteve-se remoção de até 37% aplicando 500 mg H₂O₂ L⁻¹ em 60 minutos de tratamento.

O parâmetro AOX apresentou comportamento semelhante: melhores resultados com a presença de radiação UV. Na dose de 50 mg L^{-1} , as melhores remoções de AOX sem e com radiação UV foram 14 e 47%, com 60 e 45 minutos de reação respectivamente; já aplicando 500 mg L^{-1} as melhores remoções de AOX sem e com radiação UV foram 7 e 58%, respectivamente, ambas com 60 minutos de reação. Observou-se que em todas as concentrações de H_2O_2 estudadas, a remoção de AOX mostrou-se mais dependente do tempo de exposição à radiação UV comparado à dose de peróxido de hidrogênio a ser aplicada.

A lignina apresentou comportamento variado com a aplicação de H_2O_2 na ausência e presença de radiação UV. Isto pode ser explicado pela possível formação de intermediários químicos, gerados pela ruptura dos organoclorados (remoção de AOX) e compostos orgânicos, que foram quantificados na análise da lignina. Outra explicação seria a quantificação de compostos que antes estavam no estado coloidal e foram solubilizados durante o processo oxidativo avançado. Desta forma, a matéria orgânica que estava originalmente no estado coloidal foi parcialmente degradada durante o tratamento químico, e, conseqüentemente, não ficou mais retida na membrana de filtração utilizada na análise química da lignina (PEREIRA, 2007). Mesmo comportamento teve o parâmetro cloretos, com pequenos aumento e diminuição ao longo do tempo de tratamento pelo processo oxidativo avançado. Entretanto, na maioria dos casos, a radiação ultravioleta combinada com peróxido de hidrogênio resultou em maiores percentuais de remoção, principalmente da lignina.

Os parâmetros COT e DQO não tiveram representativa modificação nos dois tratamentos avaliados. De fato, a pequena remoção de COT e DQO pode ser um objetivo do tratamento químico quando se tem em vista uma possível integração entre POA e biológico. O objetivo principal seria a modificação das características da matéria orgânica recalcitrante para maior biodegradabilidade do efluente, e não a sua mineralização.

Analisando a biodegradabilidade dos efluentes (relação DBO_5/DQO), observou-se variação nos efeitos provocados pelo tratamento químico, conforme apresentado pela Figura 5.8. Nas concentrações 50 e 100 mg L^{-1} não houve diferenças nos tratamentos H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Por outro lado, nas concentrações 250 e 500 mg L^{-1} o efeito sinérgico com a combinação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi mais acentuado. Em particular, a concentração de 250 mg L^{-1} apresentou uma mudança na biodegradabilidade do efluente bastante representativa, com uma relação DBO_5/DQO inicial de 0,05 aumentada para 0,20 com apenas 15 minutos de radiação UV.

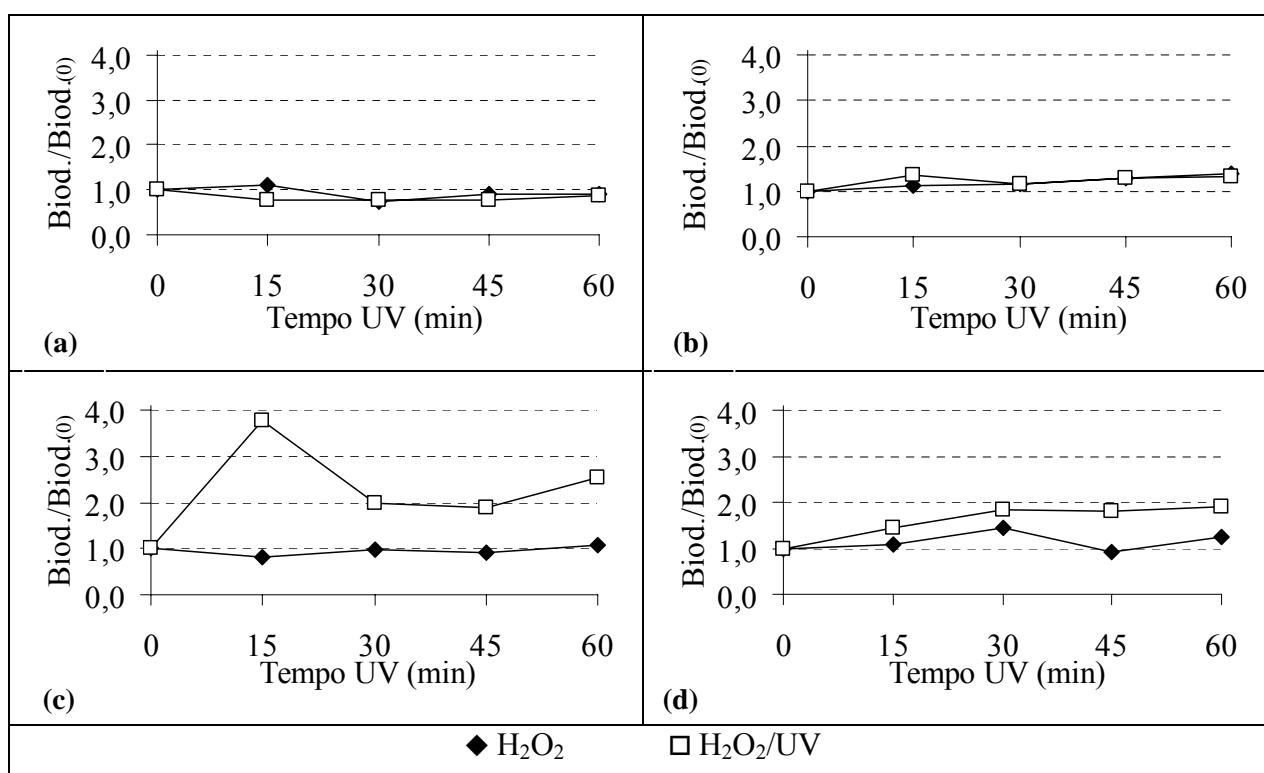


Figura 5.8 Efeito na biodegradabilidade dos efluentes submetidos aos tratamentos H_2O_2 e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em diferentes tempos de radiação ultravioleta e concentrações de peróxido de hidrogênio: (a) 50 mg L^{-1} , (b) 100 mg L^{-1} , (c) 250 mg L^{-1} e (d) 500 mg L^{-1} .

5.3.2 Comparação dos tratamentos UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Neste item comparam-se os tratamentos com UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Quatro diferentes tempos de exposição à radiação UV foram testados (15; 30; 45 e 60 minutos), na ausência e presença de quatro diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (50; 100; 250 e

500 mg L⁻¹). A Figura 5.9 apresenta o efeito nos parâmetros UV₂₅₄, AOX e lignina dos efluentes submetidos aos tratamentos UV e H₂O₂/UV, nas concentrações de 50 e 500 mg H₂O₂ L⁻¹. Os resultados referentes às concentrações intermediárias, 100 e 250 mg L⁻¹, encontram-se no Apêndice 1 (Tabela A2). É válido destacar que o residual de peróxido de hidrogênio, após o tratamento POA, foi neutralizado pela adição de sulfito (Ver Item 4.3), evitando interferências nas análises químicas.

Houve diferença no comportamento dos parâmetros nos efluentes tratados com UV e H₂O₂/UV. Em relação aos compostos de absorvância na UV₂₅₄, o mesmo efeito sinérgico foi verificado com a combinação H₂O₂/UV comparado com a aplicação apenas de radiação UV (igualmente visto no Item 5.3.1). Esse efeito sinérgico pode ser explicado pela maior taxa de geração de radicais hidroxilas, no processo H₂O₂/UV, os quais reagem e oxidam mais rapidamente com a matéria orgânica presente nos efluentes (ALNAIZY; AKGERMAN, 2000; ARAÚJO, 2002; BENITEZ; ACERO; REAL, 2002; GOGATE; PANDIT, 2004). Somente com a radiação UV (fotólise direta), não houve remoção representativa os compostos de absorvância a UV₂₅₄ (remoções variaram de 0 a 5%). Por outro lado, com a presença de H₂O₂, obteve-se remoção de até 40% aplicando 500 mg L⁻¹ com 60 minutos de tratamento.

Da mesma forma, a lignina não apresentou muita diferença na eficiência de remoção somente com a radiação UV (remoções variaram entre 0 e 8%). Diferentemente, o tratamento combinado H₂O₂/UV obteve melhores remoções entre 11 e 35%.

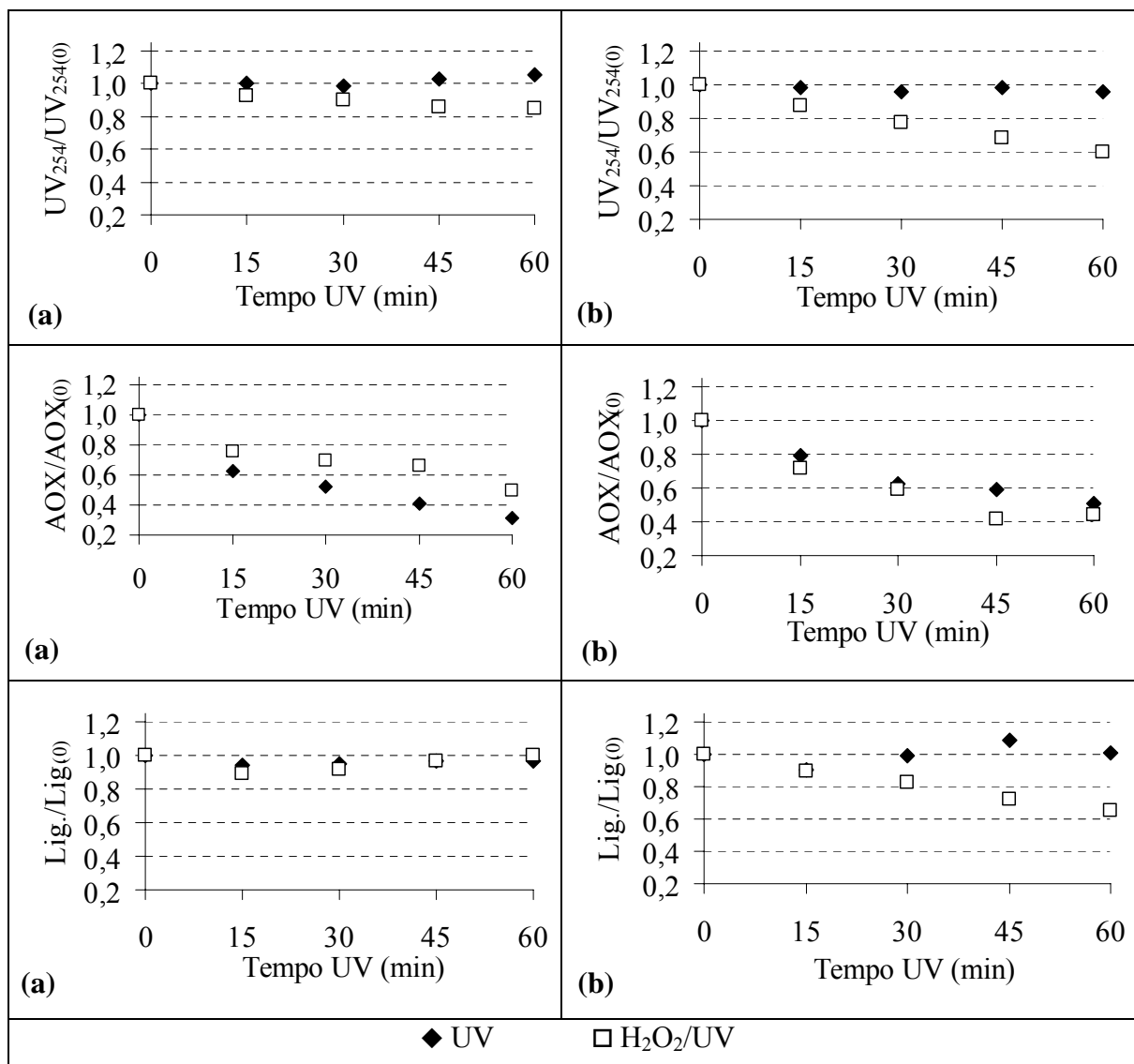


Figura 5.9 Resultados dos parâmetros UV₂₅₄, AOX e lignina dos efluentes submetidos aos tratamentos UV e H₂O₂/UV em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio: (a) 50 mg L⁻¹ e (b) 500 mg L⁻¹.

Em relação ao parâmetro AOX, o tratamento químico não apresentou efeito sinérgico nesta etapa experimental. Ainda, estudando a concentração de 50 mg L⁻¹, houve, relativamente, melhores eficiências de remoção aplicando somente radiação UV comparado ao processo H₂O₂/UV. De toda forma, nas outras concentrações testadas, houve remoções semelhantes de AOX nos dois tratamentos UV e H₂O₂/UV. Desta forma, inferiu-se que, pelos resultados dos diferentes testes realizados (itens 5.3.1 e 5.3.2), a remoção de AOX está principalmente relacionada com a radiação ultravioleta, havendo pequena dependência da

adição de peróxido de hidrogênio no meio reacional. Uma hipótese para essa evidência seria que os compostos organoclorados estariam absorvendo com facilidade os fótons emitidos pela lâmpada ultravioleta, ocorrendo a desestruturação da ligação cloro-carbono e, conseqüentemente, diminuindo a concentração de AOX nos efluentes tratados.

Os parâmetros cloretos, COT e DQO não tiveram representativa modificação nos dois tratamentos avaliados (igualmente ocorrido no Item 5.3.1). A pequena remoção de COT e DQO pode ser um objetivo do tratamento químico quando se tem em vista uma possível integração entre POA e biológico.

Quanto à biodegradabilidade dos efluentes, em geral, a combinação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresentou maiores aumentos na relação DBO_5/DQO quando comparado ao tratamento somente com UV (Figura 5.10). Nas concentrações menores, 50 e 100 $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, o aumento na biodegradabilidade variou entre 0 a 92%, já nas concentrações maiores de 250 e 500 $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ o aumento variou de 61 a 193%, após uma hora de radiação ultravioleta. Deve-se ressaltar que os benefícios advindos do tratamento químico devem ser bem avaliados e criteriosamente escolhidos. A exemplo, estudando especificamente a aplicação de 60 minutos de radiação UV, tanto na ausência como na presença de 100 ou 250 $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, os aumentos na biodegradabilidade foram bem semelhantes, podendo dispensar o uso do agente oxidante nesses casos particulares, visando esse objetivo específico.

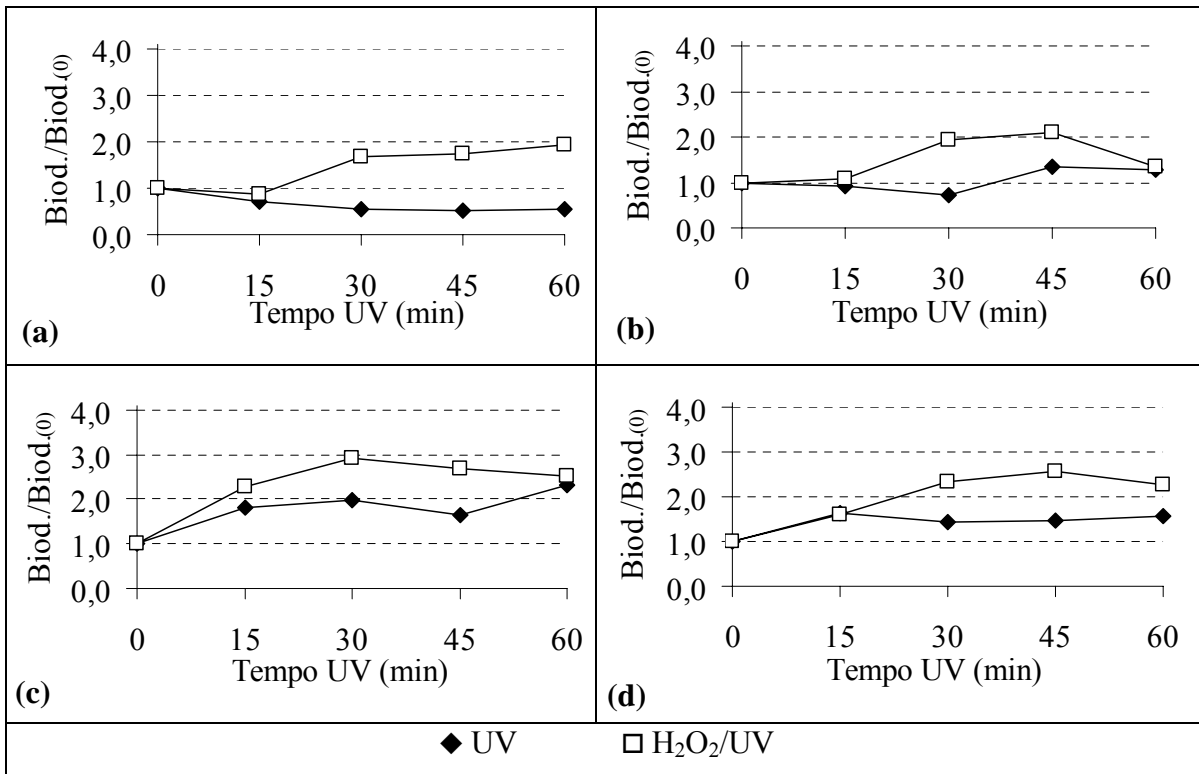


Figura 5.10 Efeito na biodegradabilidade dos efluentes submetidos aos tratamentos UV e H₂O₂/UV em diferentes tempos de radiação ultravioleta e concentrações de peróxido de hidrogênio: (a) 50 mg L⁻¹, (b) 100 mg L⁻¹, (c) 250 mg L⁻¹ e (d) 500 mg L⁻¹.

5.3.3 Estudo do tratamento H₂O₂/UV

Após a realização dos testes comparativos com os diferentes tratamentos químicos (H₂O₂, UV e H₂O₂/UV), buscou-se, a partir deste momento, estudar apenas as condições inerentes do melhor tratamento POA considerado: H₂O₂/UV. Desta forma, os testes, nas diferentes concentrações avaliadas (50; 100; 250 e 500 mg H₂O₂ L⁻¹) e nos diferentes tempos de radiação UV aplicados (15; 30; 45 e 60 minutos), foram realizados em quatro repetições.

Vale destacar que nos itens 5.3.3 e 5.6.1, optou-se por expressar os resultados dos testes do tratamento químico em termos de “energia aplicada” (kWh por m³ de efluente tratado) visando dar uma idéia do custo associado ao processo H₂O₂/UV. Considerando o volume do reator POA de 1 litro (1x10⁻³ m³ de efluente) e a lâmpada UV utilizada com

potência nominal de 15W (15×10^{-3} kW), 1 hora de radiação ultravioleta corresponde numa energia aplicada de 15 kWh por m^3 de efluente tratado.

A Figura 5.11 apresenta o efeito nos parâmetros DQO, COT, UV_{254} , lignina, AOX e cloretos dos efluentes submetidos ao tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e energia aplicada pela lâmpada de radiação ultravioleta.

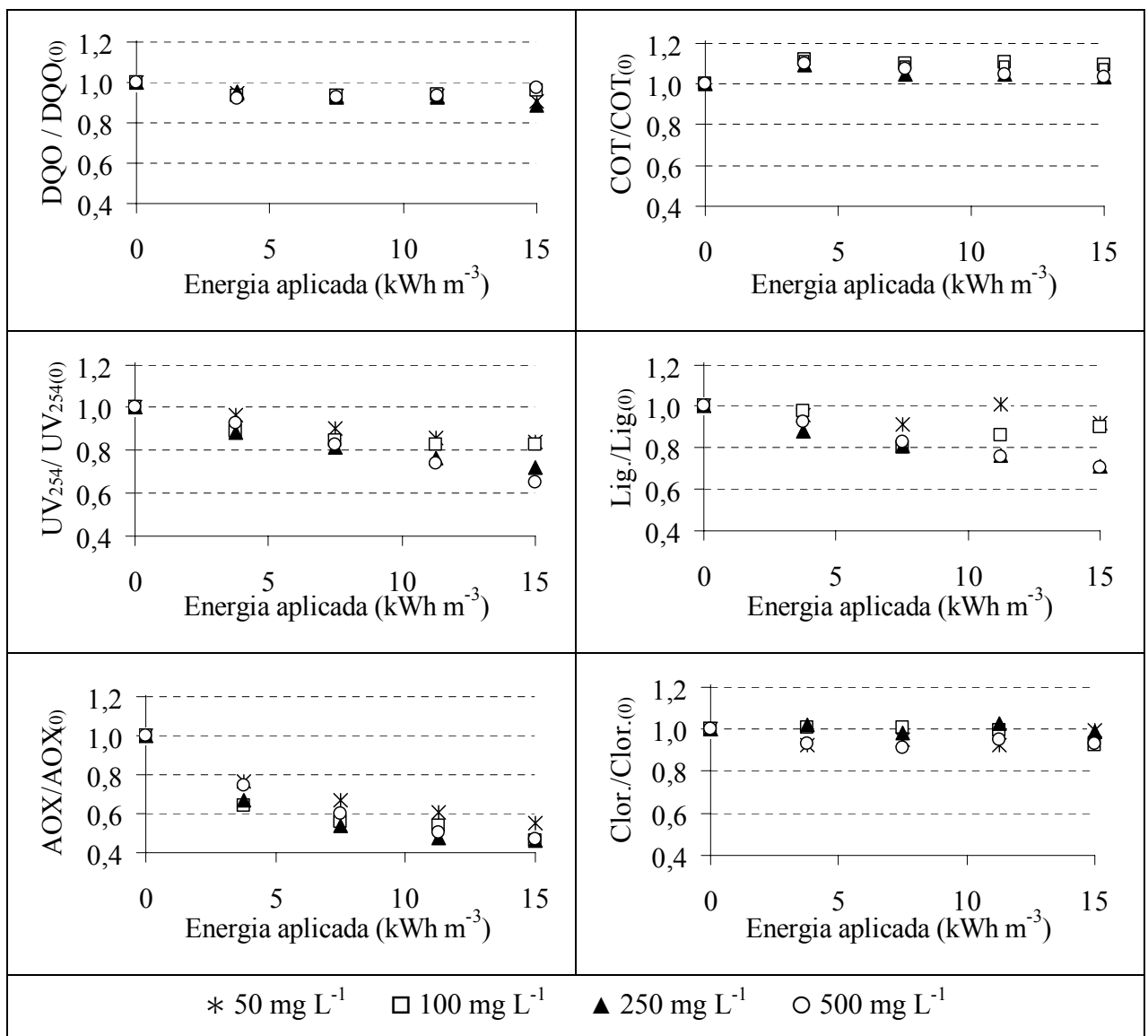


Figura 5.11 Resultados dos parâmetros DQO, COT, UV_{254} , lignina, AOX e cloretos dos efluentes submetidos ao tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e energia aplicada pela lâmpada de radiação UV.

Em todas as concentrações de H₂O₂ testadas, os parâmetros DQO, COT e cloretos apresentaram pequena modificação provocada pelo tratamento POA. Como já mencionado, a pequena remoção de COT, e relativamente de DQO, pode ser um objetivo do tratamento químico tendo em vista a integração POA e biológico. Em relação aos cloretos, visava-se um aumento na concentração de Cl⁻ nos efluentes tratados pelo POA, paralelamente com a remoção de AOX. Tal efeito ocorre principalmente pela ruptura das cadeias dos compostos organoclorados, com liberação de íons cloretos no meio reacional, como relatado em outros trabalhos (ESSAM *et al.*, 2007; YEBER *et al.*, 1999). De fato, esse efeito foi observado mais claramente no tratamento anaeróbio dos efluentes que proporcionou aumento na concentração de cloretos com respectiva remoção de AOX, ainda que não fora igualmente balanceado (Item 5.2.4).

Houve estabilização na eficiência de remoção dos compostos de absorvância na UV₂₅₄ para as concentrações de 50 e 100 mg H₂O₂ L⁻¹, com valores máximos de remoção de 16 e 17%, respectivamente, após a aplicação de 15,0 kWh m⁻³. Por outro lado, aplicando-se 250 e 500 mg L⁻¹ a eficiência de remoção tendia a um comportamento diretamente proporcional com a energia aplicada, atingindo valores de 28 e 35%, respectivamente, com 15,0 kWh m⁻³.

Em relação à lignina, duas constatações foram inferidas: (a) nas concentrações de 50 e 100 mg L⁻¹ houve estabilização na remoção desse parâmetro, atingindo melhores eficiências de remoção com 7,5 kWh m⁻³ (9 e 20%, respectivamente), e pequena diminuição da eficiência após 15 kWh m⁻³ (8 e 10%, respectivamente); (b) nas concentrações de 250 e 500 mg L⁻¹ a eficiência de remoção aumentou conforme o aumento de energia aplicada, alcançando, nessas duas concentrações, valores próximos de 29% de remoção após 15,0 kWh m⁻³.

Como mencionado nos itens 5.3.1 e 5.3.2, a remoção de AOX esteve mais relacionada ao tempo de exposição à radiação UV ou à energia aplicada no sistema, do que com a concentração de peróxido de hidrogênio. Essa asserção também foi verificada pelos resultados

obtidos nesta etapa experimental. Nas diferentes concentrações de H_2O_2 , houve pouca variação nas eficiências de remoção de AOX as quais permaneceram entre 45 e 54% em todas as dosagens estudadas, após $15,0 \text{ kWh m}^{-3}$ de energia aplicada.

No que tange à mudança de biodegradabilidade, todas as concentrações de peróxido de hidrogênio proporcionaram aumento na biodegradabilidade final dos efluentes, sendo que esse aumento estabilizou-se no decorrer da energia aplicada no tratamento POA (Figura 5.12). A concentração de $50 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ apresentou menor aumento na biodegradabilidade dos efluentes (1 a 33%), enquanto as dosagens de 100, 250 e $500 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ alcançaram aumentos entre 69 e 131% na biodegradabilidade. Vale destacar que os maiores aumentos percentuais na biodegradabilidade, tendo em vista a melhor relação entre oxidante gasto e aumento na relação DBO_5/DQO , não foram necessariamente na maior energia aplicada (com 15 kWh m^{-3}). A exemplo, aplicando-se $250 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ houve aumento de 125% com apenas $3,8 \text{ kWh m}^{-3}$, enquanto com $15,0 \text{ kWh m}^{-3}$ resultou num aumento de 107%. Possivelmente, pode estar ocorrendo uma eventual oxidação da matéria intermediária biodegradável, após sua formação, quando o efluente é exposto a um tempo de tratamento ou energia aplicada superior ao estritamente necessário.

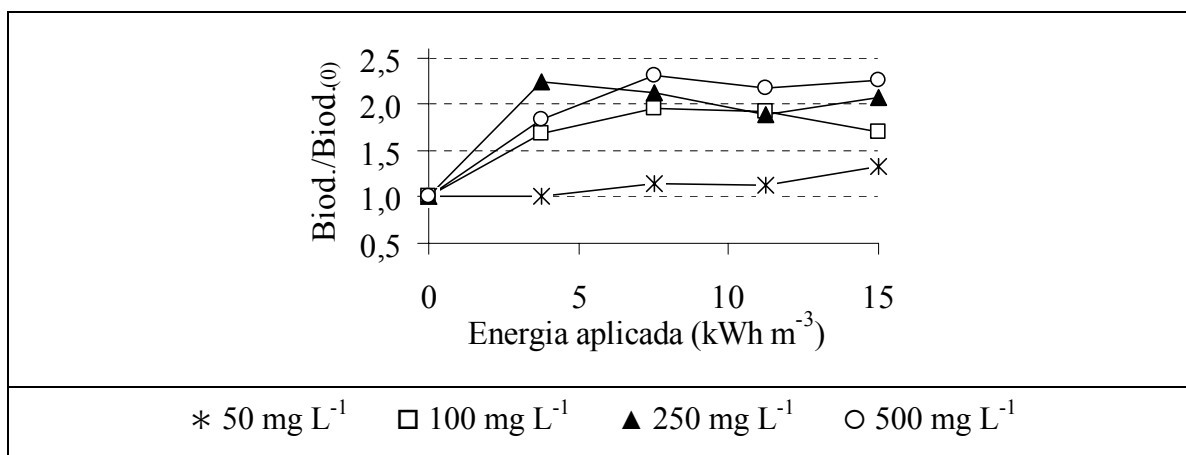


Figura 5.12 Efeito na biodegradabilidade dos efluentes submetidos ao tratamento com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e energia aplicada pela lâmpada de radiação UV.

Pelos resultados obtidos, inferiu-se que a concentração de 100 mg L^{-1} pode ser considerada uma boa dose de peróxido de hidrogênio a ser aplicado nos efluentes estudados. Isto foi constatado pelo pequeno ou semelhante ganho obtido nas eficiências de remoção dos parâmetros estudados, e na melhoria da biodegradabilidade dos efluentes, conferida pelo aumento da concentração de H_2O_2 a ser aplicado, 250 e 500 mg L^{-1} . Deve ser destacada a necessidade de aplicação de energia, pela radiação ultravioleta, acima de $11,3 \text{ kWh m}^{-3}$ para garantir boa remoção, principalmente, dos compostos organoclorados (AOX).

5.3.4 Estudo cinético do tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Nesta etapa experimental, estudou-se o decaimento cinético do peróxido de hidrogênio (sem neutralizar com sulfito após uma hora) sob o efeito da radiação ultravioleta como pós-tratamento do efluente do RAHLF. Assim, a concentração remanescente de peróxido de hidrogênio nos efluentes tratados quimicamente e a quantidade de oxidante efetivamente consumido foram determinados. A Figura 5.13 apresenta o perfil de decaimento do H_2O_2 nas diferentes concentrações avaliadas (50; 100; 250 e 500 mg L^{-1}) em diferentes tempos de aplicação de radiação ultravioleta.

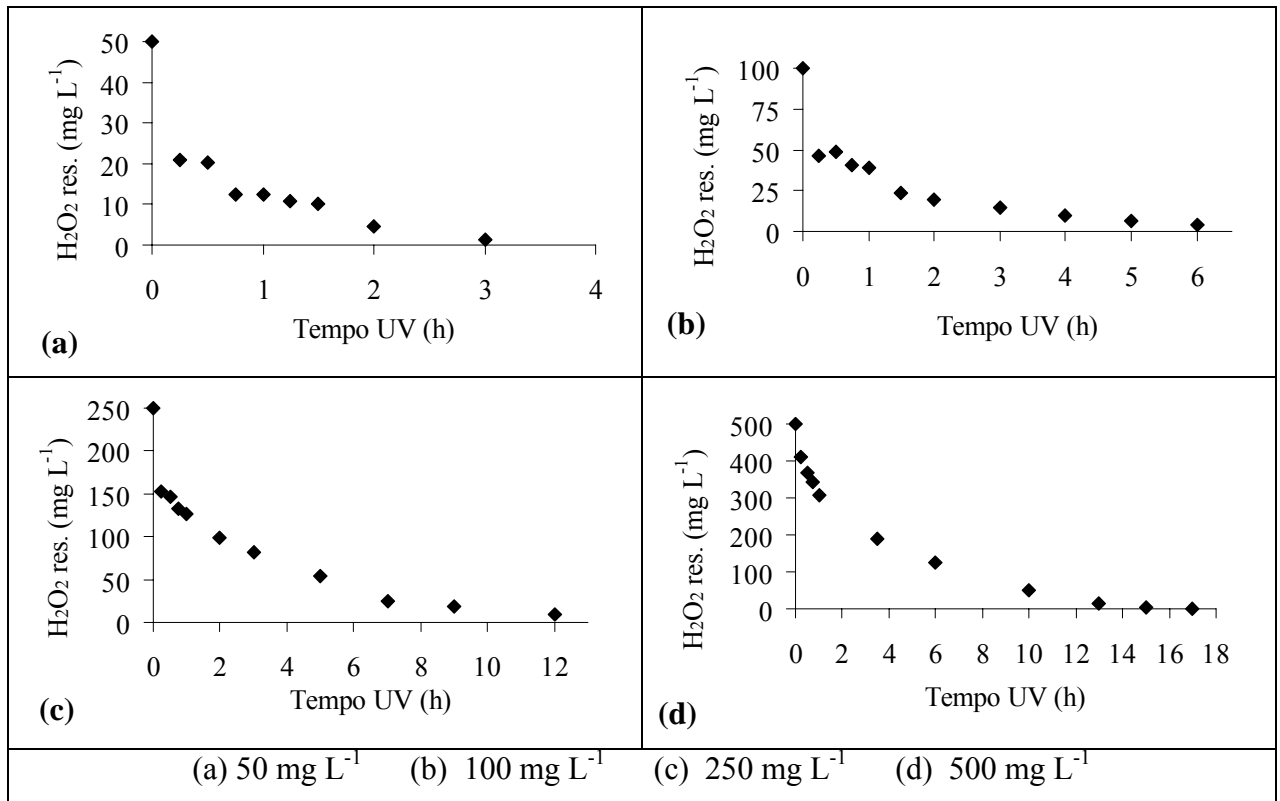


Figura 5.13 Decaimento de diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio submetidas ao efeito da radiação ultravioleta no efluente do RAHLF.

A Figura 5.14. apresenta a análise cinética da velocidade de decaimento do peróxido de hidrogênio, sob o efeito da radiação ultravioleta, em diferentes concentrações iniciais desse agente oxidante, utilizando o método das velocidades iniciais (SILVEIRA, 1996). Verificou-se pelo gráfico obtido que a ordem da reação do peróxido de hidrogênio sob o efeito da radiação ultravioleta no efluentes anaeróbios seguiu uma ordem próxima a 0,51. Tal ordem foi diferente daquela obtida por Prat *et al.* (1997) que sugeriram uma pseudo-primeira ordem na reação do H₂O₂/UV em efluentes reais de branqueamento. Todavia vale destacar que os efluentes possuíam características diferenciadas, uma vez que os efluentes de branqueamento pesquisados nesta dissertação foram previamente submetidos a um tratamento anaeróbio. Ainda pela análise do gráfico da Figura 5.14, verificou-se que houve alguma saturação na velocidade de reação, do peróxido de hidrogênio com o efluente, em dosagens acima de 250 mg L⁻¹, talvez aproximando-se de uma reação de ordem zero, quando a velocidade de

reação independe da concentração do reagente. É importante observar que houve diminuição na velocidade de reação e não aumento, como seria natural ocorrer quando a concentração do reagente é aumentada. O coeficiente de correlação (R^2) resultou num valor de 0,86, valor relativamente satisfatório o qual explica bem o comportamento dos dados pela equação cinética obtida.

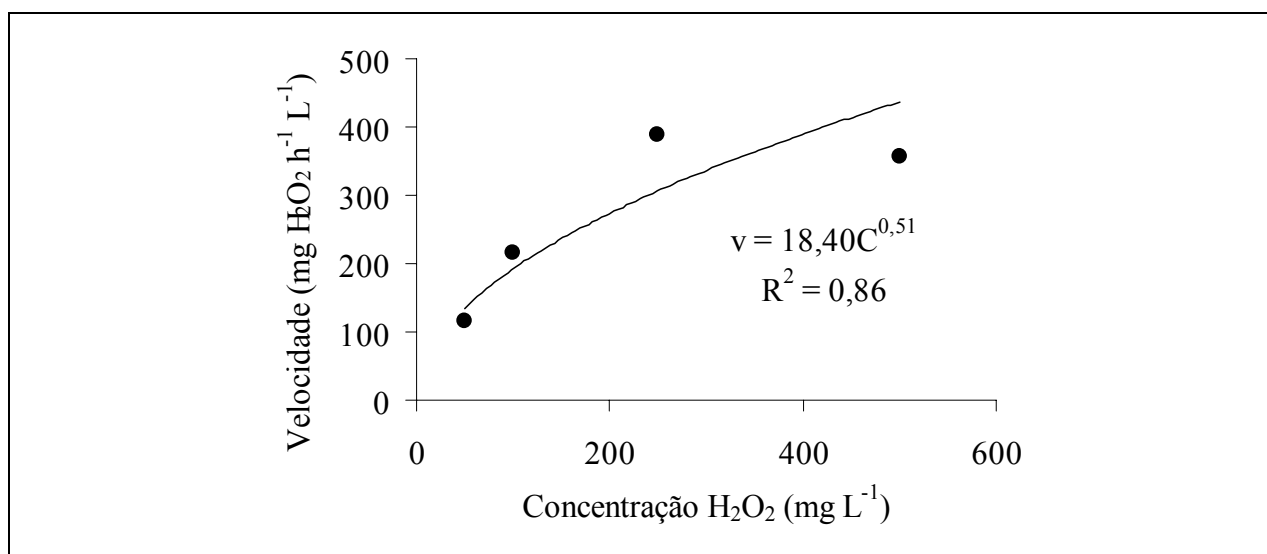


Figura 5.14 Velocidades iniciais de decaimento das diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio, sob o efeito da aplicação de radiação ultravioleta (Nota: v = velocidade decaimento do H₂O₂; C = concentração inicial aplicada de H₂O₂)

A Tabela 5.3 apresenta o residual e o consumo de peróxido de hidrogênio após uma hora de radiação UV (ou após 15 kWh m⁻³ de energia aplicada), complementando os estudos realizados nos itens 5.3.1 a 5.3.3.

Tabela 5.3 Residual e consumo de peróxido de hidrogênio após uma hora de radiação ultravioleta nos efluentes do RAHLF.

H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Residual de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Consumo de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)
50	12	38
100	39	61
250	127	123
500	307	193

Os parâmetros avaliados no estudo do decaimento cinético das diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio, submetidas a longos tempos de aplicação de radiação ultravioleta, estão apresentados pela Figura 5.15.

Em relação aos parâmetros DQO e COT, as menores concentrações de peróxido de hidrogênio (50 e 100 mg L⁻¹) não proporcionaram representativa diminuição nesses parâmetros. As concentrações de 50 e 100 mg L⁻¹ atingiram remoções máximas de DQO de 14% (após duas horas) e 19% (após quatro horas), respectivamente. As melhores remoções não aconteceram necessariamente nos maiores tempos de exposição à radiação UV. Essa característica pode estar relacionada com o efeito de recombinação dos radicais •OH que podem novamente formar o peróxido de hidrogênio, após longos tempos de reação ou pelo excesso desse agente oxidante no meio reacional (HUANG; SHU, 1995). Não houve remoção de COT em nenhum momento nas duas concentrações de H₂O₂ supracitadas. De fato, houve certo acréscimo nesse parâmetro, variando de 5 a 24%. Tal fato pode ser explicado pela quantificação de compostos que antes estavam no estado coloidal e foram solubilizados durante o processo oxidativo avançado. A matéria orgânica que estava originalmente no estado coloidal foi parcialmente degradada durante o tratamento químico e, conseqüentemente, não ficou mais retida na membrana de filtração, provocando aumento na quantificação do COT (PEREIRA, 2007). Por sua vez, as maiores concentrações testadas provocaram boas remoções de DQO e COT após longos tempos de aplicação da radiação UV. As concentrações 250 e 500 mg L⁻¹ proporcionaram remoções máximas de DQO de 28 (em 12 horas) e 59% (em 17 horas), respectivamente, e remoção máxima de COT de 13 (em 12 horas) e 46% (em 17 horas), respectivamente. Da mesma forma, essas concentrações também provocaram aumento de COT, de 1 a 16%, principalmente nas primeiras horas do tratamento químico. Todavia, após três horas de radiação UV, ocorreu remoção gradativa de COT, indicando que o H₂O₂/UV estava provocando a mineralização do efluente.

Raj e Quen (2005) também observaram esse comportamento na remoção de COT pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ num efluente sintético contendo tetrahydrofurano (composto considerado recalcitrante). Os autores concluíram que, visando um pré-tratamento do efluente para um posterior tratamento biológico, baixas dosagens de H_2O_2 (1 mol H_2O_2 por mol COT) aumentaram significativamente a biodegradabilidade do efluente. Por outro lado, considerando o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para um tratamento terciário, a dose ótima de peróxido de hidrogênio seria mais elevada (4 moles H_2O_2 por mol de COT), a qual promoveria a mineralização do efluente, e não a simples modificação da matéria orgânica.

Nos compostos da absorvância na UV_{254} , houve eficiências máximas de remoção semelhantes nas concentrações de 50 (20%, após três horas) e 100 mg $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ (22%, após seis horas). Já as concentrações de peróxido de hidrogênio de 250 e 500 mg L^{-1} atingiram maiores eficiências de remoções da UV_{254} , de até 50% (após 12 horas) e 81% (após 17 horas), respectivamente. Notou-se que, diferentemente dos parâmetros DQO e COT, todas as concentrações de H_2O_2 testadas obtiveram as maiores eficiências de remoção dos compostos de absorvância na UV_{254} no fim do tratamento POA, após o completo decaimento do agente oxidante.

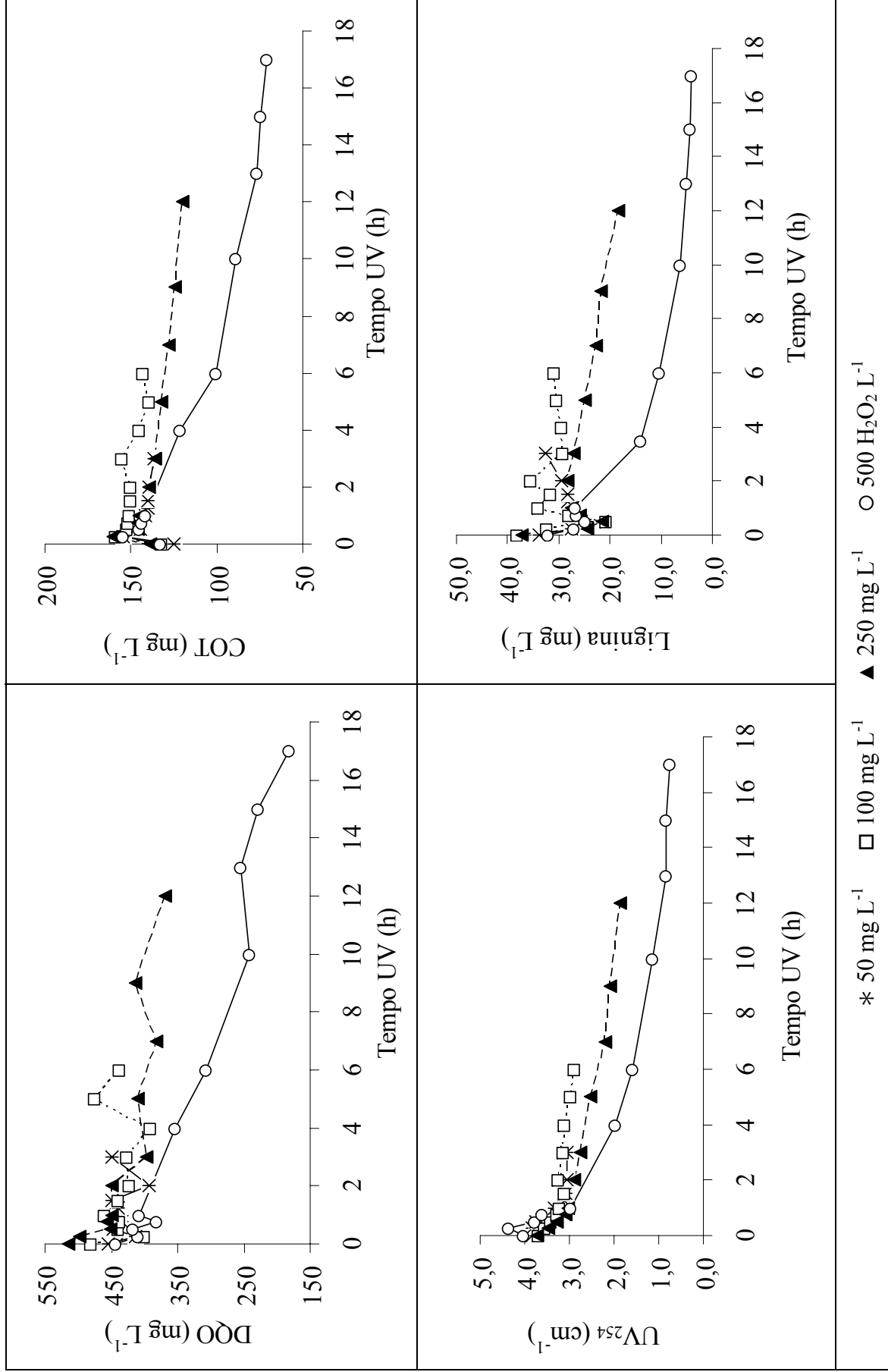


Figura 5.15 Monitoramento dos parâmetros DQO, COT, UV₂₅₄ e lignina nos efluentes do RAHLF submetidos ao tratamento com H₂O₂/UV, considerando o decaimento total das diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio aplicadas sob o efeito da radiação UV.

Aconteceram oscilações na eficiência de remoção da lignina com o decorrer do tempo de UV aplicado. Nas concentrações de 50 e 100 mg L⁻¹ os menores valores de lignina ocorreram após 30 minutos de tratamento (26 e 21 mg L⁻¹, respectivamente). Em tempos mais longos, houve certo aumento desse parâmetro, atingindo valores máximos de 32 (após três horas) e 36 mg L⁻¹ (após duas horas) para 50 e 100 mg H₂O₂ L⁻¹, respectivamente. Nas outras concentrações estudadas (250 e 500 mg H₂O₂ L⁻¹) também houve oscilação da concentração de lignina. Todavia, diferentemente das concentrações menores supracitadas, houve uma tendência geral em reduzir o teor de lignina com o passar do tempo de radiação UV aplicado. Conforme mencionado anteriormente, o comportamento oscilatório da lignina pode estar relacionado com a formação de novos compostos químicos, gerados pela decomposição dos organoclorados e outros compostos orgânicos, e subsequente remoção dos mesmos como o passar do tempo de exposição ao tratamento H₂O₂/UV. Além disso, existe a possível mudança do estado coloidal da matéria orgânica para um estado solúvel, efeito provocado pelo tratamento químico, com menor retenção dos compostos da lignina na membrana de filtração (PEREIRA, 2007).

Os cloretos apresentaram pouca variação devido ao tratamento com H₂O₂/UV. Em geral, na primeira hora de monitoramento todas as concentrações proporcionaram certo aumento de cloretos que variou de 1 a 13%. Após esse momento, o aumento foi reduzindo chegando até na diminuição de cloretos nas horas finais do tratamento (com 500 mg H₂O₂ L⁻¹, remoção de até 18%). A variação na análise de cloretos pode ser explicado pela possível ruptura dos organoclorados (liberação de Cl⁻¹), com paralela formação de novos constituintes que possuem moléculas de cloro em sua composição química.

5.4 Tratamento conjugado RAHLF e H₂O₂/UV

Neste item, estudaram-se os resultados obtidos pela aplicação conjunta dos tratamentos biológico e químico nos efluentes de branqueamento. A Figura 5.16 apresenta os resultados de alguns parâmetros obtidos pelo tratamento conjugado RAHLF e H₂O₂/UV, nas diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio, após 15,0 kWh m⁻³ de energia aplicada pela lâmpada de radiação ultravioleta.

Os parâmetros DQO e COT não apresentaram benefícios pela combinação dos tratamentos biológico e químico. Como verificado no Item 5.3.3, com 15 kWh m⁻³, o tratamento H₂O₂/UV não promoveu boa remoção ou mineralização desses parâmetros. Remoções de DQO e COT mais efetivas foram obtidas somente após longos tempos de aplicação da radiação UV ou, paralelamente, com grande quantidade de energia aplicada, conforme avaliado no estudo do decaimento do peróxido de hidrogênio (Item 5.3.4). Particularmente para indústrias de celulose, Carey, Hall e McCubbin (2002) citam alguns padrões de geração de DQO por tonelada de polpa seca de celulose produzida que estão sendo recomendados por alguns países e órgãos mundiais. A União Européia (UE) tem recomendado uma geração de 10 a 23 kg DQO tsa⁻¹ (máximo mensal de até 40 kg DQO tsa⁻¹) para regulamentação de fábricas de celulose em seu território. Considerando o lançamento máximo de efluentes de indústrias de celulose de até 60 m³ tsa⁻¹, o seguinte cálculo pode ser realizado:

$$\text{Limite DQO} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{Padrão}}{\text{Efluente gerado}} = \frac{\frac{23 \text{ kg}}{\text{tsa}}}{\frac{60 \text{ m}^3}{\text{tsa}}} = 0,38 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 380 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} = 380 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

O tratamento anaeróbio não foi capaz de atingir essa concentração em seus efluentes. Somente para o lançamento máximo mensal (< 40 kg DQO tsa⁻¹; DQO < 667 mg L⁻¹), relativamente elevado, que o RAHLF seria capaz de estar em conformidade com o padrão de

geração de DQO. Vale destacar que visando atingir o limite recomendado de 380 mg L^{-1} ($< 23 \text{ kg DQO tsa}^{-1}$), o sistema biológico e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ conseguiria estar de acordo somente após a aplicação de longos tempos de radiação UV: concentrações de $250 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ com 12 horas de radiação UV (DQO efluente = 362 mg L^{-1}) e $500 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ com 3 horas e 30 minutos de radiação UV (DQO efluente = 354 mg L^{-1}). As menores dosagens de peróxido de hidrogênio estudadas, 50 e $100 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, não foram capazes de reduzir a DQO dos efluentes em valores menores do que 380 mg L^{-1} , mesmos após o consumo total do agente oxidante.

Em relação aos compostos de absorbância na UV_{254} , todas as concentrações de peróxido de hidrogênio apresentaram remoções adicionais no efluente do RAHLF, que variaram entre 4 e 35%. O melhor resultado ocorreu quando foi aplicado $500 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, com 15 kWh m^{-3} , sendo que com o tratamento anaeróbio houve 8% remoção dos compostos da UV_{254} , e com a combinação RAHLF e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ essa remoção aumentou para 40%.

A lignina apresentou aumento em sua concentração do afluente em relação ao efluente do reator anaeróbio. Como já mencionado, esse efeito pode estar relacionado à geração de novos intermediários químicos formados pela ruptura dos compostos orgânicos e organoclorados ou pela mudança do estado coloidal para solúvel dos compostos de lignina pela oxidação biológica. De toda forma, o patamar inicial da concentração no afluente do RAHLF (média de 24 mg L^{-1}) foi novamente atingido com a aplicação de 250 e $500 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ (média final de 23 e 21 mg L^{-1} , respectivamente), após 15 kWh m^{-3} de energia aplicada. É válido destacar que com tempos mais longos de radiação UV, níveis bem reduzidos de lignina poderiam ser alcançados, como foi verificado na concentração de $500 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ que resultou numa concentração final de lignina de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, após 13 horas de radiação UV.

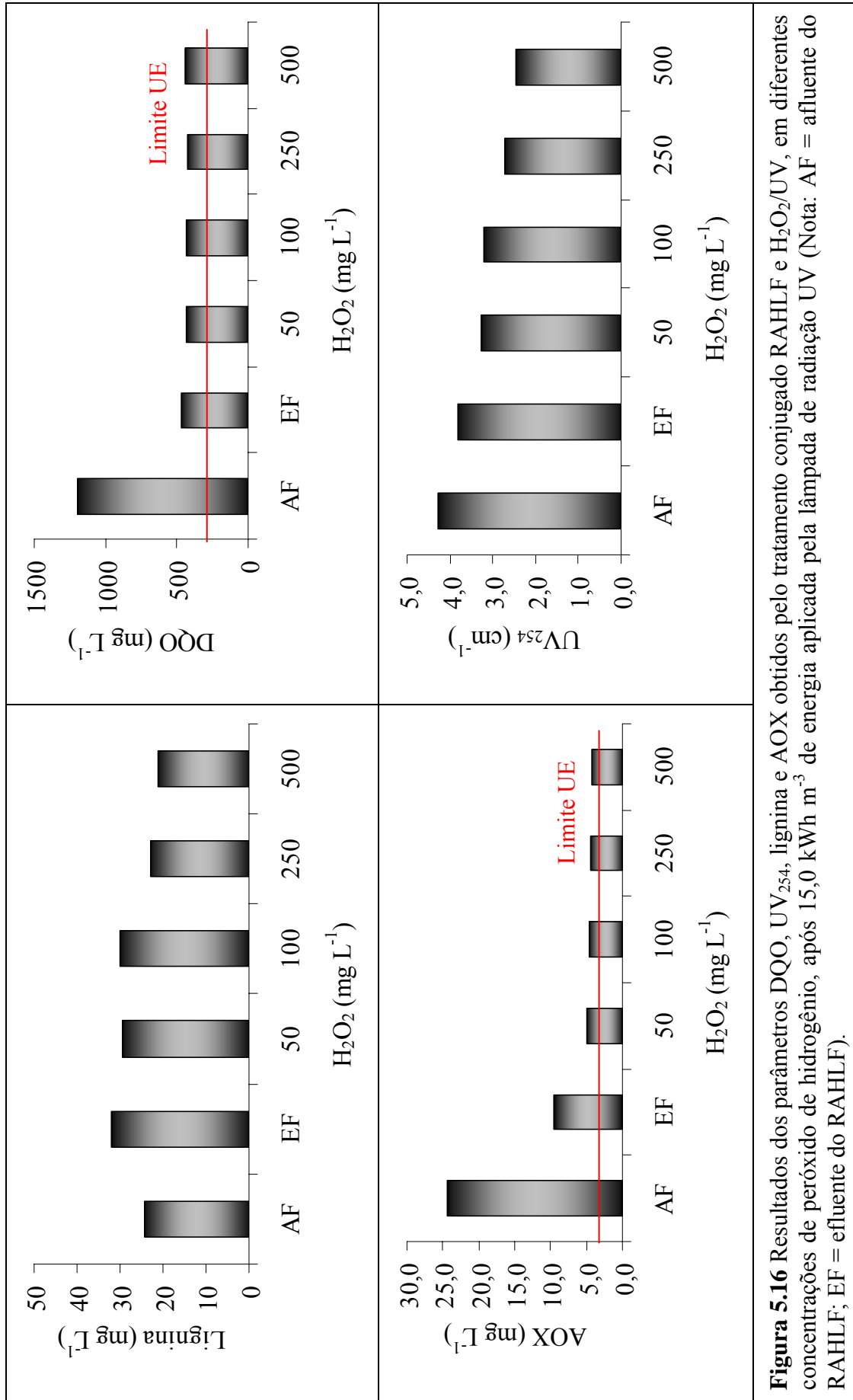


Figura 5.16 Resultados dos parâmetros DQO, UV₂₅₄, lignina e AOX obtidos pelo tratamento conjugado RAHLF e H₂O₂/UV, em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio, após 15,0 kWh m⁻³ de energia aplicada pela lâmpada de radiação UV (Nota: AF = afluente do RAHLF; EF = efluente do RAHLF).

No que tange aos compostos organoclorados, o pós-tratamento com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ nos efluentes do RAHLF foi fundamental para atingir o padrão de emissão de AOX recomendado pela União Européia. Segundo Carey, Hall e McCubbin (2002), a União Européia tem recomendado uma geração de 0 a $0,25 \text{ kg AOX tsa}^{-1}$ (máximo mensal de até $0,40 \text{ kg AOX tsa}^{-1}$) no processo industrial, visando a regulamentação de fábricas de celulose em seu território. Considerando o lançamento máximo de efluentes de indústrias de celulose de até $60 \text{ m}^3 \text{ tsa}^{-1}$, o seguinte cálculo pode ser realizado:

$$\text{LimiteAOX} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{Padrão}}{\text{Efluente.gerado}} = \frac{0,25\text{kg}}{\frac{\text{tsa}}{60\text{m}^3}} = 0,0042 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 4,2 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} = 4,2 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

O tratamento anaeróbio não foi capaz de atingir o padrão de geração de AOX, nem mesmo ao máximo mensal aceitável de $6,7 \text{ mg L}^{-1}$ ($< 0,4 \text{ kg AOX tsa}^{-1}$), pois sua concentração média de AOX nos efluentes foi de $10,1 \pm 1,6 \text{ mg L}^{-1}$. Já com o sistema conjugado RAHLF e POA, a concentração de AOX nos efluentes esteve bem próxima ao padrão de $4,2 \text{ mg L}^{-1}$. A menor concentração estudada, $50 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, apresentou efluente final com $4,9 \text{ mg L}^{-1}$ de AOX, e a maior concentração, $500 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, de $4,3 \text{ mg L}^{-1}$. Considerando o padrão máximo mensal de $6,7 \text{ mg L}^{-1}$, todas as concentrações de peróxido de hidrogênio avaliadas conseguiram atingir a restrição recomendada na União Européia com a utilização do sistema: RAHLF e pós-tratamento com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, após $15,0 \text{ kWh m}^{-3}$ de energia aplicada.

5.5 Tratamento anaeróbio dos efluentes de branqueamento (Fase 2)

Como mencionado no Item 4.1, os efluentes de branqueamento estudados a partir desta etapa experimental (Item 5.5 ao 5.7) referem-se à Fase 2 (efluentes coletados na segunda indústria de celulose *kraft*). Nota-se pela Tabela 5.1 que as características do afluente (mistura dos efluentes ácidos e alcalinos) da segunda indústria de celulose são bem diferentes da primeira. A maioria dos parâmetros quantificados (exceto pelo parâmetro AOX, com concentração relativamente semelhante nas duas fases) mostrou-se superior no afluente da Fase 2, principalmente no que tange ao teor de matéria orgânica (DQO, DBO₅, COT e UV₂₅₄) e íons cloretos. Isso se torna prejudicial, pelo consumo indesejável de H₂O₂ pela matéria orgânica residual ainda presente nos efluentes do RAHLF. Além disso, excesso de íons cloretos podem acarretar numa diminuição do desempenho do tratamento por processos oxidativos avançados devido ao seqüestro dos radicais hidroxilas em reações secundárias (CRITTENDEN *et al.*, 1999; LIAO; KANG; WU, 2001).

O reator anaeróbio horizontal de leito fixo foi operado durante 102 dias na Fase 2. Pelo maior teor de matéria orgânica nos efluentes em relação à Fase 1, optou-se por operar o reator biológico com tempo de detenção hidráulica de aproximadamente 24 horas em todo o experimento.

Na Fase 2, o RAHLF apresentou constantes problemas de operação, principalmente em relação ao entupimento nas mangueiras de alimentação do efluente de branqueamento e de saída do biogás. O reator quebrou-se duas vezes, rompendo o seu material confeccionado de vidro, nos 50^o e 103^o dias de operação. A maior carga orgânica volumétrica aplicada na Fase 2 (ver item 5.5.1), associada à maior colmatação do leito, entupimentos impedindo a saída do biogás gerado e, conseqüentemente, aumento da pressão interna, são razões que podem explicar as quebras do reator observadas nesta fase experimental.

5.5.1 Matéria orgânica: DQO, DBO₅, COT e UV₂₅₄

Nesta etapa, o reator atingiu sua estabilidade após 25 dias de operação. A Figura 5.17 apresenta os resultados do monitoramento e da eficiência de remoção de DQO no RAHLF, ao longo do período experimental.

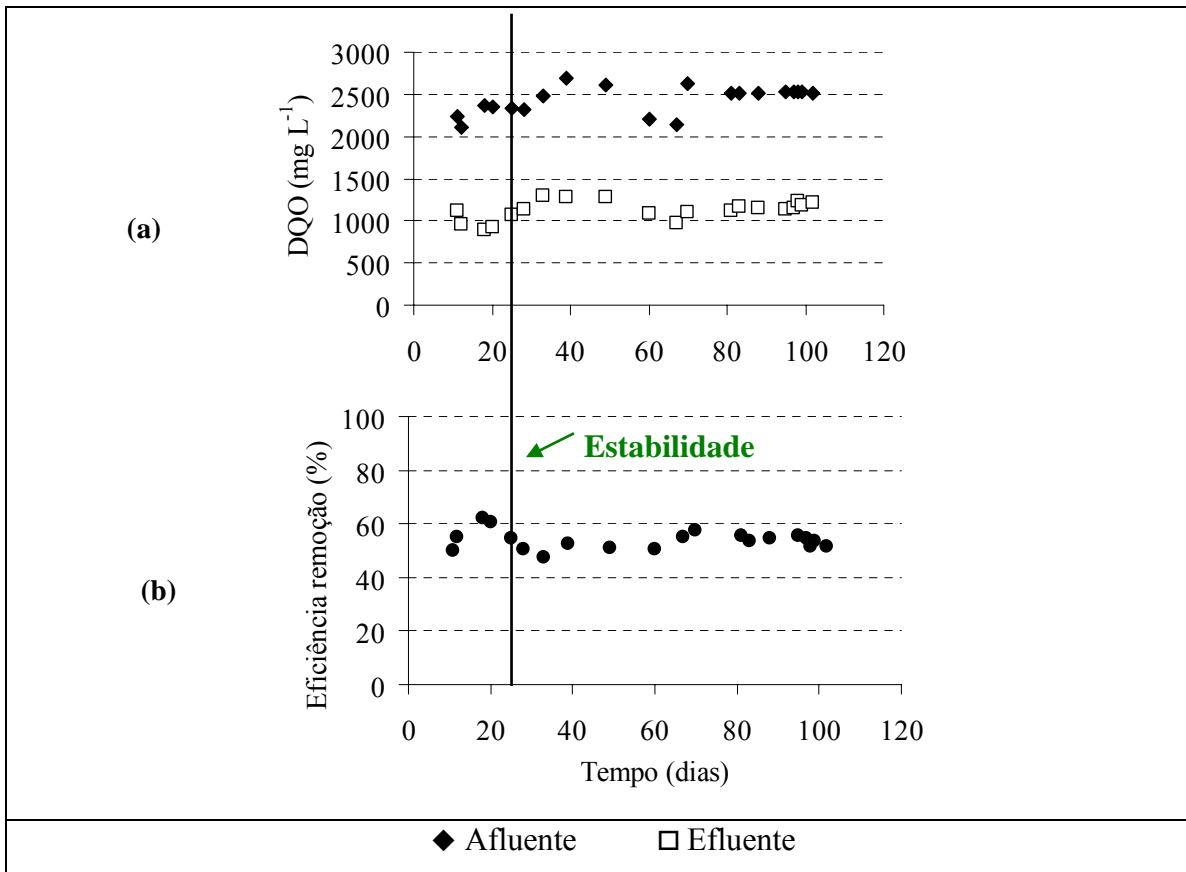


Figura 5.17 Resultados da DQO afluente e efluente (a) e eficiência de remoção de DQO (b) no RAHLF ao longo do período experimental.

A Tabela 5.4 apresenta a caracterização dos parâmetros referentes à matéria orgânica, monitorados no afluente e efluente do RAHLF (média e desvio padrão), ao longo da Fase 2. As eficiências de remoção de DQO, DBO₅ e COT foram inferiores quando comparadas àquelas obtidas na Fase 1. Não obstante, em termos absolutos (quantidade “mg L⁻¹” removida), o reator anaeróbio mostrou melhor desempenho nesta fase, com maiores quantidades removidas nos parâmetros supracitados. Deve-se considerar que a carga orgânica

volumétrica média aplicada também foi 41% superior nessa etapa experimental, de $2,42 \pm 0,18 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$.

Com as remoções obtidas, a biodegradabilidade, representada pela relação DBO_5/DQO , diminuiu do afluente ($0,43 \pm 0,11$) para o efluente ($0,27 \pm 0,05$). Desta forma, observou-se que o efluente a ser tratado posteriormente pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ era ainda de natureza recalcitrante (METCALF; EDDY, 2003). Porém, havia maior presença de matéria orgânica biodegradável nos efluentes da Fase 2, fato observado pela menor relação DBO_5/DQO , de $0,06 \pm 0,03$, nos efluentes da Fase 1. Como já comentado, o alto teor de matéria orgânica residual presente nos efluentes do RAHLF pode ser prejudicial para a aplicação do pós-tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, devido ao consumo indesejável do agente oxidante pela matéria orgânica não removida no tratamento biológico.

Em relação aos compostos quantificados pela análise de absorvância na UV_{254} , houve maior eficiência de remoção nesta fase experimental, alcançando média de 37%.

Tabela 5.4 Caracterização e eficiência de remoção dos parâmetros referentes à matéria orgânica monitorados no afluente e efluente do RAHLF (média e desvio padrão).

Parâmetro	Afluente	Efluente	Eficiência remoção (%)
DQO (mg L^{-1})	2475 ± 151	1160 ± 88	53 ± 3
DBO_5 (mg L^{-1})	1019 ± 316	320 ± 90	66 ± 20
COT (mg L^{-1})	1032 ± 12	608 ± 89	41 ± 8
UV_{254} (cm^{-1})	$17,7 \pm 0,9$	$11,1 \pm 0,5$	37 ± 1

5.5.2 Sólidos

Ao longo da Fase 2, a variação da concentração de sólidos suspensos totais e voláteis no efluente foi pequena, semelhante aos resultados da Fase 1. Não houve intenso arraste de microrganismos durante a operação do reator, comprovado pelo valor médio de

70 ± 3 mg SSV L⁻¹ no afluente e 50 ± 4 mg SSV L⁻¹ no efluente. Os SST também apresentaram o mesmo comportamento, valores menores no efluente em relação ao afluente.

5.5.3 pH, alcalinidade e ácidos voláteis totais

Os valores de pH no afluente e no efluente não sofreram grandes variações ao longo do período experimental. Os valores médios de pH na entrada e na saída do reator foram $7,4 \pm 0,3$ e $8,7 \pm 0,2$, respectivamente. Assim, o pH na saída do reator foi superior ao pH da entrada evidenciando certa capacidade de tamponamento do sistema biológico.

A característica de tamponamento também foi observada pela análise de alcalinidade total e parcial. O valor médio de alcalinidade parcial no afluente (276 ± 230 mg CaCO₃ L⁻¹) foi inferior ao valor obtido no efluente (1428 ± 134 mg CaCO₃ L⁻¹). O mesmo aconteceu para os valores médios de alcalinidade total no afluente (602 ± 215 mg CaCO₃ L⁻¹) e no efluente (1921 ± 188 mg CaCO₃ L⁻¹). Esse efeito indica que a produção de ácidos ocasionada pelo processo de degradação anaeróbia não afetou o sistema, provavelmente pela geração de alcalinidade nas reações de decomposição (FORESTI, 1994; CHENICHARRO, 1997). As concentrações de alcalinidade total e parcial, afluente e efluente, estão apresentadas na Figura 5.18.

É válido destacar que os valores das concentrações da alcalinidade total e parcial nos efluentes do RAHLF na Fase 2 foram bem superiores aqueles da Fase 1. Alta concentração de alcalinidade nos efluentes pode diminuir a eficiência do tratamento por processos oxidativos avançados uma vez que os íons carbonato e bicarbonato reagem com os radicais hidroxila, formando radicais carbonato (CRITTENDEN *et al.*, 1999; LIAO; KANG; WU, 2001).

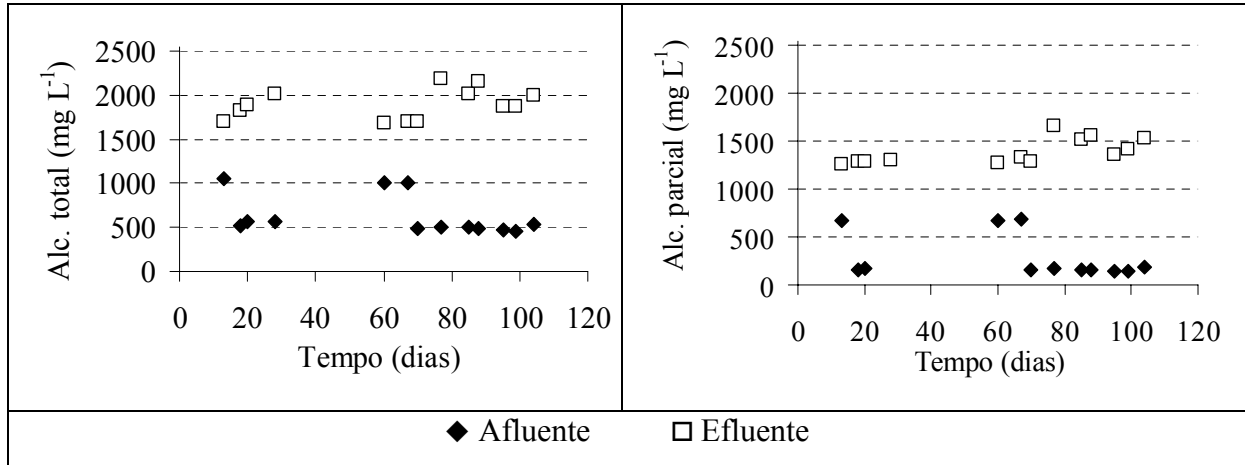


Figura 5.18 Resultados da alcalinidade total e parcial no afluyente e efluente do RAHLF ao longo do período experimental.

A relação entre alcalinidade intermediária e alcalinidade parcial do efluente não sofreu grandes alterações (média = $0,33 \pm 0,09$), indicando estabilidade do processo anaeróbio de conversão, conforme sugerido por Ripley, Boyle e Converse (1986).

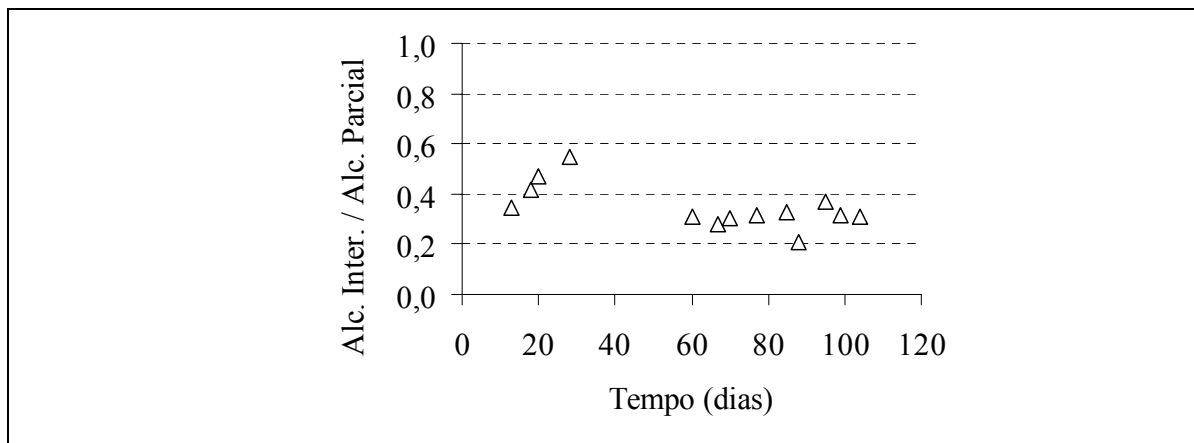


Figura 5.19 Resultados da relação alcalinidade intermediária / alcalinidade parcial no efluente do RAHLF ao longo do período experimental.

A Figura 5.20 apresenta o comportamento dos ácidos voláteis totais no afluyente e efluente do RAHLF ao longo do monitoramento experimental da Fase 2. Ocorreu diminuição desses compostos, com valores médios de entrada e saída do reator de 519 ± 136 e 234 ± 79 mg HAc. L⁻¹, respectivamente. Pelos resultados relativamente constantes no efluente, inferiu-se que o reator anaeróbio apresentou estabilidade no processo de digestão anaeróbia.

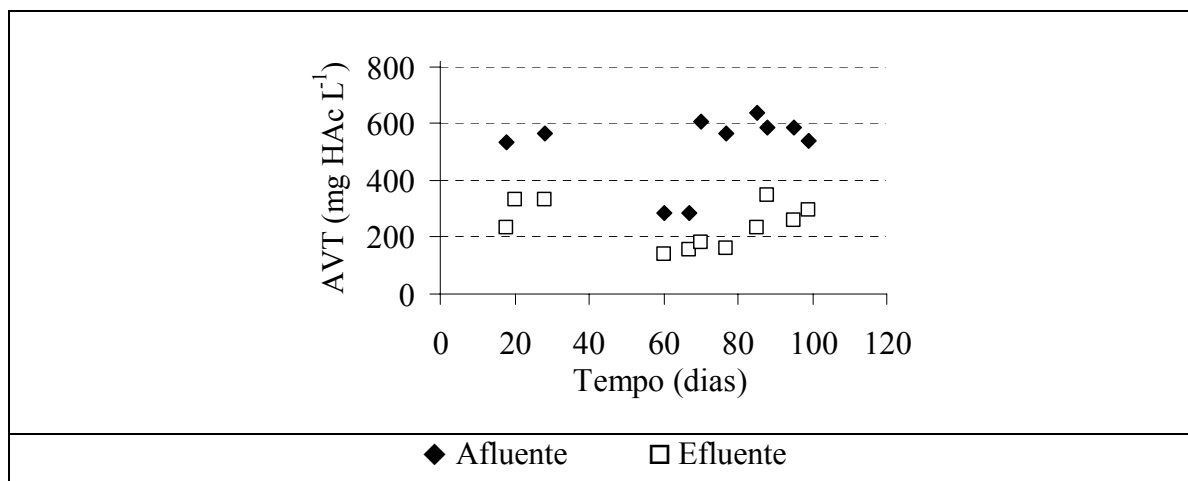


Figura 5.20 Resultados dos ácidos voláteis totais no afluente e efluente do RAHLF ao longo do período experimental.

5.5.4 Lignina, AOX e Cloretos

O reator biológico apresentou pequeno acréscimo de lignina no efluente ($47,2 \pm 6,2 \text{ mg L}^{-1}$) em relação ao afluente ($43,8 \pm 1,6 \text{ mg L}^{-1}$), o que pode ser visualizado pela Figura 5.21. Assim, na Fase 2 o RAHLF continuou apresentando aumento na quantificação da lignina, porém com menor magnitude comparado à Fase 1. Como comentado anteriormente (ver Item 5.2.4), algumas interferências analíticas e/ou pela mudança do estado coloidal promovida pelo tratamento biológico podem ser as possíveis explicações para o aumento dos constituintes da lignina nos efluentes tratados.

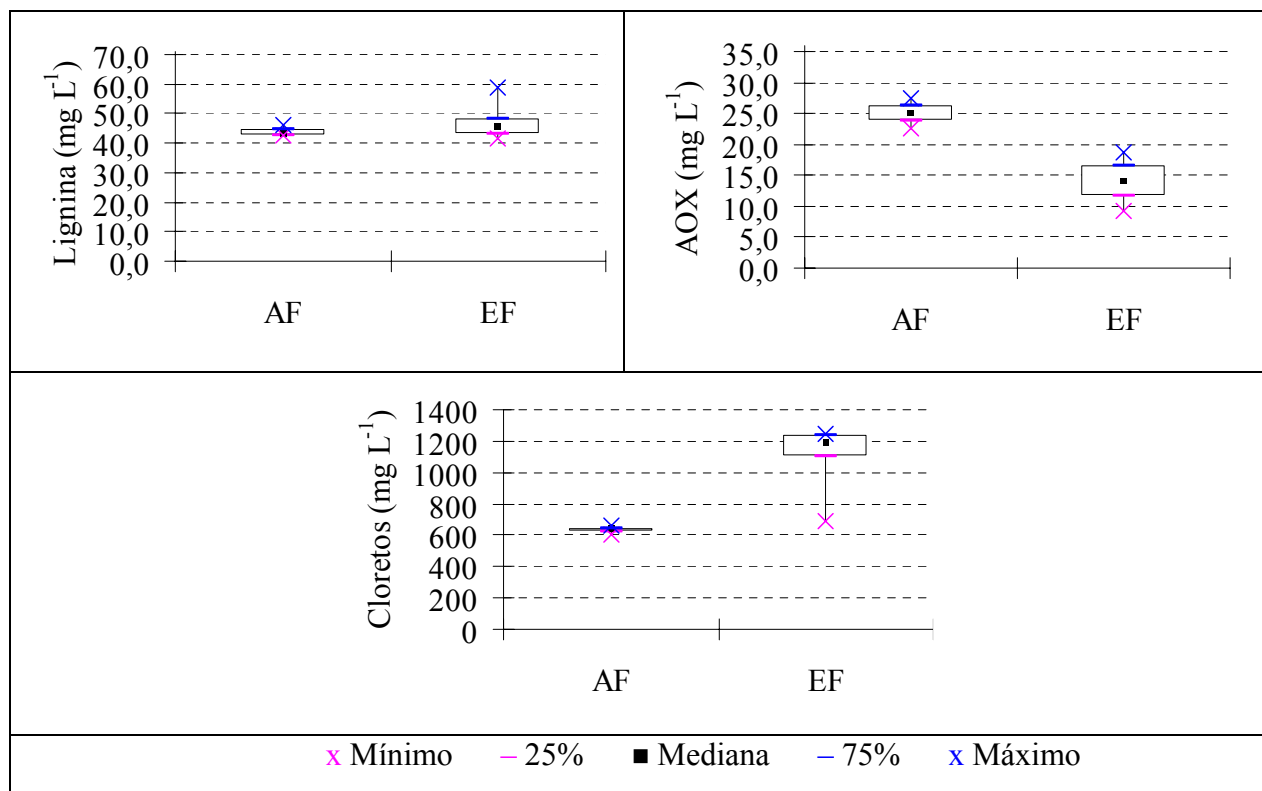


Figura 5.21 Comportamento dos parâmetros lignina, AOX e cloretos no afluente (AF) e efluente (EF) do RAHLF ao longo do período experimental.

Em relação aos compostos organoclorados, o RAHLF obteve eficiência média de remoção de 45% de AOX, com média de $14,1 \pm 6,6 \text{ mg L}^{-1}$ no efluente. Mesmo com um menor valor em relação à Fase 1 (a qual alcançou 55% de remoção), a eficiência de remoção de 45% esteve de acordo com a faixa de 40 a 65% usualmente alcançada por processos de tratamento anaeróbio em efluentes de indústrias de celulose (RINTALA; PUHAKKA, 1994).

A descloração efetuada pelo tratamento anaeróbio foi mais acentuada comparada à Fase 1, ocorrendo aumento considerável na concentração de íons cloretos no efluente ($1106 \pm 211 \text{ mg L}^{-1}$) em relação ao afluente ($633 \pm 22 \text{ mg L}^{-1}$). Tal característica torna-se prejudicial tendo em vista a aplicação de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ como pós-tratamento dos efluentes do reator anaeróbio, uma vez que os íons Cl^- podem atuar como seqüestradores de radicais hidroxilas (CRITTENDEN *et al.*, 1999; LIAO; KANG; WU, 2001). Por outro lado, a descloração ocasionada pelo tratamento biológico indica que alguns compostos

organoclorados foram decompostos pela oxidação biológica, resultando em liberação de íons Cl^- no meio reacional, o que pode acarretar, conseqüentemente, numa diminuição da característica bio-refratária e tóxica dos efluentes (ESSAM *et al.*, 2007; PARKER; HALL; FARQUHAR, 1993; YEBER *et al.*, 1999). Todavia, como discutido na Fase 1, o balanço de massa entre as análises de AOX e cloretos (os dois parâmetros são expressos em termos de “ $\text{mg Cl}^- \text{L}^{-1}$ ”) não se mostrou equilibrado novamente. A soma das médias dos parâmetros AOX e cloretos no afluente ($658 \pm 25 \text{ mg Cl}^- \text{L}^{-1}$) foi bem inferior à soma no efluente ($1120 \pm 217 \text{ mg Cl}^- \text{L}^{-1}$) do reator anaeróbio. Segundo Parker, Hall e Farquhar (1993) uma hipótese do lançamento adicional de Cl^- seria a não detecção de toda a matéria organoclorada presente nos efluentes pelo método de quantificação de AOX. Além disso, a análise de cloretos também pode apresentar erros quantitativos, por exemplo, pela diluição utilizada no método químico adotado.

5.5.5 Comentários finais sobre o desempenho do RAHLF na Fase 2

O RAHLF apresentou desempenho instável no tratamento dos efluentes da Fase 2, fato visualizado principalmente pelos dois rompimentos ocorridos no reator nesta fase experimental. Todavia, deve-se destacar que os efluentes da segunda indústria possuíam maior concentração dos parâmetros avaliados (principalmente matéria orgânica, lignina e íons cloretos) em relação aos efluentes da primeira indústria, exigindo melhor desempenho no tratamento biológico.

Desta forma, houve menores eficiências de remoção de matéria orgânica (DBO_5 , DQO e COT) e organoclorados (AOX) em relação à Fase 1. Por outro lado, a remoção dos compostos de absorvância na UV_{254} e descloração dos efluentes efetuada pela oxidação biológica foi superior comparado ao tratamento dos efluentes da primeira indústria.

Algumas características observadas no tratamento biológico da Fase 2 podem prejudicar a aplicação de H_2O_2/UV como pós-tratamento do reator anaeróbio, tais como, maior concentração de matéria orgânica residual, íons cloretos e alcalinidade (bicarbonatos e carbonatos) nos efluentes.

5.6 Pós-tratamento com H_2O_2/UV nos efluentes do RAHLF (Fase 2)

5.6.1 Estudo do tratamento H_2O_2/UV

A fim de verificar o efeito do H_2O_2/UV nos efluentes do reator anaeróbio, um teste com a menor e maior concentração de peróxido de hidrogênio (50 e 500 mg L⁻¹) foi realizado em diferentes aplicações de energia pela lâmpada UV (0 a 15,0 kWh m⁻³). A Figura 5.22 apresenta os resultados dos parâmetros DQO, COT, UV₂₅₄, lignina, AOX e cloretos nos efluentes do RAHLF submetidos ao pós-tratamento H_2O_2/UV , em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e aplicações de energia. Vale destacar que os testes foram realizados após a nova estabilização do RAHLF que aconteceu após 25 dias de operação (Item 5.5.1).

Os parâmetros DQO e COT não sofreram modificação pelas dosagens de H_2O_2 testadas junto com as diferentes aplicações de energia promovidas pela lâmpada de radiação ultravioleta. De fato, na Fase 1 também se verificou pouco efeito provocado pelo processo químico H_2O_2/UV nos dois parâmetros supracitados. Por outro lado, a eficiência de remoção dos compostos da absorbância na UV₂₅₄ apresentou menor variação na Fase 2 (6 a 19%) comparada à Fase 1 (4 a 35%). Inferiu-se que houve menor atuação do peróxido de hidrogênio pelo seu consumo indesejável ocasionado pelo teor de matéria orgânica residual ainda presente nos efluentes do RAHLF. Além disso, como comentado anteriormente, existia maior concentração de íons cloretos e alcalinidade presente nesses efluentes que prejudicam o desempenho do tratamento por processos oxidativos avançados (CRITTENDEN *et al.*, 1999; LIAO; KANG; WU, 2001).

As duas dosagens de H_2O_2 testadas apresentaram comportamento semelhante na análise da lignina. Houve aumento e diminuição na concentração de lignina paralelamente com a energia aplicada pela lâmpada UV. Com $7,5 \text{ kWh m}^{-3}$ ocorreram pequenos “picos” de lignina nas duas dosagens testadas e, após esse tempo, ocorria diminuição nesse parâmetro. Particularmente na dose de $500 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$, ocorreu uma estabilização na remoção de lignina após $11,3 \text{ kWh m}^{-3}$, diferentemente da Fase 1, na qual a eficiência de remoção aumentava conforme o aumento de energia aplicado no reator químico (ver Figura 5.11).

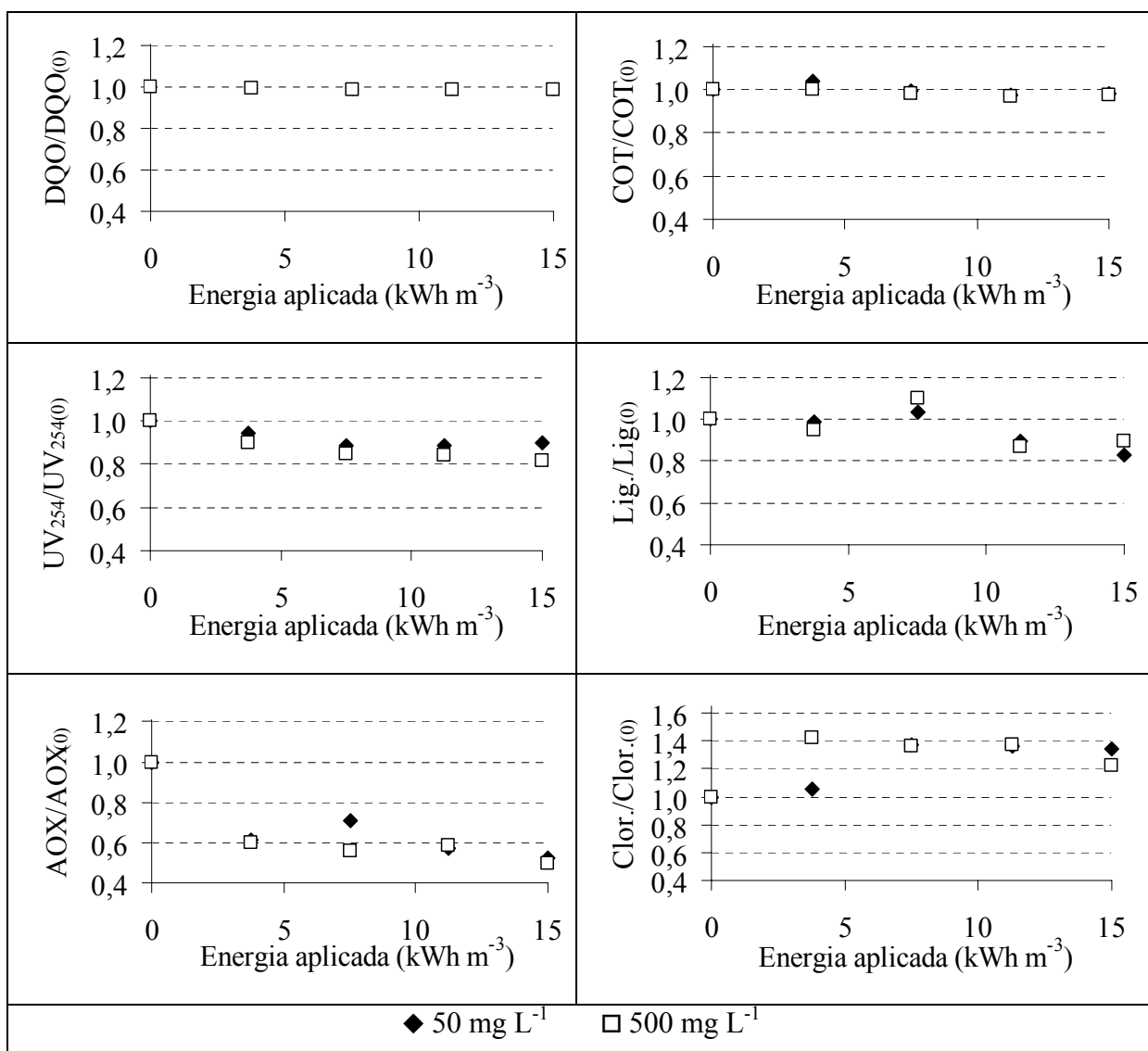


Figura 5.22 Resultados dos parâmetros DQO, COT, UV₂₅₄, lignina, AOX e cloretos dos efluentes submetidos ao tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e energia aplicada pela lâmpada de radiação UV.

Em relação ao AOX, observou-se comportamento similar nas duas fases experimentais. Em geral, as concentrações de 50 e 500 mg H₂O₂ L⁻¹ apresentaram aumento nas eficiências de remoção com o respectivo aumento da energia aplicada no reator. Nas fases 1 e 2, as melhores remoções foram alcançadas com 15,0 kWh m⁻³. Desta forma, como comentado anteriormente, constatou-se que a remoção de AOX esteve principalmente relacionada com a radiação ultravioleta, havendo pequena dependência da adição de peróxido de hidrogênio no meio reacional.

Quanto aos cloretos, ocorreu diferentes comportamentos nas duas fases experimentais. Houve aumento de íons cloretos na Fase 2 variando de 5 a 42%, nas duas concentrações de H₂O₂ estudadas. Tal característica é vantajosa para o tratamento de efluentes recalcitrantes uma vez que pode estar ocorrendo a ruptura das cadeias dos compostos organoclorados, com liberação de Cl⁻ no meio reacional, diminuindo, conseqüentemente, o efeito tóxico e bio-refratário dos efluentes (ESSAM *et al.*, 2007; PARKER; HALL; FARQUHAR, 1993; YEBER *et al.*, 1999). Já na Fase 1 não houve aumento na concentração de cloretos em todas as concentrações de H₂O₂/UV avaliadas, mesmo com a paralela remoção de AOX.

Na Figura 5.23 está representado o efeito na biodegradabilidade dos efluentes submetidos ao tratamento com H₂O₂/UV nas concentrações de 50 e 500 mg H₂O₂ L⁻¹ referente à Fase 2.

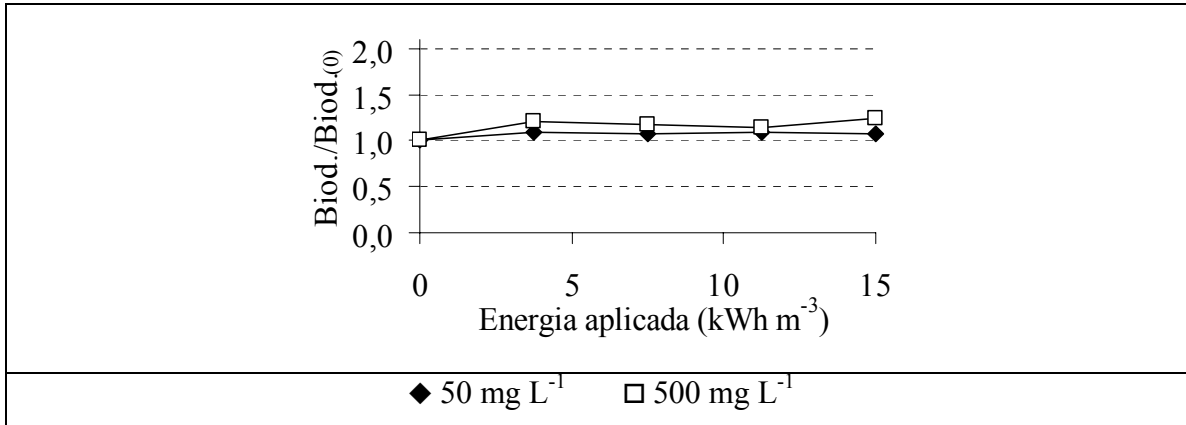


Figura 5.23 Efeito na biodegradabilidade dos efluentes submetidos ao tratamento com H_2O_2/UV em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e energia aplicada pela lâmpada de radiação UV.

Ao contrário da Fase 1, na Fase 2 houve pequena modificação na biodegradabilidade dos efluentes tratados quimicamente, atingindo aumento máximo de apenas 24% com a aplicação de $500 \text{ mg } H_2O_2 \text{ L}^{-1}$ e $15,0 \text{ kWh m}^{-3}$. Esse pequeno aumento na biodegradabilidade pode estar relacionado à menor atuação do peróxido de hidrogênio, resultante do seu consumo indesejável ocasionado pelo maior teor de matéria orgânica residual, íons cloretos e alcalinidade presente nos efluentes do RAHLF na Fase 2.

5.6.2 Estudo cinético do tratamento H_2O_2/UV

Estudou-se o decaimento do peróxido de hidrogênio (sem neutralizar com sulfito de sódio após uma hora) sob o efeito da radiação ultravioleta, como pós-tratamento do efluente do RAHLF. Paralelamente, analisou-se a modificação ocasionada nos parâmetros físico-químicos: DQO, COT, UV_{254} e lignina. A Figura 5.24 apresenta o perfil de decaimento do H_2O_2 nas diferentes concentrações avaliadas ($50, 100, 250$ e 500 mg L^{-1}) em diferentes tempos de aplicação de radiação ultravioleta.

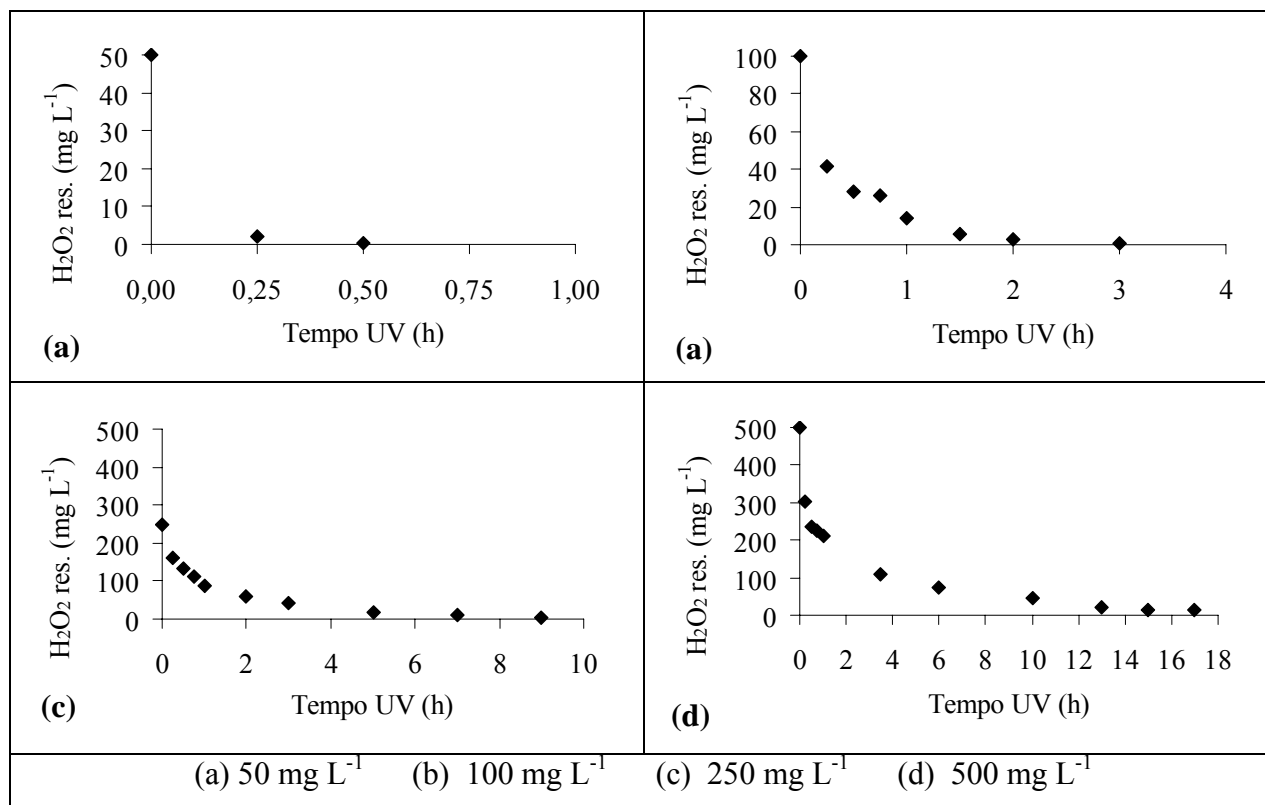


Figura 5.24 Decaimento de diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio submetidas ao efeito da radiação ultravioleta no efluente do RAHLF.

A análise cinética do decaimento do peróxido de hidrogênio foi avaliada utilizando o método das velocidades iniciais (SILVEIRA, 1996), conforme apresentado pela Figura 5.25. Pelo gráfico obtido, verificou-se que a ordem da reação do peróxido de hidrogênio sob o efeito da radiação ultravioleta no efluente anaeróbico, nesta fase experimental, seguiu uma ordem próxima a 0,60, superior àquela obtida na Fase 1 (0,51). Não houve saturação na velocidade de reação, do peróxido de hidrogênio com o efluente, em dosagens acima de 250 mg L⁻¹, conforme observado na Fase 1. A velocidade inicial de decaimento do H₂O₂ aumentava a medida que a concentração desse agente oxidante era aumentada. O coeficiente de correlação (R²) resultou num valor de 0,92, valor satisfatório o qual explica bem o comportamento dos dados pela equação cinética obtida.

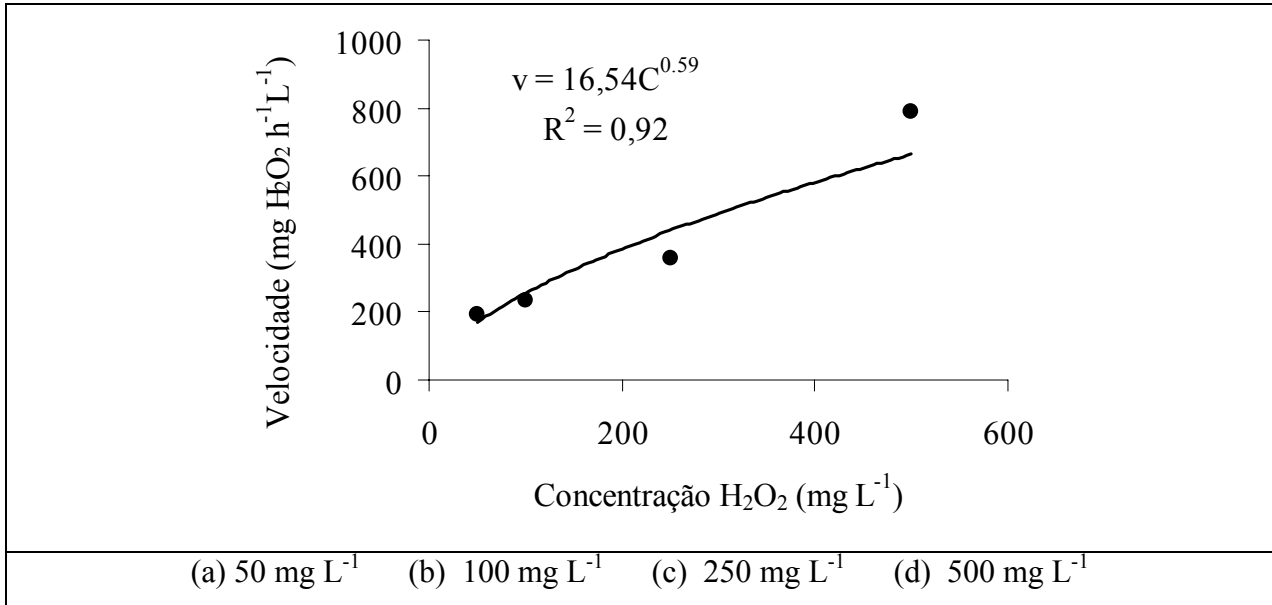


Figura 5.25 Velocidade iniciais de decaimento das diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio, sob o efeito da aplicação de radiação ultravioleta (Nota: v = velocidade decaimento do H_2O_2 ; C = concentração inicial aplicada de H_2O_2).

A Tabela 5.5 apresenta o residual e o consumo de peróxido de hidrogênio após uma hora de radiação UV (ou $15,0 \text{ kWh m}^{-3}$ de energia aplicada).

Tabela 5.5 Residual e consumo de peróxido de hidrogênio após uma hora de radiação ultravioleta nos efluentes do RAHLF.

H_2O_2 (mg L^{-1})	Residual de H_2O_2 (mg L^{-1})	Consumo de H_2O_2 (mg L^{-1})
50	0	50
100	14	86
250	89	161
500	213	287

A Figura 5.26 apresenta os parâmetros avaliados no estudo do decaimento cinético das diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio submetidas ao efeito da radiação ultravioleta, em longos tempos de aplicação.

Em relação a DQO, todas as concentrações avaliadas apresentaram menores eficiências de remoção (variando de 10 a 19%) na Fase 2, mesmo com a decomposição total do peróxido de hidrogênio após longos tempos de radiação ultravioleta. Na Fase 1, por

exemplo, houve remoção de até 59% de DQO na concentração de 500 mg H₂O₂ L⁻¹ após 17 horas de radiação UV.

As concentrações de 50, 100 e 250 mg H₂O₂ L⁻¹ promoveram aumento e diminuição na concentração de COT ao longo do tempo de radiação UV aplicado. Contudo, a concentração de COT permaneceu, em todo momento, menor em relação ao valor inicial (tempo zero). Por outro lado, a maior dose, 500 mg H₂O₂ L⁻¹, apresentou resultados de COT maior ou igual em relação ao valor inicial de entrada (tempo zero), em todo o tempo de radiação UV estudado (exceto, após uma hora com pequena remoção de 4%). Essa característica no aumento da concentração de COT pelo processo oxidativo avançado está relacionado com a mudança do estado coloidal e solúvel da matéria orgânica, conforme sugerido em outra pesquisa (PEREIRA, 2007). Assim, comparando os resultados de COT nas duas fases, diferentes efeitos foram observados: (a) na Fase 1 as dosagens de 50, 100 e 250 mg H₂O₂ L⁻¹ apresentaram pouco efeito na mineralização dos efluentes, ao contrário da dose de 500 mg H₂O₂ L⁻¹ que obteve até 46% de remoção de COT; (b) na Fase 2, as dosagens de 50, 100 e 250 mg H₂O₂ L⁻¹ alcançaram menores valores de COT em relação ao valor inicial (tempo zero), ao longo do tempo de radiação ultravioleta aplicado (atingindo até 39% de remoção de COT, na dose de 250 mg H₂O₂ L⁻¹), diferentemente da maior dose de 500 mg H₂O₂ L⁻¹ que não obteve remoção considerável em qualquer momento estudado.

Em relação aos compostos de absorvância na UV₂₅₄, as duas fases apresentaram efeitos semelhantes: quanto maior a dose de peróxido de hidrogênio e exposição à radiação ultravioleta, maior remoção dos compostos de absorvância na UV₂₅₄ nos efluentes. Na Fase 2, houve eficiências máximas de remoção similares nas concentrações de 50 (9%, após 30 minutos) e 100 mg H₂O₂ L⁻¹ (12%, após duas horas). Já as concentrações de 250 e 500 mg H₂O₂ L⁻¹ atingiram maiores eficiências de remoções da UV₂₅₄ de até 32 (após 9 horas) e 46 % (após 17 horas), respectivamente.

Semelhante à Fase 1, na Fase 2 houve oscilações na concentração de lignina com o decorrer do tempo de UV aplicado. Nas concentrações de 50 e 100 mg L⁻¹ os menores valores de lignina ocorreram após 30 minutos (42 mg L⁻¹) e três horas (40 mg L⁻¹), respectivamente, junto com a decomposição total do peróxido de hidrogênio. Nas concentrações de 250 e 500 mg L⁻¹ os menores valores de lignina ocorreram após três horas (36 mg L⁻¹) e 30 minutos (36 mg L⁻¹), respectivamente, não ocorrendo ainda nesses momentos, a decomposição total do peróxido de hidrogênio.

Houve diminuição da concentração de íons cloretos, principalmente nas dosagens de 250 e 500 mg H₂O₂ L⁻¹ (remoção de 5 a 42%). Com o passar do tempo de exposição à radiação ultravioleta, aumentava a remoção de íons cloretos nos efluentes. Já nas menores dosagens estudadas, 50 e 100 mg H₂O₂ L⁻¹, a variação na remoção de cloretos foi mais discreta, variando de 1 a 10%.

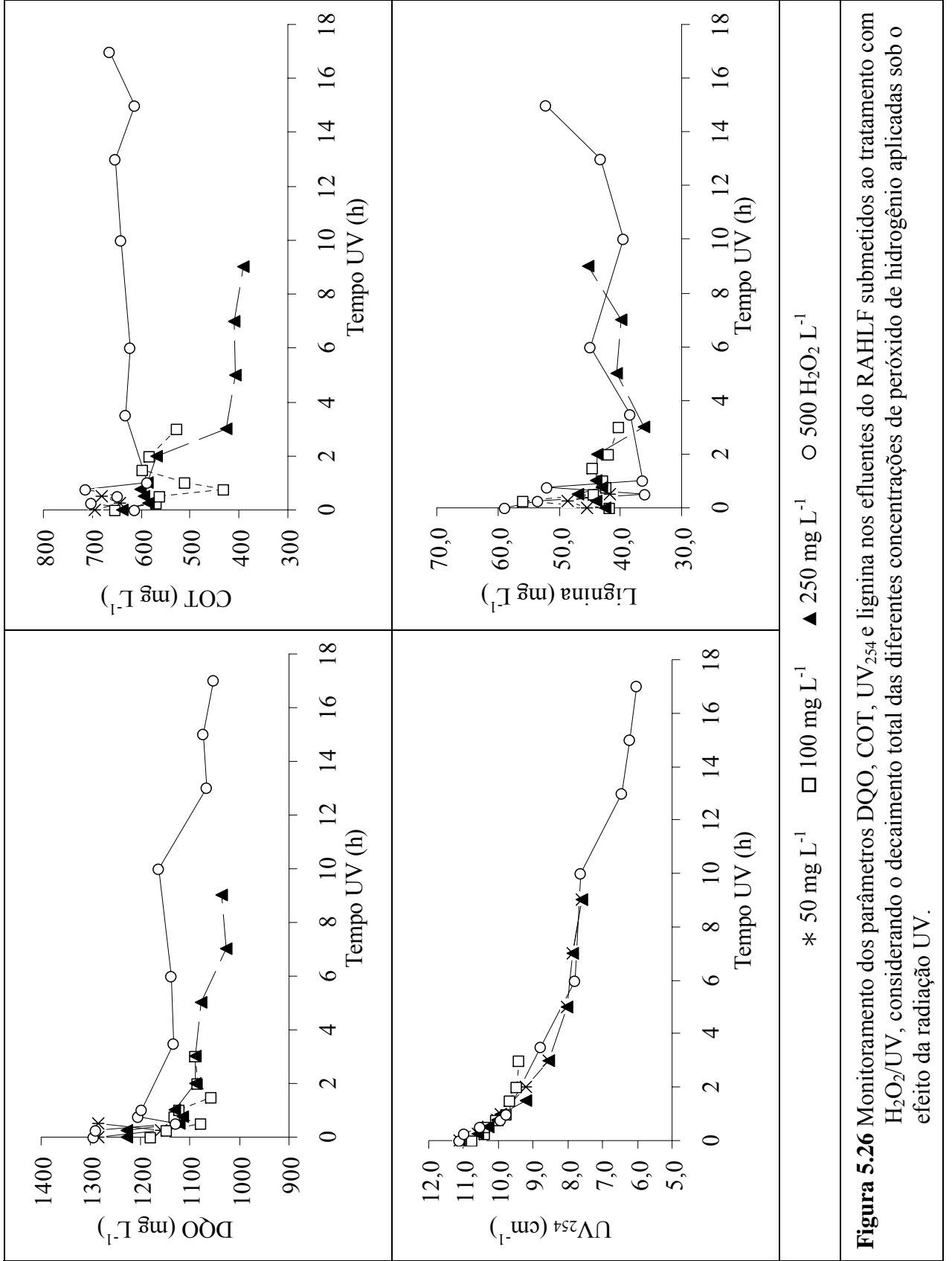


Figura 5.26 Monitoramento dos parâmetros DQO, COT, UV₂₅₄ e lignina nos efluentes do RAHLF submetidos ao tratamento com H₂O₂/UV, considerando o decaimento total das diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio aplicadas sob o efeito da radiação UV.

5.7 Estudo do tratamento aeróbio dos efluentes do RAHLF previamente submetidos ao processo H₂O₂/UV

Considerando as mudanças nas características dos efluentes referentes à Fase 2, a concentração de 500 mg H₂O₂ L⁻¹ e aplicação de 60 minutos de UV (15,0 kWh m⁻³ de energia aplicada pela lâmpada de radiação UV) foram escolhidas para a realização dos testes em reatores aeróbios objetivando o tratamento dos efluentes do RAHLF submetidos e não submetidos previamente ao processo H₂O₂/UV. Essa concentração foi escolhida a fim de verificar, paralelamente, os prejuízos ocasionados na biota responsável pelo tratamento biológico devido à presença de residual de H₂O₂ nos efluentes. Ainda, pelo potencial da radiação UV em reduzir os teores de AOX (característica visualizada nesta pesquisa), avaliou-se também o tratamento químico prévio apenas com 60 minutos de radiação ultravioleta nos testes aeróbios.

Os testes com reatores aeróbios alimentados com o efluente do RAHLF, submetidos e não submetidos ao tratamento H₂O₂/UV, foram realizados visando avaliar os benefícios ocasionados pelo tratamento químico intermediário (anaeróbio → POA → aeróbio). Desta forma, diferentes condições do tratamento H₂O₂/UV foram avaliadas, conforme apresentado pela Tabela 5.6. O detalhamento experimental encontra-se no Item 4.4.

Tabela 5.6 Testes com reatores aeróbios nos efluentes do RAHLF submetidos e não submetidos aos processos H₂O₂/UV e UV.

Reator aeróbio	Efluente
1	RAHLF
2	RAHLF + 500 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ / 60 minutos UV (sem neutralização do H ₂ O ₂ residual)
3	RAHLF + 500 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ / 60 minutos UV (com neutralização do H ₂ O ₂ residual)
4	RAHLF + 60 minutos UV

A Figura 5.27 apresenta a visualização dos reatores aeróbios utilizados nos testes experimentais.



Figura 5.27 Visualização dos reatores aeróbios que receberam efluentes do RAHLF tratados e não tratados quimicamente pelos processos H₂O₂/UV e UV.

Em geral, o reator aeróbio alimentado com efluente do RAHLF, sem tratamento POA, necessitou de maiores tempos de aeração (maior TDH) no tratamento biológico para alcançar as concentrações obtidas nos reatores que receberam efluentes pré-tratados quimicamente (Figura 5.28). A exemplo, analisando a lignina, após 6 horas de tratamento, o reator 3 (alimentado com efluente do RAHLF submetido ao processo H₂O₂/UV, com prévia neutralização do H₂O₂ residual) resultou em 25,2 mg L⁻¹. Enquanto o reator 1 (alimentado com efluente do RAHLF, sem prévio tratamento químico) somente foi capaz de atingir próximo a essa concentração (25,6 mg L⁻¹) após 14 horas de aeração. Nota-se a vantagem ocasionada pelo tratamento POA que em certas situações pode acarretar economia na aeração de um tratamento biológico de efluentes industriais, para atingir determinado nível estabelecido para a descarga de poluente. Mesmo comportamento foi verificado na análise da absorbância na UV₂₅₄, sendo que o reator 3, com apenas 6 horas de aeração, alcançou a mesma concentração dos compostos de absorbância na UV₂₅₄ do reator 1 que necessitou de mais de 40 horas de aeração.

Outros benefícios ocasionados pelo tratamento químico prévio foram confirmados pelo monitoramento de AOX. Os reatores aeróbios alimentados com efluentes pré-tratados com H₂O₂/UV (na ausência ou presença de residual de peróxido de hidrogênio) apresentaram menores valores de AOX em relação ao reator alimentado com efluentes não tratados quimicamente. O reator 1 atingiu valores finais de AOX de 8,7 mg L⁻¹, após longos tempos de aeração (> 61 horas). Por outro lado, os reatores que receberam efluentes pré-tratados quimicamente tiveram concentrações finais menores de AOX entre 5,5 e 6,7 mg L⁻¹, com e sem neutralização prévia do H₂O₂ residual, respectivamente.

Vale destacar que os efluentes pré-tratados quimicamente, com e sem neutralização do H₂O₂ residual, mostraram certa diferença nas eficiências de remoção. Com o peróxido de hidrogênio residual neutralizado, houve melhores remoções dos parâmetros estudados. O efeito prejudicial da presença do H₂O₂ residual (aproximadamente de 213 mg L⁻¹) pôde ser constatado principalmente pelo monitoramento do parâmetro COD. Pela Figura 5.28, observou-se que o reator aeróbio alimentado com efluente submetido ao tratamento H₂O₂/UV, sem neutralização do peróxido de hidrogênio residual, apresentou valores maiores de COD até mesmo comparado ao reator alimentado com efluente do RAHLF sem prévio tratamento químico. Tal efeito pode ser explicado pela possível ação desinfetante que o residual de peróxido de hidrogênio possui (DANIEL *et al.*, 2001), o qual provocou prejuízos no desempenho da biota responsável pelo tratamento do efluente. Todavia, no monitoramento das outras análises, houve semelhantes (lignina) ou melhores resultados (AOX e UV₂₅₄) no reator 2 (sem neutralização do H₂O₂) comparado ao reator 1 (efluente do RAHLF). Ainda, neste aspecto, é válido destacar que o lodo biológico utilizado nos testes experimentais (oriundo do tratamento secundário da ETE da segunda indústria de celulose *kraft*) não foi previamente adaptado com peróxido de hidrogênio. Larish e Duff (1997) estudaram o efeito de diferentes doses de H₂O₂ no tratamento biológico (lodos ativados) em efluentes de

branqueamento de uma indústria de celulose *kraft*. Os autores relataram que concentrações de até 1000 mg H₂O₂ L⁻¹ não afetaram a eficiência do tratamento biológico expresso em termos de remoção de DBO₅, DQO e toxicidade. Entretanto, verificou-se a necessidade da adaptação gradual do lodo biológico com o peróxido de hidrogênio, antes da sua aplicação no tratamento biológico.

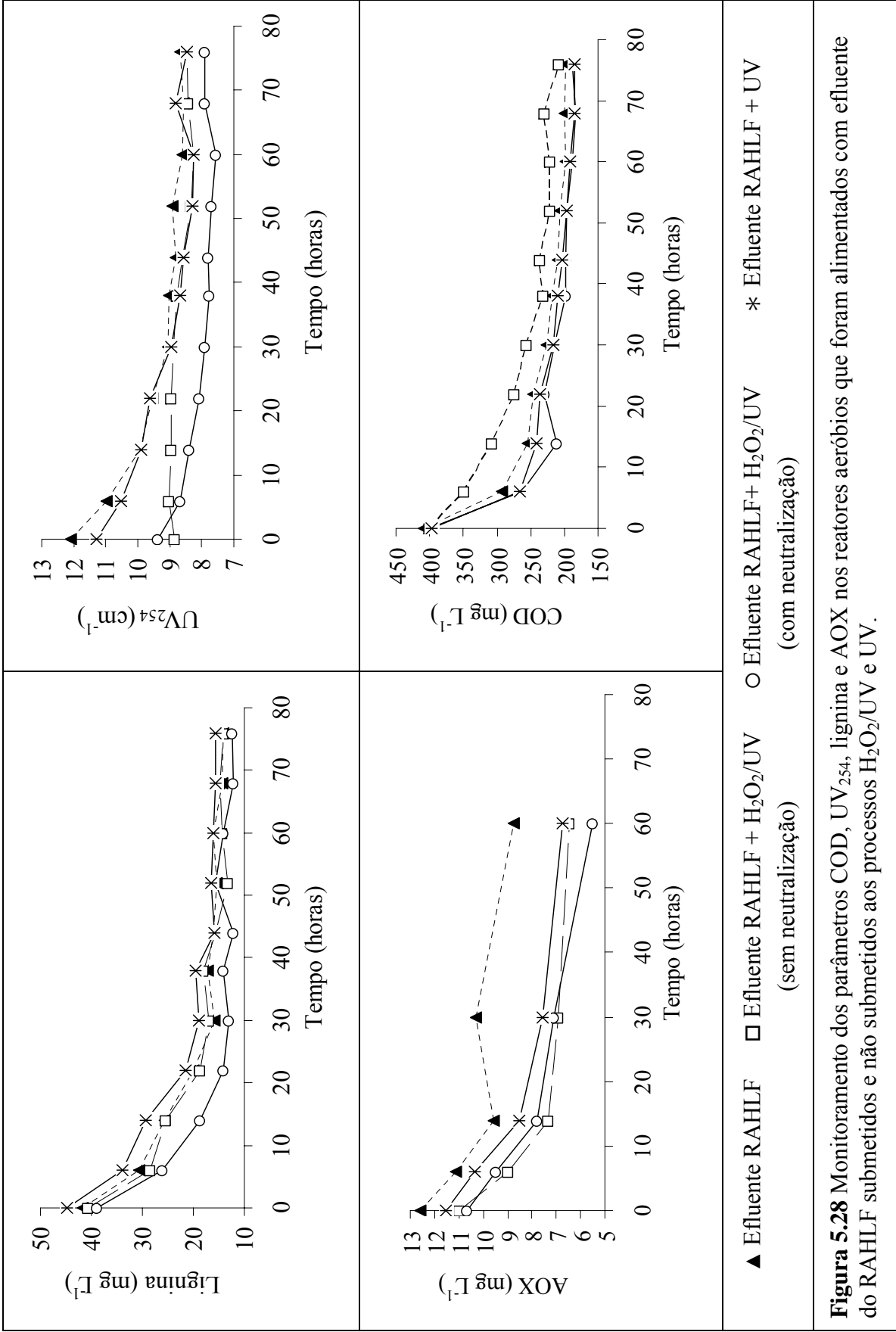


Figura 5.28 Monitoramento dos parâmetros COD, UV₂₅₄, lignina e AOX nos reatores aeróbios que foram alimentados com efluente do RAHLF submetidos e não submetidos aos processos H₂O₂/UV e UV.

5.8 Avaliação econômica preliminar do tratamento H₂O₂/UV

Esta seção teve como objetivo estimar alguns custos gerais preliminares de projeto em relação a possível aplicação do processo H₂O₂/UV após o tratamento anaeróbico, em escala plena, nos efluentes de branqueamento da primeira indústria de celulose *kraft* (Fase 1). Vale ressaltar que esta seção é apenas um exercício a fim de estimar os custos envolvidos no tratamento químico dos efluentes estudados. Para uma análise mais confiável dos custos econômicos por processos oxidativos avançados (ou outros tipos de tratamentos) torna-se necessário o estudo em escala piloto. Por exemplo, para essa discussão, a lâmina do efluente utilizada (em contato com radiação ultravioleta) no reator químico laboratorial pesquisado pode ter sido pequena, super-dimensionando a quantidade de lâmpadas UV no projeto em escala plena. O estudo em escala piloto poderia indicar um aumento da lâmina do efluente (com semelhante efeito na remoção dos parâmetros físico-químicos), reduzindo a quantidade de lâmpadas UV necessárias para o projeto e, conseqüentemente, os custos financeiros.

De toda forma, como exercício, os valores calculados nesta estimativa econômica foram relativos à vazão média de 300 m³ h⁻¹ de efluente gerado na indústria de celulose, vazão referente à operação de uma linha de branqueamento.

5.8.1 Aplicação de H₂O₂

Tendo em vista os custos e benefícios na aplicação do pós-tratamento H₂O₂/UV no efluente do reator anaeróbico, a concentração escolhida de peróxido de hidrogênio para fins de projeto seria de 100 mg L⁻¹ ou 100 g m⁻³ (Ver Item 5.3.3).

Considerando o uso de solução de peróxido de hidrogênio concentrada a 50%, na estação de tratamento de efluentes em escala plena, através da equação 5.1 obtém-se:

$$C_i V_i = C_f V_f \quad (5.1)$$

Sendo: C_i : Concentração inicial (g m^{-3}),

V_i : Volume inicial (m^3),

C_f : Concentração final (g m^{-3}),

V_f : Volume final (m^3).

Dividindo a igualdade acima pelo tempo, encontra-se a vazão:

$$C_i \frac{V_i}{t} = C_f \frac{V_f}{t} \Rightarrow C_i Q_i = C_f Q_f \quad (5.2)$$

Sendo: t : Tempo (h)

Q_i : Vazão inicial ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$),

Q_f : Vazão final ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$).

A quantidade a ser adicionado de peróxido de hidrogênio no tratamento, de forma contínua, seria:

$$C_i Q_i = C_f Q_f \Rightarrow 100 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \times 300 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} = 500000 \frac{\text{g}}{\text{m}^3} \times Q_f \Rightarrow Q_f = 0,06 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

Mensalmente haveria um gasto de peróxido de hidrogênio de:

$$Q_f = 0,06 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \times \frac{24\text{h}}{1\text{d}} \times \frac{30\text{d}}{1\text{mês}} \Rightarrow Q_f = 43,20 \frac{\text{m}^3}{\text{mês}}$$

Considerando a densidade do H_2O_2 a 50% de 1180 kg m^{-3} , conseqüentemente o consumo mensal de peróxido de hidrogênio seria de 50.976 kg por mês. Por orçamento realizado, 1 kg de peróxido de hidrogênio a 50% custa R\$ 4,16. Assim, o gasto mensal com o agente oxidante seria de R\$ 212.060,00.

5.8.2 Aplicação de lâmpadas ultravioletas

O dimensionamento do reator químico com H_2O_2/UV foi realizado por sistema de lâmpadas ultravioletas imersas (lâmpadas alocadas em contato com o efluente), em escoamento contínuo, adequadas para grandes vazões em estações de tratamento de efluentes.

Visando a remoção principalmente dos compostos organoclorados, o tempo de aplicação da lâmpada UV escolhido foi de 45 minutos (remoção de 54% de AOX no efluente do reator anaeróbio).

Para o dimensionamento em escala plena, consideraram-se as relações testadas nesta pesquisa, tais como:

- Diâmetro da lâmpada UV igual a 2,5 cm;
- Lâmina do efluente submetida à radiação ultravioleta de 2,25 cm,
- Potência da lâmpada ultravioleta de 15 W.

Contudo, considerou-se o uso de lâmpadas UV de 90 cm de comprimento, disponível no mercado, por sua melhor aplicabilidade. A Figura 5.29 apresenta o esquema proposto para a disposição das lâmpadas ultravioletas no reator químico. Somente 2 lâmpadas UV estão no plano vertical devido à dificuldade de reposição das lâmpadas, após defeitos ou término da sua vida útil, com muitas lâmpadas empilhadas e/ou sobrepostas.

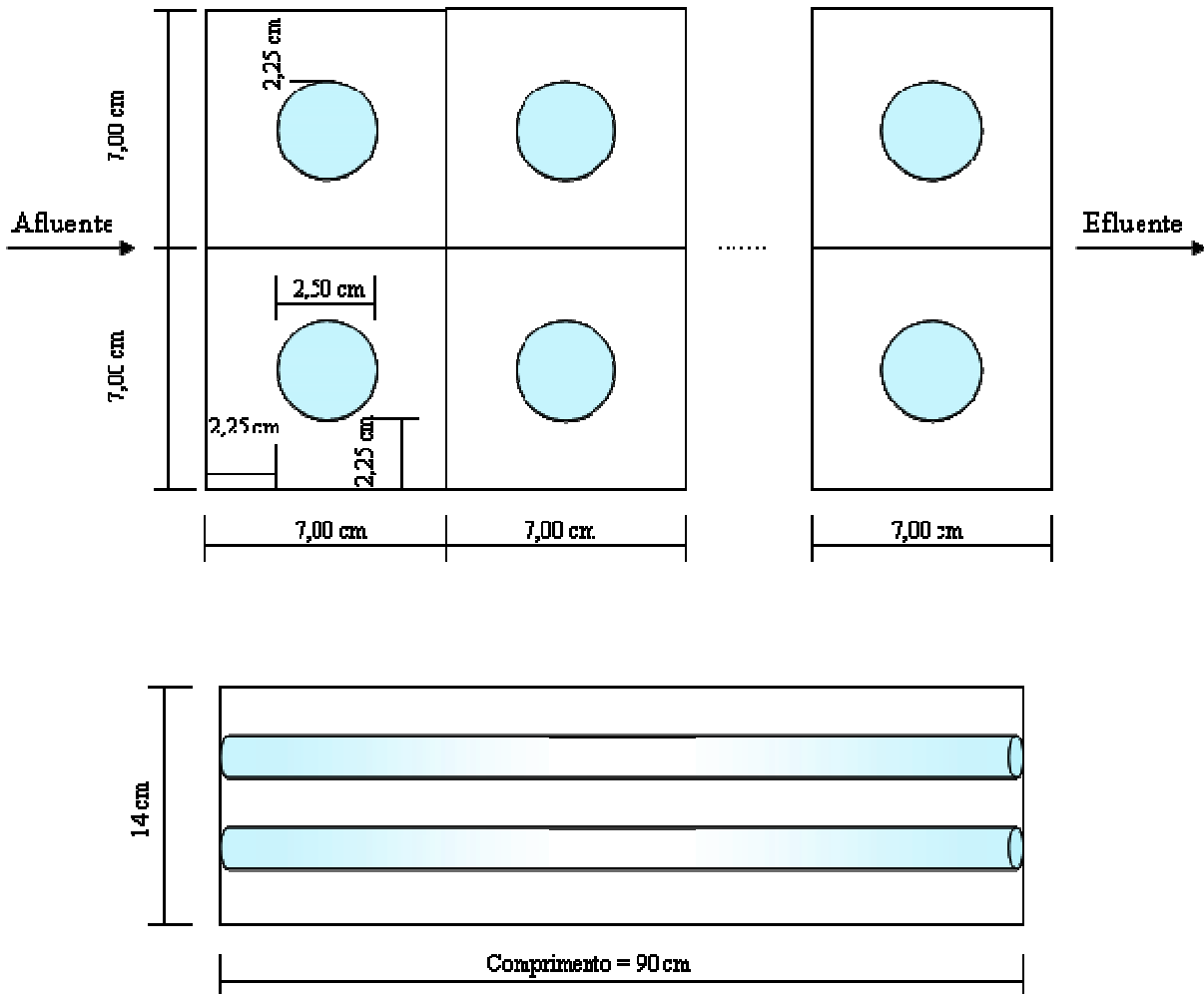


Figura 5.29 Disposição das lâmpadas ultravioleta imersas no reator químico para o projeto em escala plena.

Considerando a vazão da indústria de celulose de $300 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, e o tempo reação de 0,75 horas (45 minutos), obtém-se o volume (V) do reator POA:

$$V = \text{TDH} \times Q \Rightarrow V = 0,75 \text{ h} \times 300 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \Rightarrow V = 225 \text{ m}^3$$

Considerando a área (A) na entrada do reator de $0,126 \text{ m}^2$, o comprimento (L) resultaria em:

$$V = A \times L \Rightarrow L = \frac{225 \text{ m}^3}{0,126 \text{ m}^2} \Rightarrow L = 1786 \text{ m}$$

Com o comprimento, obtém-se o número de lâmpadas UV (n) necessária para o funcionamento do reator químico:

$$n = \frac{L}{0,07} \times 2 \Rightarrow n = \frac{1786}{0,07} \times 2 \Rightarrow n = 51020$$

Vale destacar que o cálculo do comprimento total do reator químico em escala plena foi efetuado somente para a obtenção do total de lâmpadas ultravioleta necessárias para o projeto. Diferentes configurações do reator químico poderiam ser estabelecidas, tais como, optar pela divisão da vazão afluyente em linhas paralelas, alimentando os reatores químicos (subdividindo o comprimento total).

Para a obtenção dos custos de energia operacional das lâmpadas UV, realizou-se os seguintes cálculos:

- Consumo diário de energia:

$$C_{\text{diário}} = n \cdot P_n \cdot 24$$

Sendo: $C_{\text{diário}}$ = Consumo diário de energia (kW d⁻¹);

n = número de lâmpadas UV;

P_n = Potência nominal da lâmpada (kW).

Calculando:

$$C_{\text{diário}} = n \cdot P_n \cdot 24 \Rightarrow C_{\text{diário}} = 51020 \times \frac{15}{1000} \times 24 \Rightarrow C_{\text{diário}} = 18367 \text{ kWh/d}$$

- Consumo mensal de energia (C_{mens}):

$$C_{\text{mens.}} = C_{\text{diário}} \cdot 30 \Rightarrow C_{\text{mens.}} = 18367 \times 30 \Rightarrow C_{\text{mens.}} = 551020 \text{ kWh / mês}$$

- Custo mensal operacional ($C_{\text{custo mens.}}$):

Considerando um custo de R\$ 0,35 por kWh cobrado, obtém-se:

$$\text{Custo}_{\text{mens.}} = C_{\text{mens.}} \cdot 0,35 = 551020 \times 0,35 \Rightarrow \text{Custo}_{\text{mens.}} = 192857 \text{ reais / mês}$$

A Tabela 5.7 apresenta a estimativa dos custos totais mensais da operação do reator químico com H₂O₂/UV aplicado em escala plena.

Tabela 5.7 Estimativa dos custos mensais do tratamento H₂O₂/UV em escala plena nos efluentes de branqueamento de indústria de celulose.

Parâmetro	Valor
Consumo mensal de H ₂ O ₂ a 50% (m ³ mês ⁻¹)	43,20
Custo mensal de H ₂ O ₂ (reais mês ⁻¹)	212.060
Consumo mensal de energia (kWh mês ⁻¹)	551.020
Custo mensal de energia (reais mês ⁻¹)	192.857
Custo mensal total (reais mês ⁻¹)	404.917
Custo por m ³ de efluente tratado (reais m ⁻³)	1,87

Pelo estudo acima, algumas considerações devem ser mencionadas:

- ✓ Além dos custos operacionais, existem também os custos de capital (aquisição de equipamentos, lâmpadas UV) e de manutenção do sistema operacional,
- ✓ O custo do “kWh” depende da forma de energia elétrica utilizada e/ou produzida pela indústria em questão,
- ✓ Há a necessidade de trocas das lâmpadas UV ao fim de sua vida útil ou por eventuais defeitos em sua operação, aumentando os custos financeiros ao longo do ano.

De toda forma, torna-se de fundamental importância realizar a estimativa dos custos financeiros, pois algumas pesquisas envolvendo tratamento químico por processos oxidativos avançados não atentam para a análise de viabilidade econômica, essencial nos dias de hoje, conforme destacado por Gonçalves (2005). Muitos trabalhos concluem recomendando a utilização de tratamento POA, com várias lâmpadas ultravioletas de elevada potência e longos

tempos de aplicação, além de dosagens relativamente alta de agente oxidante, o que podem inviabilizar o tratamento dos efluentes em escala plena.

Deve-se atentar para o estudo da quantidade de energia por unidade de volume do efluente a ser tratado e as concentrações de oxidantes e/ou catalisadores a serem aplicadas, pois essas são as variáveis principais para otimizar o projeto em estações de tratamento de efluente com processos oxidativos avançados. Além disso, ensaios de tratabilidade, especialmente em escala piloto, devem ser previamente realizados para determinar o tempo de aplicação e a lâmina do efluente submetido à radiação ultravioleta para atender a concentração final desejada de determinado contaminante.

6. CONCLUSÕES

O reator anaeróbio horizontal de leito fixo apresentou desempenho satisfatório no tratamento dos efluentes da primeira indústria de celulose *kraft* branqueada (Fase 1). Houve remoções adequadas de matéria orgânica, organoclorados e descloração promovida pela digestão anaeróbia, com eficiências de remoção equiparáveis aos processos aeróbios convencionais. Todavia, observou-se a necessidade de um pós-tratamento para alcançar uma melhoria na qualidade físico-química nos efluentes. Em relação ao tratamento anaeróbio dos efluentes da segunda indústria de celulose *kraft* (Fase 2), os quais possuíam maiores teores de carga orgânica, lignina e íons cloretos, o RAHLF apresentou desempenho instável, fato verificado principalmente pelos dois rompimentos ocorridos no reator nesta etapa experimental. Houve menores eficiências de remoção de matéria orgânica (DQO, DBO₅ e COT) e organoclorados (AOX). Por outro lado, a remoção dos compostos da UV₂₅₄ e descloração dos efluentes efetuada pela oxidação biológica foi superior comparado ao tratamento dos efluentes da primeira indústria.

Devido às diferentes características dos efluentes de branqueamento coletados, nas duas indústrias de celulose, o pós-tratamento com H₂O₂/UV apresentou comportamentos distintos nas duas fases experimentais. Na Fase 1, o pós-tratamento com H₂O₂/UV apresentou potencial aplicação após o reator anaeróbio, proporcionando, dentre outros, remoção adicional de AOX (até 54%) e aumento na biodegradabilidade (até 131%) dos efluentes. Nos efluentes da primeira indústria, a concentração 100 mg H₂O₂ L⁻¹ e a energia aplicada pela lâmpada de radiação ultravioleta de 11,3 kWh por m³ de efluente, mostrou-se como a melhor combinação tendo em vista o aumento da biodegradabilidade e remoção dos compostos organoclorados e de lignina. Na Fase 2, o pós-tratamento com H₂O₂/UV teve menor desempenho em relação ao aumento na biodegradabilidade dos efluentes anaeróbios, fato explicado principalmente pelo maior teor de matéria orgânica residual, íons cloretos e alcalinidade nesta fase experimental.

Em geral, nas duas fases experimentais, os resultados do estudo cinético do decaimento total do peróxido de hidrogênio nos efluentes demonstraram que boas remoções de matéria orgânica e lignina podem ser obtidas, porém torna-se necessário longos tempos de aplicação da radiação ultravioleta.

Somente o tratamento anaeróbio não foi capaz de atingir o padrão de emissão de AOX recomendado para indústrias de celulose (na União Européia), nem mesmo ao máximo mensal aceitável estabelecido de $6,7 \text{ mg L}^{-1}$ nos efluentes ($< 0,4 \text{ kg AOX}$ por tonelada de polpa de celulose seca produzida). Por outro lado, no sistema conjugado RAHLF e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, a concentração de AOX presente nos efluentes esteve bem próxima ao padrão proposto ($4,2 \text{ mg L}^{-1}$) e bem abaixo do máximo mensal aceitável.

Os testes da aplicação de tratamento aeróbio dos efluentes do RAHLF, tratados e não tratados quimicamente, apresentou melhores resultados nos efluentes que foram previamente submetidos ao processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Tal característica mostrou-se com potencial aplicabilidade tendo em vista a economia na aeração e diminuição do tempo de reação em reatores biológicos alimentados com efluentes previamente tratados pelo processo oxidativo avançado.

Uma avaliação simplificada dos custos envolvidos no tratamento dos efluentes com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta foi realizada em escala plena industrial. Porém, torna-se necessário a realização mais apurada dos custos, realizando prévios ensaios de tratabilidade com reatores químicos em escala piloto, com menor distorção dos fatores de escala, para melhor confiabilidade nos cálculos. Especificamente no caso deste trabalho o consumo de energia elétrica é pouco confiável uma vez que a eficiência de aplicação da radiação ultravioleta que está sendo introduzido no reator químico pode ser baixa, pois trabalhou-se com lâminas líquidas muito finas havendo grande probabilidade de que parte da energia se perdeu. É preciso que em outros experimentos se determine o decaimento da energia luminosa da radiação ultravioleta em função da espessura da lâmina líquida.

7. RECOMENDAÇÕES

- Realizar ensaios experimentais do processo oxidativo avançado em escala piloto, estudando diferentes espessuras de lâminas do efluente a ser tratado,
- Testar diferentes configurações do reator químico com lâmpadas de radiação de baixa e média pressão,
- Realizar uma estimativa dos custos financeiros do tratamento POA em escala plena mais apurada e detalhada, por meio de prévios ensaios experimentais de tratabilidade dos efluentes em escala piloto,
- Testar uma possível combinação dos tratamentos biológico e processo oxidativo avançado com reatores em escoamento contínuo, estudando os efeitos após longos tempos de operação.

8. REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E., ASSALIN, M. R., ROSA, M. A., DURÁN, N. (2004). Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, **27**(5): 818-824.
- ALNAIZY, R.; AKGERMAN, A. (2000). Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in Environmental Research*, **4**: 233–244.
- AMMARY, B. Y. (2004). Nutrients requirements in biological industrial wastewater treatment. *African Journal of Biotechnology*, **3**(4): 236–238.
- APHA. (2005). *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 21. ed, Washington: APHA, AWWA, WEF.
- ARAÚJO, R. N. (2002). *Degradação do corante azul reativo 19 usando UV, H₂O₂, UV/H₂O₂, Fenton e Foto-fenton. Aplicação em efluentes têxteis*. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- BENITEZ, F. J.; ACERO, J. L.; REAL, F. J. (2002). Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, **89**: 51–65.
- BIJAN, L.; MOHSENI, M. (2004). Using ozone to reduce recalcitrant compounds and to enhance biodegradability of pulp and paper effluents. *Water Science and Technology*, **50**(3): 173-182.
- BIJAN, L; MOHSENI, M. (2005). Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds. *Water Research*, **39**(4): 3763-3772.
- BUZZINI, A. P.; PIRES, E. C. (2005). Tratamento de águas residuárias provenientes de indústria de pasta celulósica. In: IV Seminário do Projeto Temático Desenvolvimento, Análise, Aprimoramento e Otimização de Reatores Anaeróbios para Tratamento de Águas Residuárias. *Anais...*São Carlos: EESC-USP.
- CARBERRY, J. B.; BENZING, T. M. (1991). Peroxide pre-oxidation of recalcitrant toxic waste to enhance biodegradation. *Water Science and Technology*, **23**: 367-376.
- CAREY, J.; HALL, E.; McCUBBIN, N. (2002). Review of Scientific Basis for AOX Effluent Standard in British Columbia. *Minister of Water, Land and Air Protection in British Columbia*.
- CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. (2006). Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation process: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*. **139**: 244-253.
- CHERNICHARO, C. A. L. (1997). Reatores anaeróbios. Belo Horizonte: DESA/UFMG.

- CRITTENDEN, O. C.; HU, S.; HAND, D. W.; GREEN, S. A. (1999). A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. *Water Research*, **33**(10): 2315-2328.
- D'ALMEIDA, M. L. O. (1988). *Celulose e papel – Tecnologia de fabricação de pasta celulósica*. 2. ed., São Paulo: IPT.
- DANIEL, L. A (Coord.). (2001). Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável. Projeto Prosab. Rio de Janeiro: RiMa, ABES.
- ESSAM, T.; AMIM, M. A.; TAYEB, O. E.; MATTIASSON, B.; GUIEYSSE, B. (2007). Sequential photochemical-biological degradation of chlorophenols *Chemosphere*, **66**: 2201-2209.
- FORESTI, E. (1994) *Fundamentos do processo de digestão anaeróbia*. In: Maria Viñas; Matilde Soubes; Liliana Borzacconi; Lucia Muxi. (Org.). Tratamento Anaeróbio. Montevideo: Universidad de la Republica, 97-110.
- FREIRE, R.S., PELEGRINE, R., KUBOTA, L.F., DURAN, N. (2000). Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, **23**(4):504-511.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environment Research*, **8**: 553-597.
- GONÇALVES, L. V. F. (2005). Avaliação do processo oxidativo avançado H₂O₂/UV no tratamento de efluente contendo vinilciclohexeno. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.
- HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, **13**: 361-377.
- HUANG, C-R.; SHU, H-Y. (1995). The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. *Journal of Hazardous Materials*, **41**: 47-64.
- INCE, N. H. (1999). “Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. *Water Research*, **33**(4): 1080-1084.
- KANG, Y. W.; CHO, M.; HWANG, K. (1999) Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. *Water Research*, **33**(5): 1247-1251.
- KOLLER, L. R. (1952). Ultraviolet radiation. Londres: John Wiley & Sons.
- KLASSEN, N. V.; MARCHINGTON, D.; MCGOWAN, H. C. E. (1994) H₂O₂ determination by the I₃⁻ method and by KMnO₄ titration. *Anal. Chem*, **66**: 2921-2925.
- LARISH, B. C.; DUFF, S. J. B. (1997). Effect of H₂O₂ on characteristics and biological treatment of TCF bleached pulp mill effluent. *Water Research*, **31**(7): 1697–1700.
- LIAO, C; KANG, S.; WU, F. (2001). Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process. *Chemosphere*, **44**: 1193–1200.

- MAMBRIM FILHO, O. (1999) *Estudos cinéticos das reações de compostos modelos de lignina com peróxido de hidrogênio*. Tese (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- MANTZAVINOS, D; PSILLAKIS, E. (2004). Review Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79**: 431-454.
- MARCO, A.; ESPLUGAS, S.; SAUM, G. (1997). How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Water Science and Technology*, **35**(4): 321-327.
- MATTOS, I. L.; SHIRAISHI, K. A.; BRAZ, A. D., FERNANDES, J. R. (2003). Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Química Nova*, **26**(3): 373-380.
- METCALF; EDDY. (2003). *Wastewater engineering: treatment and reuse*, 4nd edition. Boston: McGraw-Hill.
- MOMANI, F. A.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. (2004). A comparative study of the advanced oxidation of 2,4-dichlorophenol. *Journal of Hazardous Materials*, **107**(3): 123-129.
- MOMENTI, T. (2006) *Processo anaeróbico conjugado com Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento dos efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica*. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.
- MOUNTEER, A. H.; PEREIRA, R. O.; MORAIS, A. A.; RUAS, D. B.; SILVEIRA, D. S. A.; VIANA, D. B.; MEDEIROS, R. C. (2007). Advanced oxidation of bleached eucalypt kraft pulp mill effluent. *Water Science and Technology*, **55**(6): 109-116.
- MOUNTEER, A.H.; MOKFIENSKI, J.J. AMORIM, F. (2005). Remoção de matéria orgânica recalcitrante de efluentes de celulose *kraft* de branqueamento por ozonólise. *O Papel*, **66**(3): 64-70.
- NAVARRO, R. M. S. (2004). *Estudo dos diferentes tipos de processos de branqueamento de celulose objetivando a comparação entre seus métodos e a geração do potencial de poluentes em seus respectivos efluentes*. Dissertação (Mestrado). Universidade estadual de campinas, Campinas, SP.
- PARKER, W. J.; HALL, E. R.; FARQUHAR, G. J. (1993). Evaluation of dechlorination mechanisms during anaerobic fermentation of bleached kraft mill effluent. *Water Research*, **27**(8): 1269- 1273.
- PEREIRA, R. O. (2007). *Combinação de tratamento biológico aeróbico com processos oxidativos avançados visando intensificar a remoção de matéria orgânica em efluentes da indústria têxtil e de celulose kraft*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.
- POKHREL, D., VIRARAGHAVAN, T. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review. *Science of the Total Environment*, **333**: 37–58.

- PRAT, C.; VICENTE, M.; ESPLUGAS, S. (1988). Treatment of bleaching waters in the paper industry by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Water Research*, **22**: 663–668.
- RABELO, M. D. (2005). *Avaliação da aplicação combinada dos processos Foto-fenton e biológico no tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.
- RAJ, C. B. C.; QUEN, H. L. (2005). Advanced oxidation process for wastewater treatment: optimization of UV/H₂O₂ process through statistical technique. *Chemical Engineering Science*, **60**: 5305–5311.
- RINTALA, J. A.; PUHAKKA, J. A. (1994). Anaerobic treatment in pulp- and paper- mill waste management: a review. *Bioresource Technology*, **47**: 1–18.
- RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. (1986). Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal WPCF* **58**(5): 406- 411.
- RUAS, D. B.; CHAPARRO, T. R.; PIRES, E. C. (2007b). Uso de reator anaeróbio horizontal de leito fixo para o tratamento de efluentes de branqueamento de indústria de celulose kraft. In. IV Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados. *Anais...* Cubatão, SP.
- RUAS, D. B.; MOUNTEER, A. H.; LOPES, A. C.; GOMES, B. L.; BRANDÃO, F. D.; GIRONDOLI, L. M. (2007a). Combined chemical biological treatment of bleached eucalypt kraft pulp mill effluent *Water Science and Technology*, **55**(6): 143-150.
- SAVANT, D.V; ABDUL-RAHMAN, R. L.; RANADE, D. R. (2006). Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater. *Bioresource Technology*, **97**: 1092–1104.
- SCAN (1989). *Test Methods*. Estocolmo: Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee.
- SILVA, T. C. F. (2007). *Processos oxidativos avançados para tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.
- SILVEIRA, B. I. (1996). *Cinética química das reações homogêneas*. Editora Edgard Blücher, São Paulo.
- SMOOK, G. A. (1992). *Handbook for pulp & paper technologists*. 2. ed. Vancouver, Angus Wilde Publications.
- SOUZA, L. C. (2001). *Tratabilidade de efluentes provenientes de duas seqüências ECF de branqueamento de celulose kraft de eucalipto*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.
- SPONZA, D.T. (2003). Application of toxicity tests into discharges of the pulp-paper industry in Turkey. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **54**: 74–86.

- SPRINGER, A. M. (1993). *Industrial environmental control – Pulp and paper industry*. 2.ed. Atlanta: Tappi Press.
- STEVENS, D. K. (1988). Interaction of mass transfer and inhibition in biofilms. *Journal of Environmental Engineering*, **114**: 1352-1358.
- TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. (2004). *Processos oxidativos avançados conceitos teóricos*. Caderno Temático, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency) (2002). *Profile of the Pulp and Paper Industry*, EPA-310-R-02-002, Washington: EPA's Office of Compliance.
- US PEROXIDE (2006). *Introduction to hydrogen peroxide*. Disponível no site da US Peroxide, URL: <http://h2o2.com>. Acesso em Julho de 2006.
- VIDAL, G.; VIDELA, S.; DIEZ, M. C. (2001). Molecular weight distribution of *Pinus radiata* kraft mill wastewater treated by anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, **77**: 183–191.
- YEYER, M. C.; RODRÍGUEZ, J.; FREER, J.; BAEZA, J.; DURÁN, N. MANSILLA, H. D. (1999). Advanced oxidation of pulp mill bleaching wastewater. *Chemosphere*, **39** (10): 1679-1688.
- ZAIAT, M.; CABRAL, A. K. A., FORESTI, E. (1994). Reator anaeróbico horizontal de leito fixo para tratamento de águas residuárias: concepção e avaliação preliminar de desempenho. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, **11**: 33–42.

APÊNDICE 1 – POA (Fase 1)

Tabela A1. Resultados experimentais da aplicação de H₂O₂ e H₂O₂/UV nos efluentes do RAHLF.

H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Radiação UV	Tempo (min.)	DQO (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	DBO ₅ (mg L ⁻¹)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	DBO ₅ /DQO	Lignina (mg L ⁻¹)	AOX (mg L ⁻¹)	Cloretos (mg L ⁻¹)
Efluente	-	0	494	116	147	3,9	0,30	28,9	8,0	420
		15	454	124	148	3,8	0,33	32,7	7,8	428
		30	463	121	100	3,9	0,22	31,7	7,3	430
		45	494	136	136	3,8	0,28	30,9	7,2	468
		60	376	120	102	3,8	0,27	29,7	6,9	438
		15	424	123	97	3,5	0,23	28,1	5,8	423
50	Ausente	30	393	124	92	3,4	0,24	25,4	5,2	418
		45	401	125	91	3,3	0,23	33,7	4,2	458
		60	367	120	94	3,3	0,26	23,1	4,9	435
		0	487	121	45	3,9	0,09	29,2	10,9	343
		15	490	125	52	3,8	0,11	31,7	8,0	355
		30	489	121	52	3,7	0,11	33,1	7,9	335
100	Ausente	45	487	123	58	3,6	0,12	34,1	9,6	278
		60	486	123	63	3,7	0,13	35,1	5,4	345
		15	490	125	62	3,4	0,13	33,1	7,8	325
		30	486	123	53	3,2	0,11	27,7	3,7	373
		45	489	126	58	3,1	0,12	29,0	2,3	353
		60	480	122	59	2,9	0,12	24,9	1,9	328
Efluente	-	0	452	124	24	3,8	0,05	32,3	9,6	445
		15	468	124	20	3,8	0,04	30,7	7,9	468
		30	465	127	24	3,6	0,05	32,5	8,0	405
		45	450	127	22	3,7	0,05	31,7	8,1	485
		60	404	125	23	3,7	0,06	32,5	7,8	450
		15	382	130	76	3,4	0,20	25,1	7,8	435
250	Ausente	30	461	126	48	3,0	0,10	25,5	4,8	425
		45	359	123	36	2,7	0,10	19,5	3,8	350
		60	351	122	47	2,5	0,13	18,8	3,9	353

Tabela A1 (Continuação) Resultados experimentais da aplicação de H₂O₂ e H₂O₂/UV nos efluentes do RAHLF.

H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Radiação UV	Tempo (min.)	DQO (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	DBO ₅ (mg L ⁻¹)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	DBO ₅ /DQO	Lignina (mg L ⁻¹)	AOX (mg L ⁻¹)	Cloretos (mg L ⁻¹)
500	-	0	493	116	44	3,6	0,09	28,6	8,4	405
		15	502	120	49	3,7	0,10	32,8	8,2	365
		30	518	126	68	3,6	0,13	30,7	8,2	388
	Ausente	45	471	125	39	3,5	0,08	23,7	7,6	408
		60	500	122	57	3,5	0,11	29,0	7,8	378
		15	464	127	61	3,1	0,13	25,5	6,0	353
Presente	30	472	123	78	2,8	0,16	23,5	4,8	370	
	45	433	118	70	2,4	0,16	19,9	3,9	338	
	60	462	121	80	2,3	0,17	18,6	3,6	353	

Tabela A2 Resultados experimentais da aplicação de UV e H₂O₂/UV nos efluentes do RAHLF.

H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Radiação UV	Tempo (min.)	DQO (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	DBO ₅ (mg L ⁻¹)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	DBO ₅ /DQO	Lignina (mg L ⁻¹)	AOX (mg L ⁻¹)	Cloretos (mg L ⁻¹)
0	-	0	532	136	31	3,7	0,06	34,6	9,6	483
		15	516	138	21	3,7	0,04	32,6	6,0	458
		30	485	143	16	3,7	0,03	32,8	5,0	415
	Presente	45	514	153	16	3,8	0,03	33,5	3,9	460
		60	475	139	15	3,9	0,03	33,5	3,0	518
		15	530	145	27	3,5	0,05	30,8	7,2	448
50	Presente	30	531	140	52	3,4	0,10	31,6	6,7	450
		45	510	143	51	3,2	0,10	33,4	6,3	373
		60	514	143	58	3,2	0,11	34,6	4,8	435
Efluente	-	0	416	128	44	3,8	0,11	36,7	12,8	458
		15	365	135	35	3,7	0,10	34,5	8,4	500
		30	404	140	31	3,7	0,08	34,1	7,8	480
	Presente	45	399	136	56	3,7	0,14	35,8	5,3	508
		60	396	140	54	3,6	0,14	33,6	5,1	428
		15	424	144	48	3,4	0,11	33,2	6,3	490
100	Presente	30	401	142	82	3,3	0,20	27,3	5,4	440
		45	364	140	80	3,2	0,22	27,6	5,8	443
		60	386	140	55	3,1	0,14	30,3	4,7	485

Tabela A2 (Continuação) Resultados experimentais da aplicação de UV e H₂O₂/UV nos efluentes do RAHLF.

H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Radiação UV	Tempo (min.)	DQO (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	DBO ₅ (mg L ⁻¹)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	DBO ₅ /DQO	Lignina (mg L ⁻¹)	AOX (mg L ⁻¹)	Cloretos (mg L ⁻¹)
Efluente	-	0	466	134	29	3,8	0,06	31,5	9,4	515
0	Presente	15	520	162	59	3,8	0,11	31,4	7,8	548
		30	516	161	63	3,8	0,12	31,1	5,5	560
		45	528	161	54	3,7	0,10	31,5	4,8	535
		60	517	161	75	3,7	0,14	31,0	4,3	530
250	Presente	15	489	135	70	3,3	0,14	36,0	4,5	500
		30	451	132	82	3,1	0,18	30,9	4,3	500
		45	486	134	81	2,9	0,17	28,6	4,2	478
		60	435	131	68	2,7	0,16	22,6	3,5	508
Efluente	-	0	407	126	31	3,7	0,08	31,6	8,9	505
0	Presente	15	444	154	56	3,7	0,13	28,6	7,0	493
		30	475	150	52	3,5	0,11	31,2	5,6	495
		45	462	150	52	3,7	0,11	34,2	5,3	565
		60	389	150	47	3,5	0,12	31,7	4,5	503
500	Presente	15	371	132	45	3,2	0,12	28,3	6,4	455
		30	354	130	63	2,9	0,18	25,9	5,3	440
		45	421	126	82	2,6	0,19	22,6	3,7	440
		60	461	122	80	2,2	0,17	20,6	3,9	418

Tabela A3 Resultados experimentais da aplicação de H₂O₂/UV nos efluentes do RAHLF (médias de 4 repetições).

H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Energia aplicada (kWh m ⁻³)	DQO (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	DBO ₅ (mg L ⁻¹)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	DBO ₅ /DQO	Lignina (mg L ⁻¹)	AOX (mg L ⁻¹)	Cloretos (mg L ⁻¹)
Efluente	0,0	479	127	67	3,9	0,14	31,9	9,0	495
50	3,8	455	142	62	3,7	0,14	30,7	6,9	458
	7,5	450	139	68	3,5	0,16	29,0	6,0	469
	11,3	448	141	68	3,3	0,16	32,2	5,4	457
	15,0	435	138	76	3,3	0,18	29,4	4,9	493

Tabela A3 (Continuação) Resultados experimentais da aplicação de H₂O₂/UV nos efluentes do RAHLF (médias de 4 repetições).

H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Energia aplicada (kWh m ⁻³)	DQO (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	DBO ₅ (mg L ⁻¹)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	DBO ₅ /DQO	Lignina (mg L ⁻¹)	AOX (mg L ⁻¹)	Cloretos (mg L ⁻¹)
100	0,0	455	128	38	3,9	0,08	33,6	11,0	496
	3,8	426	142	61	3,5	0,14	32,8	6,9	499
	7,5	426	139	68	3,3	0,17	27,1	5,0	498
	11,3	428	139	67	3,2	0,16	28,9	4,4	492
250	15,0	437	137	62	3,2	0,14	30,1	3,3	458
	0,0	476	131	34	3,8	0,07	32,2	9,7	488
	3,8	455	143	70	3,3	0,16	28,2	6,5	496
	7,5	443	137	67	3,1	0,15	26,0	5,2	478
500	11,3	442	137	61	2,9	0,14	24,5	4,7	502
	15,0	423	135	63	2,7	0,15	23,0	4,5	483
	0,0	454	126	38	3,8	0,08	30,0	9,2	456
	3,8	418	138	60	3,5	0,14	27,8	6,9	423
Efluente	7,5	422	134	75	3,1	0,18	24,8	5,5	414
	11,3	424	132	73	2,8	0,17	22,7	4,6	433
	15,0	442	130	79	2,5	0,17	21,2	4,3	424
	0,0	442	130	79	2,5	0,17	21,2	4,3	424

Tabela A4 Resultados experimentais do decaimento do peróxido de hidrogênio sob efeito da radiação ultravioleta nos efluentes do RAHLF.

H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Tempo UV (hh:mm)	H ₂ O ₂ Residual (mg L ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	Lignina (mg L ⁻¹)	Cloretos (mg L ⁻¹)
50	0:00	0,0	455	125	3,8	33,9	
	0:15	20,9	414	155	3,8	27,6	
	0:30	20,3	447	144	3,7	25,6	
	0:45	12,6	435	146	3,1	28,1	
	1:00	12,3	440	142	3,3	27,2	
	1:15	10,9	440	140	3,1	28,2	
	1:30	10,0	449	140	3,1	28,2	
	2:00	4,6	393	139	3,1	29,5	
	3:00	1,4	449	136	3,1	32,5	
	4:00	0,6	435	137	3,1		
	4:30	0,4	410	137	3,1	32,1	

Tabela A4 (Continuação) Resultados experimentais do decaimento do peróxido de hidrogênio sob efeito da radiação ultravioleta nos efluentes do RAHLF.

H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Tempo UV (hh:mm)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) Residual	DQO (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	Lignina (mg L ⁻¹)	Cloretos (mg L ⁻¹)
Efluente	0:00	100,0	480	132	3,7	38,3	600
	0:15	46,3	400	159	3,6	32,3	675
	0:30	48,9	440	153	3,4	20,9	605
	0:45	40,9	438	152	3,3	28,0	620
	1:00	38,9	461	151	3,2	34,1	605
	1:30	23,8	439	151	3,1	31,7	650
	2:00	19,5	423	150	3,3	35,5	585
	3:00	14,4	427	155	3,1	29,3	625
	4:00	9,8	390	145	4,2	29,6	560
	5:00	6,2	475	139	3,0	30,5	625
	6:00	3,9	438	143	2,9	31,0	600
	Efluente	0:00	250,0	514	139	3,7	37,2
250	0:15	152,7	497	160	3,5	24,5	595
	0:30	147,3	450	146	3,3	21,4	540
	0:45	133,4	457	146	3,1	25,8	595
	1:00	127,0	450	146	3,0	27,6	565
	2:00	99,5	449	140	2,9	28,3	575
	3:00	82,0	397	136	2,8	27,0	545
	5:00	53,7	410	133	2,5	24,9	560
	7:00	25,2	382	128	2,2	22,6	560
	9:00	18,8	414	125	2,1	21,8	540
	12:00	9,6	368	120	1,9	18,4	450

Tabela A4 (Continuação) Resultados experimentais do decaimento do peróxido de hidrogênio sob efeito da radiação ultravioleta nos efluentes do RAHLF.

H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Tempo UV (hh:mm)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) Residual	DQO (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	Lignina (mg L ⁻¹)	Cloretos (mg L ⁻¹)
500	Efluente	500,0	444	133	4,0	32,0	460
	0:15	410,6	410	154	4,4	27,1	450
	0:30	369,0	418	145	3,8	24,9	475
	0:45	343,2	382	144	3,6	26,6	520
	1:00	307,2	408	141	3,0	26,7	455
	4:00	189,7	354	122	2,0	13,9	465
	6:00	124,1	308	101	1,6	10,4	475
	10:00	49,5	241	89	1,2	6,4	455
	13:00	13,8	254	76	0,8	5,0	445
	15:00	5,1	228	75	0,8	4,4	375
	17:00	0,7	182	71	0,7	4,2	410

APÊNDICE 2 – POA (Fase 2)

Tabela A5 Resultados experimentais da aplicação de H₂O₂/UV nos efluentes do RAHLF.

H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Tempo UV (min.)	DQO (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	DBO ₅ (mg L ⁻¹)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	DBO ₅ /DQO	Lignina (mg L ⁻¹)	AOX (mg L ⁻¹)	Cloretos (mg L ⁻¹)
Efluente	0	1111	436	256	5,8	0,23	48,9	18,8	695
	15	1109	452	280	5,5	0,25	48,1	11,6	730
	30	1101	432	273	5,2	0,25	50,5	13,4	955
	45	1100	426	277	5,1	0,25	43,6	10,7	950
Efluente	60	1100	428	272	5,2	0,25	40,3	9,8	935
	0	1111	436	256	5,8	0,23	48,9	18,8	695
	15	1105	435	307	5,2	0,28	46,3	11,3	990
	30	1100	427	300	4,9	0,27	53,5	10,5	945
500	45	1100	422	292	4,9	0,26	42,3	11,0	955
	60	1101	426	314	4,7	0,28	43,8	9,4	850

Tabela A6 Resultados experimentais do decaimento do peróxido de hidrogênio sob da radiação ultravioleta nos efluentes do RAHLF.

H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Tempo UV (hh:mm)	H ₂ O ₂ Residual (mg L ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	Lignina (mg L ⁻¹)	Cloretos (mg L ⁻¹)
Efluente	0:00	50,0	1284	694	10,4	45,5	1250
	0:15	2,1	1158	644	9,5	48,6	1130
	0:30	0,4	1284	680	9,5	41,7	1130
Efluente	0:00	100,0	1179	653	10,7	41,7	1160
	0:15	42,1	1147	569	10,4	55,9	1100
	0:30	28,4	1078	563	10,4	44,4	1200
100	0:45	26,4	1131	431	10,1	42,2	1150
	1:00	14,5	1121	510	9,8	42,9	1140
	1:30	5,9	1057	596	9,7	44,5	1080
	2:00	3,0	1084	583	9,5	41,9	1090
	3:00	1,3	1089	526	9,4	40,1	1050

Tabela A6 (Continuação) Resultados experimentais do decaimento do peróxido de hidrogênio sob da radiação ultravioleta nos efluentes do RAHLF.

H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Tempo UV (hh:mm)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) Residual	DQO (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	Lignina (mg L ⁻¹)	Cloretos (mg L ⁻¹)
250	Efluente	250,0	1226	639	11,1	42,5	1240
	0:15	160,9	1226	586	10,6	44,0	985
	0:30	132,1	1121	595	10,3	46,8	1100
	0:45	111,0	1115	602	10,0	43,1	955
	1:00	89,4	1131	586	9,9	44,0	990
	2:00	61,1	1089	570	9,2	43,7	965
	3:00	41,8	1089	425	8,6	36,2	800
	5:00	18,8	1078	408	8,0	40,6	855
	7:00	9,6	1026	409	7,9	40,0	825
	9:00	4,2	1036	391	7,6	45,2	780
500	Efluente	500,0	1295	614	11,1	58,8	1210
	0:15	303,9	1290	701	11,0	53,4	1155
	0:30	237,0	1128	648	10,5	36,0	1060
	0:45	227,8	1204	713	9,9	52,0	1100
	1:00	213,4	1198	588	9,8	36,4	1210
	3:30	111,5	1133	631	8,8	38,3	945
	6:00	74,7	1136	623	7,8	44,9	855
	10:00	48,0	1163	640	7,6	39,6	840
	13:00	21,7	1066	654	6,5	43,2	890
	15:00	16,5	1073	613	6,2	52,1	825
17:00	13,4	1052	665	6,0		700	

Tabela A7 Resultados experimentais dos reatores aeróbios alimentados com efluentes do RAHLF submetidos e não submetidos ao H₂O₂/UV (médias de 2 repetições).

Reator	Tempo aeração (horas)	COD (mg L ⁻¹)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	Lignina (mg L ⁻¹)	AOX (mg L ⁻¹)
1 Efluente = RAHLF	0	408	12,1	41,8	12,6
	6	293	11,0	30,8	11,1
	14	254	9,9	25,6	9,6
	22	247	9,5	19,9	
	30	227	9,1	15,9	10,3
	38	217	9,0	17,1	
	44	210	8,8	16,2	
	52	207	8,9	15,5	
	60	199	8,6	16,2	8,7
	68	200	8,6	14,4	
2 Efluente = RAHLF + 500 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ / 60 minutos UV (sem neutralização do residual H ₂ O ₂)	76	198	8,7	14,2	
	0	400	8,8	40,7	11,0
	6	350	9,0	28,6	9,0
	14	308	8,9	25,5	7,3
	22	274	9,0	18,8	
	30	255	8,9	16,9	6,9
	38	232	8,8	18,0	
	44	236	8,6	15,6	
	52	221	8,3	13,4	
	60	221	8,2	14,4	6,5
68	230	8,4	14,7		
76	209	8,4	14,0		

Tabela A7 (Continuação) Resultados experimentais dos reatores aeróbios alimentados com efluentes do RAHLF submetidos e não submetidos ao H_2O_2/UV (médias de 2 repetições).

Reator	Tempo aeração (horas)	COD ($mg L^{-1}$)	UV ₂₅₄ (cm^{-1})	Lignina ($mg L^{-1}$)	AOX ($mg L^{-1}$)
3 Efluente = RAHLF + 500 $mg H_2O_2 L^{-1}$ / 60 minutos UV (com neutralização do residual H_2O_2)	0	400	9,4	39,0	10,7
	6	263	8,7	26,0	9,5
	14	211	8,4	18,8	7,8
	22	229	8,1	14,0	
	30	214	7,9	13,1	7,1
	38	199	7,8	14,0	
	44	198	7,8	12,2	
	52	196	7,7	15,6	
	60	188	7,6	14,2	5,5
	68	183	7,9	12,2	
	76	188	7,9	12,3	
	0	397	11,3	44,8	11,5
4 Efluente = RAHLF + 60 minutos UV	6	266	10,5	34,0	10,3
	14	241	9,9	29,4	8,5
	22	236	9,6	21,5	
	30	216	8,9	18,9	7,6
	38	210	8,7	19,6	
	44	204	8,6	15,8	
	52	197	8,3	16,5	
	60	192	8,3	16,2	6,7
	68	185	8,3	15,6	
	76	185	8,4	15,7	

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)