

USO DE OZÔNIO PARA MELHORIA DO TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE CELULOSE

Anderson de Assis Moraes⁽¹⁾

Biólogo, Mestrando em Saneamento Ambiental, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa.

Ann Honor Munteer

D.S. Microbiologia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Professor Adjunto, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa.

Daniella Sette Abrantes Silveira

Graduando Engenharia Ambiental, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa.

Adair José Regazzi

DS Estatística e Experimentação Agrônômica ESALQ/USP, Professor Titular, Departamento de Informática, Universidade Federal de Viçosa.

Felipe Dutra Brandão

Graduando Engenharia Ambiental, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa.

Jaqueline Almeida de Oliveira

Graduando Engenharia Ambiental, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa.



(1) Rua Maestro João Salgado Amorim, 161, Apto 301, Lourdes, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.
Telefone: +55 31 88191937 e-mail: andersondeassis@bol.com.br

RESUMO

O trabalho investiga o uso da ozonização visando a remoção de compostos recalcitrantes e a melhoria da biotratabilidade de efluente alcalino de branqueamento ECF de celulose kraft de eucalipto. Esses efluentes apresentam baixa biodegradabilidade e a ozonização leva a uma melhora da biodegradabilidade, principalmente devido a um aumento da DBO₅ e ligeira redução da DQO. Os testes foram realizados em duas amostras (Efluente A e Efluente B). No Efluente A avaliou-se a influência dos parâmetros pH (10,9 e 7) e temperatura (35 e 70°C) e no Efluente B avaliou-se a influência do peróxido de hidrogênio (doses de 0,7; 2; 4 e 10mM) na ozonização (doses de 2; 5; 10 e 20mM de ozônio). Os dados foram submetidos à análise estatística através de regressão linear múltipla. No Efluente A foi observada uma remoção de DQO de até 20% com uma combinação de 20mM de O₃, pH 10,9 e temperatura de 70°C. A remoção de DQO, COT, cor, e carboidratos aumentou à medida que aumentou-se a dose de ozônio. Houve um aumento na biodegradabilidade (DBO₅/DQO) de 92% com uma dose de ozônio de 10mM, em pH 10,9 e temperatura de 70°C. A toxicidade aguda caiu com o aumento da dose de O₃. Para o Efluente B houve uma remoção de DQO de até 21% na combinação de 20mM de O₃ e 4mM de H₂O₂. O aumento da dose de ozônio apresentou uma maior influência na remoção de DQO, COT e cor que o aumento da dose de H₂O₂, onde para uma mesma dose de ozônio observou-se uma pequena influência do H₂O₂. Houve um aumento de biodegradabilidade de até 63% com uma dose de ozônio de 10mM e de H₂O₂ de 4mM. A toxicidade aguda aumentou ligeiramente com o aumento da dose de O₃ para as doses de 2 e 4mM de H₂O₂, mas depois caiu, sendo eliminado o efeito tóxico a 20mM de O₃, independente da dose de H₂O₂. Foi observada uma ligeira remoção de COT, com um valor máximo de 7% em doses de 4mM de H₂O₂ e 20mM de O₃. A pequena perda de COT indica que apesar da matéria orgânica estar sendo oxidada, indicado pelo aumento do estado de oxidação e pela remoção da DQO, ela não foi mineralizada, pois a mineralização deve ser conseguida no tratamento biológico e não no tratamento químico, devido aos custos mais baixos do tratamento biológico.

Palavras Chaves: biodegradabilidade, processos oxidativos, ozônio, peróxido de hidrogênio, compostos recalcitrantes.

INTRODUÇÃO

A iminente cobrança pelo uso e disposição das águas no Brasil, mesmo por usuários que possuam seu próprio sistema de captação, tratamento e disposição da água servida, poderá significar aumento considerável nos custos de fabricação de produtos que façam uso intensivo desse insumo. Este é o caso da indústria de celulose e papel, cujo objetivo mais recente é a remoção efetiva de compostos orgânicos recalcitrantes dos efluentes. A produção de celulose branqueada envolve o uso de dióxido de cloro, que pode gerar subprodutos tóxicos e de difícil biodegradação, que são lançados no ambiente. Os processos mais usados atualmente para se tratar esses efluentes são os processos biológicos, como lodos ativados e lagoas aeradas, que são eficientes na remoção de matéria orgânica biodegradável, principalmente de baixa massa molecular, mas não levam a uma completa degradação da matéria orgânica recalcitrante de alta massa molecular [13;18], sendo essa a principal limitação do uso do tratamento biológico para efluentes de celulose.

Entre as tecnologias desenvolvidas nos últimos anos para aumentar a eficiência do tratamento de efluentes, os processos oxidativos avançados se mostram promissores. Eles se baseiam na formação *in situ* de radicais $\cdot\text{OH}$, que são muito reativos e não seletivos [8], capazes de oxidar compostos orgânicos tóxicos e/ou recalcitrantes encontrados em efluentes de celulose, como lignina e clorofenóis, aumentando com isso a sua biodegradabilidade [19].

Como alternativa para aumentar a biotratabilidade dos efluentes foi realizada a oxidação química com ozônio. A ozonização envolve dois mecanismos de reação. O ataque direto do ozônio e o ataque através dos radicais $\cdot\text{OH}$ formados na decomposição do ozônio. A formação de radicais $\cdot\text{OH}$ é favorecida em $\text{pH} > 10$ ou na presença de peróxido de hidrogênio [9].

Como os custos da oxidação química são mais elevados que os do tratamento biológico, é fundamental que se realizem estudos de sua otimização. No caso específico de águas residuárias, a oxidação química pode ser utilizada como tratamento único ou como pré-tratamento, aumentando a biodegradabilidade ou reduzindo a toxicidade de certos afluentes, sendo estes então encaminhados para outro tratamento, como o biológico, por exemplo.

Os objetivos desse trabalho foram estudar a influência da temperatura e do pH na eficiência da ozonização e o impacto do pré-tratamento com ozônio (O_3) + peróxido de hidrogênio ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) na biotratabilidade de efluentes de uma fábrica de celulose kraft branqueada, visando maximizar a biodegradabilidade, a remoção da matéria orgânica recalcitrante e a redução da toxicidade.

MATERIAL E MÉTODOS

Efluentes

Foram coletadas duas amostras, em diferentes datas, do efluente alcalino do branqueamento de uma indústria brasileira cuja produção anual é de cerca de um milhão de toneladas de celulose kraft branqueada de eucalipto. A seqüência de branqueamento utilizada é $\text{D}_0(\text{EOP})\text{D}_1\text{P}$. Os efluentes foram caracterizados (Quadro 1) e armazenados a 4°C até serem utilizados. Antes de serem utilizadas as amostras foram filtradas em papel de filtração qualitativo. Os parâmetros analisados nos dois efluentes, antes e após os tratamentos com O_3 e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ foram pH, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5), carbono orgânico total (COT) e lignina (fenol) de acordo com o *Standard Methods* [1], análise de cor de acordo com o Canadian Pulp and Paper Association [6] e carboidratos pelo método da antrona modificado [10]. O teste de toxicidade aguda utilizou o microcrustáceo marinho *Artemia salina* [5]. Carbono orgânico total foi quantificado pelo analisador Shimadzu TOC 5000 (Tóquio, Japão). O pH foi medido em equipamento marca Digimed modelo DM 21 (Brasil).

Ozonização

O ozônio foi produzido a partir de oxigênio puro em um reator de laboratório (Sumitomo Precision Products, Modelo SG01A, Japão). O fluxo do ozônio foi ajustado entre 10 e 12 mg/min, e as doses utilizadas foram de 2; 5; 10 e 20mM. A ozonização foi realizada em um reator de vidro vertical com um litro de capacidade imerso em um banho de água a 35°C ou 70°C e acoplado a um segundo

reator contendo iodeto de potássio na proporção de 100 mL de KI 1N, 500 mL de H₂SO₄ 4N e 2500 mL de água destilada para quantificação do ozônio residual através de titulação com tiosulfato de sódio.

Quadro 1 – Caracterização físico-química dos efluentes industriais alcalinos de branqueamento de polpa kraft de eucalipto.

Parâmetro	Efluente A	Efluente B
pH inicial	10,9	10,7
DQO, mgO ₂ .L ⁻¹	712	1918
DBO ₅ , mgO ₂ .L ⁻¹	155	529
DBO ₅ /DQO	0,22	0,28
Lignina, mg fenol.L ⁻¹	5,54	12,9
Carboidratos, mg glicose.L ⁻¹	64,1	114,5
Carbono Orgânico Total, mg C.L ⁻¹	371	1029
Cor, mg Pt.L ⁻¹	159	574

A ozonização foi realizada apenas no Efluente Alcalino, que geralmente contém mais compostos clorados de alta massa molecular que o efluente do estágio ácido [3]. Em pH elevado, há a formação dos radicais hidroxila (·OH), que reagem muito mais rapidamente e não seletivamente com os compostos orgânicos presentes na amostra [8].

O estudo foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, realizado com o Efluente A, avaliou-se a influência de pH (10,9 e 7,0), temperatura (70°C e 35°C) e doses de ozônio (2; 5; 10 e 20mM). Na segunda etapa do estudo, utilizando-se o Efluente B, foi avaliada a influência da dose de H₂O₂ (0,7; 2; 4 e 10mM) na eficiência da ozonização (doses de 2; 5; 10 e 20mM de O₃), sendo que nessa etapa a ozonização foi realizada a 70°C e com o pH original da amostra (10,7), que são as condições observadas na indústria.

Os residuais de peróxido de hidrogênio foram medidos por iodometria após cada tratamento e foram eliminados através da adição do equivalente estequiométrico de sulfito de sódio aos efluentes antes da realização das análises.

Os resultados da ozonização foram interpretados baseados em valores dos parâmetros ambientais e também em relação à biodegradabilidade e estado de oxidação médio (AOS). AOS pode ser usado para se avaliar as doses dos oxidantes, baseado no princípio que a adição de oxidante acima do ponto no qual AOS se estabiliza é desperdício.

Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas através do programa SAS [17] e os gráficos foram gerados pelo programa Office Excel 2003 [11].

Para a análise dos dados onde as variáveis independentes foram temperatura, pH e dose de ozônio (Efluente A), os dados foram submetidos à análise de variância de regressão admitindo-se o modelo estatístico completo da Equação 1:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 P_i + \beta_2 T_i + \beta_3 D_i + \beta_4 D_i^2 + \beta_5 P_i T_i + \beta_6 P_i D_i + \beta_7 T_i D_i + e_i \quad (\text{Equação 1})$$

Para a análise estatística dos dados referentes à influência do peróxido de hidrogênio e das doses de ozônio (Efluente B) foi utilizado o modelo completo da Equação 2:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 H_i + \beta_2 D_i + \beta_3 H_i^2 + \beta_4 D_i^2 + \beta_5 H_i D_i + e_i \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

Y_i = variável de resposta

β_0 a β_7 = parâmetros a serem estimados

P = pH

T = temperatura

D = dose de ozônio aplicada

H = dose de peróxido de hidrogênio aplicada

e_i = erro aleatório suposto normal e independentemente distribuído com média zero e variância σ^2 .

A partir do modelo completo (Equações 1 e 2), escolheu-se aquele que melhor se ajustou aos dados com base nos seguintes critérios estatísticos:

1. Regressão significativa;
2. Significância dos coeficientes de regressão, utilizando-se o teste t;
3. Coeficiente de determinação ajustado;
4. Análise de resíduos.

Adotou-se um nível de significância de até 10% de probabilidade, para reter-se um maior número de variáveis e foram usados símbolos para indicar a significância dos testes aplicados:

* = significativo a 1% de probabilidade;

** = significativo a 5% de probabilidade;

*** = significativo a 10% de probabilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação da influência do pH e da temperatura na ozonização

Para avaliação da influência do pH e da temperatura na ozonização foi utilizado o Efluente A. À medida que se aumentou a concentração de ozônio, aumentou-se a remoção de DQO, COT, cor, e carboidratos. Observou-se uma remoção de até 20% de DQO, 20% de COT, 58% de cor e 22% de carboidratos na concentração de 20mM de O_3 . A DBO_5 aumentou com o aumento da concentração de O_3 até 10mM, e depois, se estabilizou. A remoção de lignina não sofreu influência estatisticamente significativa com o aumento da dose de O_3 , mas atingiu 92% no tratamento realizado a 70°C e pH 10,9.

Temperatura, pH e dose de ozônio apresentaram efeitos significativos na remoção de DQO. A Figura 1a mostra as curvas de regressão ajustadas para DQO, com um $R^2=90,12\%$. A combinação pH 7 e temperatura 35°C foi estatisticamente mais eficiente na remoção de DQO que as demais combinações, sendo a combinação pH 10,9 e 35°C a menos eficiente na remoção desse parâmetro.

COT apresentou uma equação de regressão com um $R^2=97,22\%$, como mostrado na Figura 1b e apresentou uma maior remoção estatisticamente significativa para a combinação pH 7 e temperatura 70°C em doses superiores a 5mM de ozônio.

Cor apresentou um $R^2= 97,55\%$, onde as maiores remoções foram conseguidas na combinação de pH 7 e temperatura de 70°C. Para cor (Figura 1c) observou-se efeito significativo da temperatura, pH, dose de ozônio.

Temperatura não influenciou significativamente na remoção de carboidratos, onde se observou uma maior remoção em pH 10,9 que em pH 7 (Figura 1d), com um $R^2=85,17\%$. A remoção foi proporcional à dose de ozônio aplicada.

Dentre todos os parâmetros mostrados na Figura 1, apenas para lignina (Figura 1e) a remoção não aumentou com o aumento da dose de ozônio, sendo que nesse parâmetro os únicos fatores estatisticamente significativos foram pH e temperatura, com a remoção aumentando com o aumento da temperatura e sendo estatisticamente mais eficiente em pH 10,9 que em pH 7. Para DQO, COT e cor observou-se que houve interação estatisticamente significativa da temperatura, pH e dose de O_3 .

Houve um aumento de até 67% na DBO₅ nas doses de 10mM e 20mM de O₃, com pH 10,9 e temperatura de 35°C, mostrado na Figura 1f. Apenas dose de O₃ apresentou efeito estatisticamente significativo nesse parâmetro e a equação de regressão apresentou um R² = 73,95%.

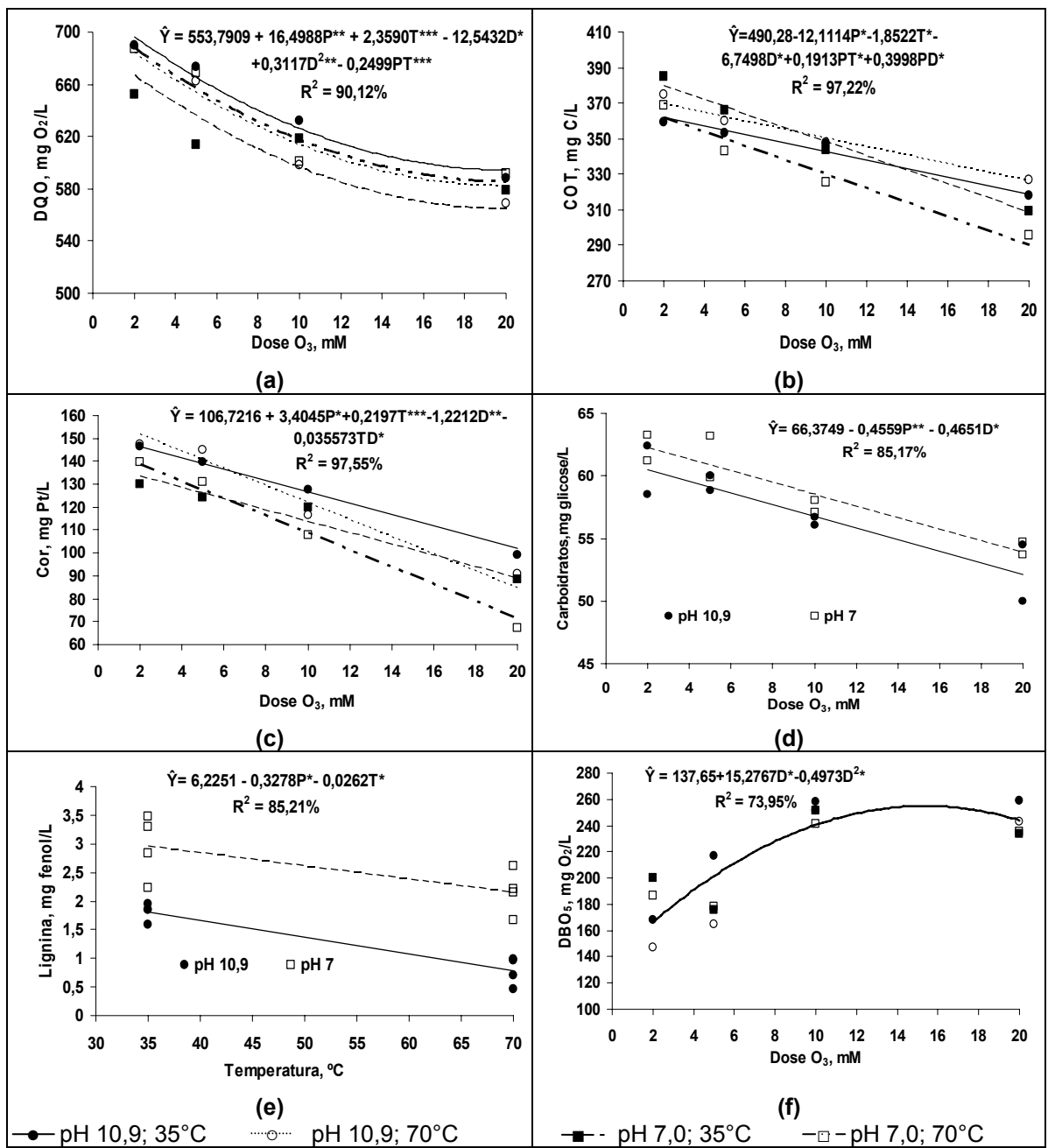


Figura 1 - Curvas de regressão ajustadas para alguns dos parâmetros analisados. As linhas de tendência foram construídas de acordo com a equação de regressão apresentada em cada parâmetro. Os pontos representam os valores observados.

Efeito da dose de peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

A capacidade do ozônio de oxidar vários poluentes orgânicos é aumentada na presença de peróxido de hidrogênio devido à geração de radicais ·OH, altamente reativos. Essa combinação é benéfica para o tratamento de compostos que apresenta baixa reatividade ao ataque direto pelo ozônio. A ação combinada do ozônio molecular e dos radicais gerados resulta em um aumento significativo nas taxas de remoção de poluentes [9]. Porém o H₂O₂ em altas doses atua como um inibidor reagindo com os radicais ·OH formados [2]. Os testes foram realizados à temperatura constante de 70°C e em pH 10,7.

Houve uma remoção de DQO de até 21% na combinação de 20mM de O₃ 4mM de H₂O₂. O aumento da dose de ozônio apresentou uma maior influência na remoção de DQO, COT e cor que o aumento da dose de H₂O₂, onde para uma mesma dose de ozônio observou-se uma pequena influência do H₂O₂ (Figura 2). A remoção de DQO foi estatisticamente maior com uma dose de 4mM de H₂O₂ (Figura 2a) e a equação de regressão apresentou um R²=90,77%.

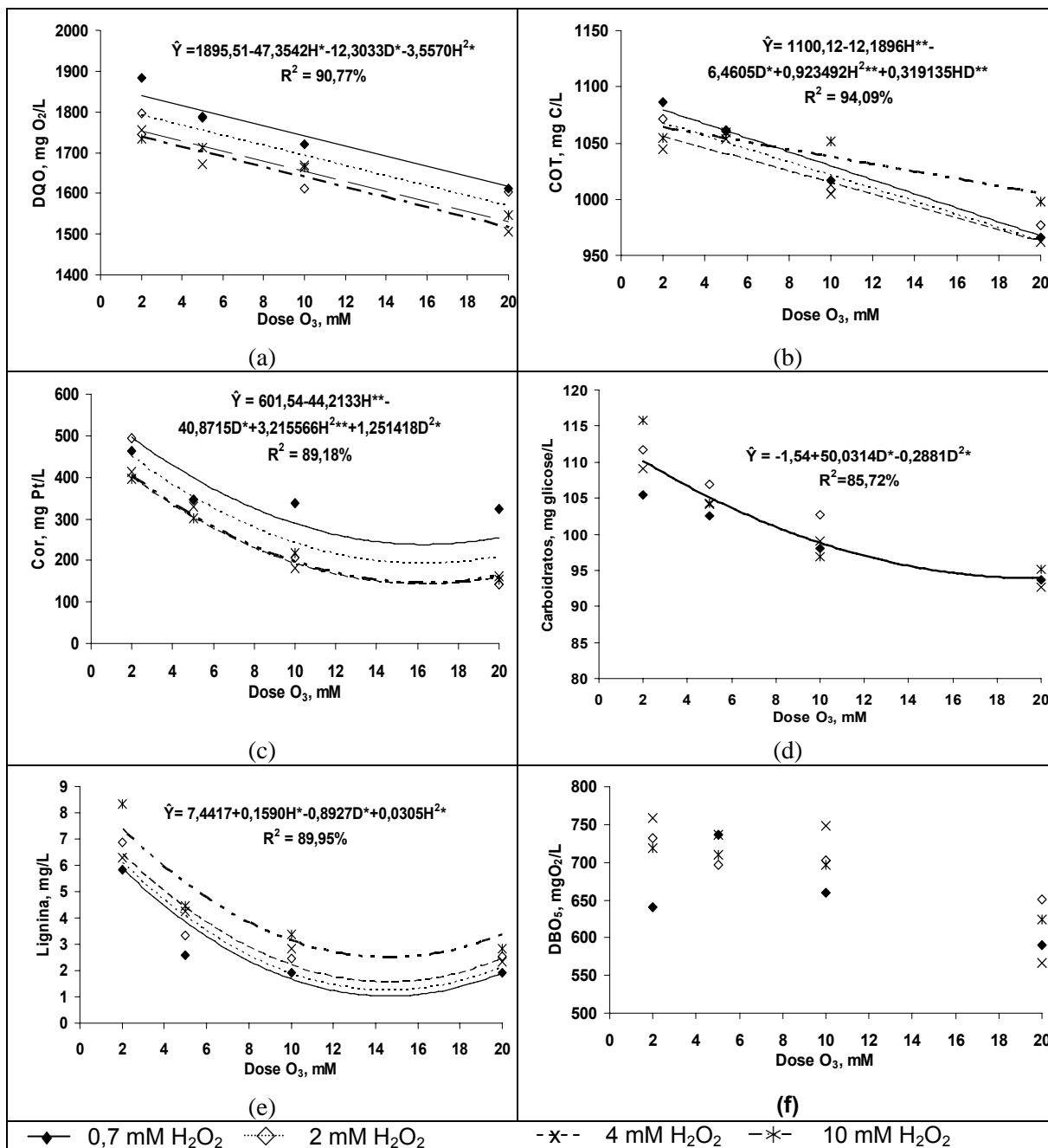


Figura 2 - Curvas de regressão ajustadas para alguns dos parâmetros analisados. As linhas de tendência foram construídas de acordo com a equação de regressão apresentada em cada parâmetro. Os pontos representam os valores observados.

Foi observada uma ligeira remoção de COT, com um valor máximo de 7% em doses de 4mM de H₂O₂ e 20mM de O₃. A pequena perda de COT indica que apesar da matéria orgânica estar sendo oxidada, indicado pelo aumento do estado de oxidação (Figura 5) e pela remoção da DQO (Figura 2a), ela não foi mineralizada. Essa observação é importante porque a mineralização deve ser conseguida no tratamento biológico e não no tratamento químico, devido aos custos mais baixos do

tratamento biológico [7]. A Figura 2b mostra que para COT houve interação das doses de H₂O₂ e O₃, onde na dose de 10mM de H₂O₂ houve uma menor remoção com o aumento da dose de ozônio, ao contrário das demais doses de H₂O₂. Também para COT foi observado uma remoção estatisticamente maior na dose de 4mM em relação às outras doses de H₂O₂ e a equação da regressão apresentou um R²=94,09%.

Cor diminuiu continuamente com o aumento da dose de ozônio (Figura 2c), onde em doses de O₃ de 20mM as remoções foram maiores que 70% quando a dose de H₂O₂ foi 2mM ou maior. As doses de 4 e 10mM de H₂O₂ apresentaram uma remoção estatisticamente superior que as doses de 0,7 e 2mM. A equação de regressão de cor apresentou um R²=89,18%.

Carboidratos apresentaram influência apenas da dose de O₃, portanto a remoção não diferiu estatisticamente nas diferentes doses de H₂O₂ aplicadas. A equação de regressão apresentou um R²=85,72%.

Lignina apresentou remoção de até 85% para uma dose de 10mM de O₃ e 0,7mM de H₂O₂ (Figura 2e). Nesse caso a dose de 0,7mM de H₂O₂ apresentou uma remoção estatisticamente superior às demais doses, sendo a dose de 10mM de H₂O₂ a que apresentou menor eficiência de remoção. A equação de regressão para lignina apresentou um R²=89,95%.

Nenhuma regressão estatisticamente significativa foi obtida para DBO₅ e os dados são apresentados na Figura 2f. O maior aumento da DBO₅ foi observada para a dose de 4mM de H₂O₂ e 2mM de O₃, com um aumento de 43% na DBO₅. Esse aumento é bom caso se use a ozonização como pré-tratamento ao tratamento biológico, pois a DBO₅ é facilmente removida através desse tratamento.

Observou-se que à medida que se aumentou a concentração de O₃ aumentou-se a remoção de DQO, lignina, cor, COT e carboidratos. Foi observada uma remoção de até 85% de lignina, 19% de carboidratos, 7% de COT e 75% de cor com concentração de 20mM de O₃. A remoção de DQO, COT, e cor foi estatisticamente superior na dose de 4mM de peróxido de hidrogênio e proporcional à dose de ozônio aplicada. Lignina apresentou uma remoção estatisticamente maior na dose de 0,7mM de H₂O₂ e carboidratos não sofreram influência estatisticamente significativa de H₂O₂, aumentando a remoção com o aumento da dose de O₃.

Efeito dos tratamentos sobre biodegradabilidade, toxicidade e estado de oxidação

A biodegradabilidade dos efluentes foi estimada pela relação DBO₅/DQO, com valores iniciais baixos (<0,3). Os dados apresentados na Figura 3 foram calculados através da Equação 3:

$$\text{Biodegradabilidade final / inicial} = \frac{(\text{DBO}_5/\text{DQO}) \text{ final}}{(\text{DBO}_5/\text{DQO}) \text{ inicial}} \quad \text{Equação 3}$$

A Figura 3a mostra os resultados dos tratamentos realizados com o Efluente A, onde a biodegradabilidade aumentou até 92% com uma dose de ozônio de 10mM, em pH 10,9 e temperatura de 70°C. Para esse efluente observou-se um aumento da biodegradabilidade até a dose de 10mM de ozônio, sendo que para a dose de 20mM o aumento foi pequeno ou inexistente. O aumento da biodegradabilidade é devido à transformação de compostos de alta massa molecular em compostos de baixa massa molecular [3; 13; 14] e também por um aumento na biodegradabilidade dos compostos de alta massa molecular [4].

Nos tratamentos realizados com o Efluente B, observou-se um aumento da biodegradabilidade de 23% até 63%. Acima de 10mM de ozônio houve um decréscimo da biodegradabilidade. Apenas o tratamento com 0,7mM de H₂O₂ apresentou uma maior biodegradabilidade na dose de 5mM de ozônio, sendo que para doses acima dessa houve um decréscimo com o aumento da dose de ozônio. Foi observado um aumento na biodegradabilidade de até 63% com uma dose de ozônio de 10mM e de H₂O₂ de 4mM (Figura 3b). Na dose 10mM de H₂O₂ a biodegradabilidade foi pouco influenciada, mesmo com o aumento da dose de ozônio. Isso pode estar relacionado ao consumo dos compostos biodegradáveis formados pelo ozônio. Em outro trabalho foi observado um aumento da biodegradabilidade de 2,7 vezes para uma dose de ozônio de 10mM [19].

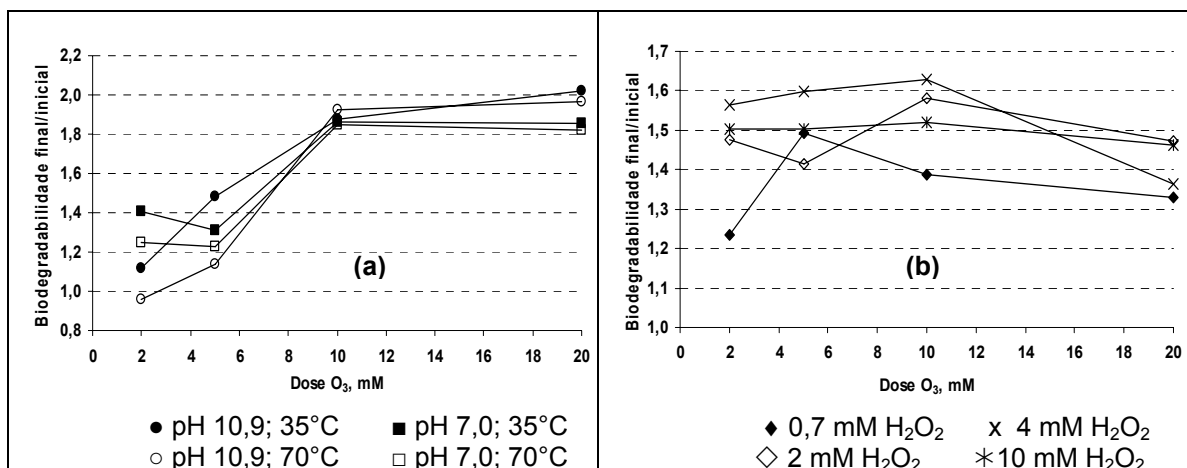


Figura 3 – Aumento de biodegradabilidade após a oxidação química. (a) Efeito das condições do tratamento do Efluente A com O₃ (dose, pH e temperatura). (b) Efeito das doses de O₃ e H₂O₂ no tratamento (pH 10,7 e 70°C) do Efluente B.

No Efluente A, a toxicidade aguda diminuiu com o aumento da dose de O₃ (Figura 4a), sendo que a taxa de mortalidade da *Artemia salina* caiu mais rapidamente para o efluente tratado a pH 7 do que a pH 10,9. De fato, para os tratamentos a pH 10,9, a taxa de mortalidade aumentou na dose de 2 mM de O₃, mas depois caiu, sendo eliminado o efeito tóxico aguda a 20mM de O₃. A temperatura da oxidação química não mostrou influência sobre a toxicidade aguda.

No Efluente B a taxa de mortalidade da *Artemia salina* aumentou, ligeiramente, com o aumento da dose de O₃ para as doses de 2 e 4mM de H₂O₂, mas depois caiu, sendo eliminado o efeito tóxico aguda a 20mM de O₃, independente da dose de H₂O₂ (Figura 4b).

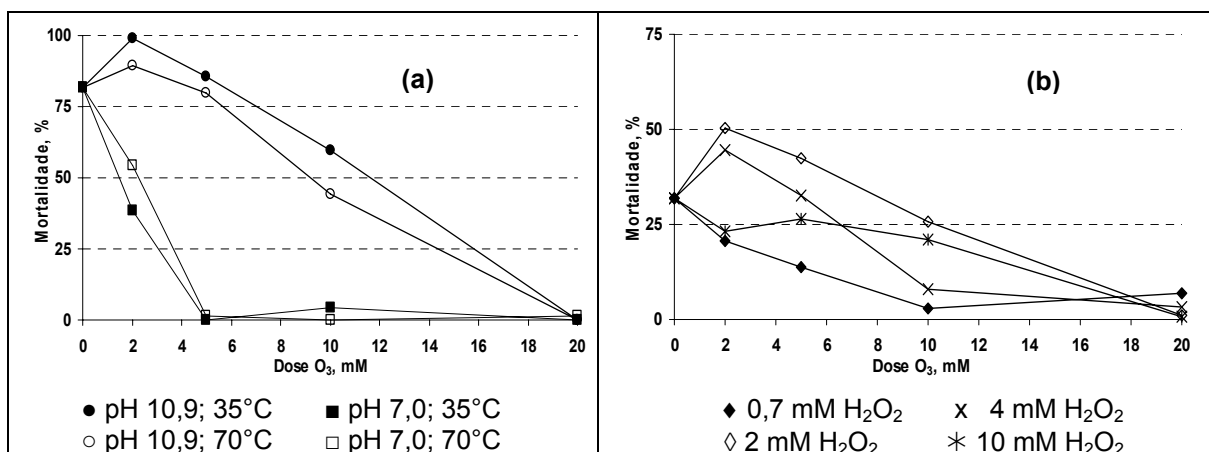


Figura 4 – Redução de toxicidade aguda (taxa de mortalidade de *Artemia salina*) após a oxidação química. (a) Efeito das condições do tratamento do Efluente A com O₃ (dose, pH e temperatura). (b) Efeito das doses de O₃ e H₂O₂ no tratamento (pH 10,7 e 70°C) do Efluente B.

O estado de oxidação médio (AOS) pode ser usado para se avaliar as doses dos oxidantes, baseado no princípio que a adição de oxidante acima do ponto no qual AOS se estabiliza é desperdício (Figura 5). Ele é calculado baseado na equação 4.

$$\text{AOS} = 4 \cdot (\text{COT} - \text{DQO}) / \text{COT}$$

Equação 4 [16]

No Efluente A a combinação pH 7 e temperatura 35°C foi a que mostrou um maior aumento do estado de oxidação, sendo que a dose de 5mM de O₃ foi a que apresentou o maior aumento. Já

para o Efluente B, a combinação 4mM H₂O₂ e 5mM O₃ foi a que apresentou a melhor relação oxidante gasto x aumento do estado de oxidação.

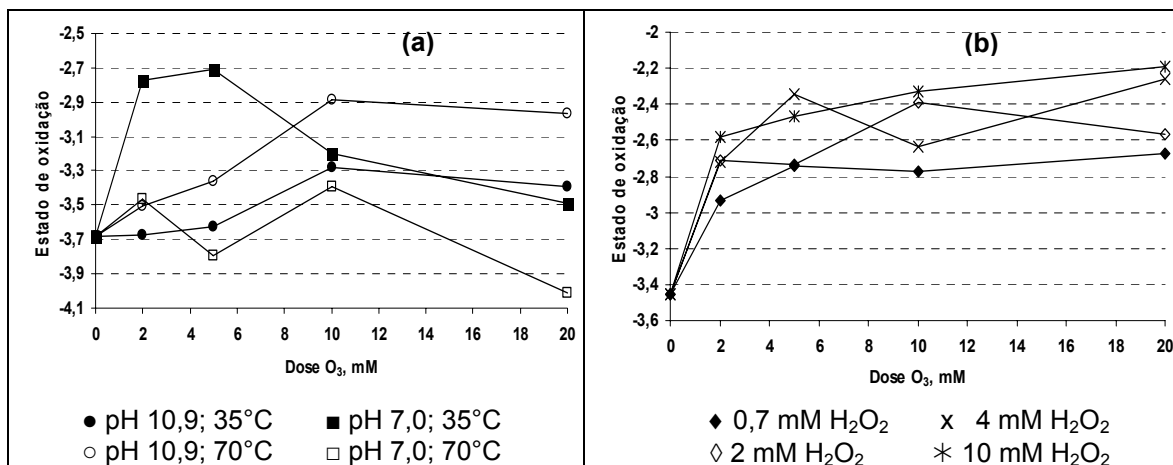


Figura 5 – Estado de oxidação (a) Efeito das condições do tratamento do Efluente A com O₃ (dose, pH e temperatura). (b) Efeito das doses de O₃ e H₂O₂ no tratamento (pH 10,7 e 70°C) do Efluente B.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os testes realizados com o Efluente A mostraram que em pH 7 as remoções de DQO, COT e cor foram estatisticamente superiores ao pH 10,9. Já para lignina e carboidratos, o pH 10,9 apresentou remoção superior. Em todos esses parâmetros, exceto para lignina, a remoção foi proporcional à dose de ozônio aplicada. A DBO₅ não sofreu influência estatisticamente significativa de pH e temperatura, sendo influenciada somente pela dose de ozônio aplicada. Já no Efluente B, a remoção de DQO, COT, e cor foi estatisticamente superior na dose de 4mM de peróxido de hidrogênio e proporcional à dose de ozônio aplicada. Lignina apresentou uma remoção estatisticamente maior na dose de 0,7mM de H₂O₂ e carboidratos não sofreram influência estatisticamente significativa de H₂O₂, aumentando a remoção com o aumento da dose de O₃.

O impacto mais positivo da ozonização sobre a biodegradabilidade do Efluente A foi observado no tratamento com 10mM de O₃, independente do pH e da temperatura. No Efluente B a adição de 4mM de H₂O₂ na ozonização apresentou o maior aumento da biodegradabilidade até a dose de 10mM de O₃. Os aumentos de biodegradabilidade foram obtidos, principalmente, pelo aumento significativo da DBO₅ dos efluentes, sem haver uma grande redução da DQO e do COT. O aumento da dose de O₃ resultou em redução da toxicidade aguda dos efluentes, sendo que na dose de 20mM de O₃ a toxicidade aguda foi muito baixa ou nula para ambos os efluentes. No Efluente A a combinação pH 7 e temperatura 35°C foi a que mostrou um maior aumento do estado de oxidação, sendo que a dose de 5mM de O₃ foi a que apresentou o maior aumento. Já para o Efluente B, a combinação 4mM H₂O₂ e 5mM O₃ foi a que apresentou a melhor relação oxidante gasto x aumento do estado de oxidação. Apesar das amostras estudadas apresentarem características químicas diferentes, mesmo tendo sido coletadas no mesmo local, a ozonização mostrou ser uma alternativa eficiente para melhoria da biotratabilidade de efluentes da indústria de celulose. A redução de DQO, cor, COT, lignina, carboidratos e toxicidade aliada ao aumento da biodegradabilidade dos efluentes estudados sugere a ozonização como alternativa tecnicamente viável para o pré-tratamento dos efluentes da indústria de celulose, sendo que após tal tratamento esses efluentes podem ser encaminhados para outras formas de tratamento que realizam a remoção da matéria orgânica a menor custo, como o tratamento biológico.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Celulose Nipo-Brasileira pelo fornecimento das amostras, ao CNPQ (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão das bolsas de iniciação científica e

mestrado, ao Laboratório de Tratamento de Água e ao Laboratório de Celulose e Papel pela execução das análises.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed., 1998.
2. BELTRAN, F.J.; OVERJERO, G.; RIVAS, J. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water 4. Ozone combined with hydrogen peroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 891-898, 1996.
3. BIJAN, L.; MOHSENI, M. Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds. *Water Research*. Vol. 39, p. 3763-3772, 2005.
4. BIJAN, L.; MOHSENI, M. Using ozone to reduce recalcitrant compounds and to enhance biodegradability of pulp and paper effluents. *Water Science and Technology*, Vol. 50, Nº 3, p. 173-182, 2004.
5. CHORUS, I.; BARTRAM, J. Toxic cyanobacteria in water: A guide to their public health consequences, monitoring and management. Ed. E & FN Spon, Londres, 1999.
6. CPPA, CANADIAN PULP AND PAPER ASSOCIATION. Colour of Pulp Mill Effluents. Standard H.5P, Proposed Method, 1975.
7. ESPLUGAS, S., MARCO, A., SAUM, G., How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 35 (4), p. 321-327, 1997.
8. GLAZE, W.H.; KANG, J.W.; CHAPIN, D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science & Engineering*, Vol. 9, p. 335-352, 1987.
9. GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8, p. 553-597, 2004.
10. JENKINS, D.; RICHARD, M.G.; DAIGGER, G.T. Manual of the Causes and Control of Activated Sludge Bulking and Foaming, 2nd ed. Lewis Publishers, Boca Raton, 1993.
11. MICROSOFT® OFFICE EXCEL 2003. Copyright© Microsoft Corporation 1985-2003.
12. MONTGOMERY, D.C.; PECK, E.A. Introduction to Linear Regression Analysis. 2 ed., John Wiley & Sons, INC. 527p., 1992.
13. MORAIS, A.A.; MOUNTEER, A.H.; SILVEIRA, D.S.A. Melhoria na eficiência de tratamento pela combinação de ozonização e tratamento biológico de efluentes de celulose kraft de eucalipto. 39º Congresso e Exposição Internacional de Celulose e Papel, São Paulo, 2006.
14. MOUNTEER, A.H.; MOKFIENSKI, J.J. Pré e pós-tratamentos oxidativos para aumentar a remoção biológica de DQO de efluentes industriais. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23. Campo Grande, 2005. CD, 7p.
15. MOUNTEER, A.H.; PEREIRA, R.O.; MORAIS, A.A.; RUAS, D.B.; SILVEIRA, D.S.A.; VIANA, D.B.; MEDEIROS, R.C. Advanced oxidation of bleached eucalypt kraft pulp mill effluent. 8º Simpósio da IWA em efluentes da indústria florestal. Vitória, 2006. CD, 8p.
16. SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today*, 76, p. 310-315, 2002.
17. SAS INSTITUTE INC. SAS/STAT® user's guide, version 6. 4ed., Carry, NC, 943p., 1990.
18. SONNENBERG, L.B.; WIMER, P.; ARD, T.A. Transformations of wastewater during biological treatment. TAPPI International Environmental Conference Proceedings, p. 219-231, 1995.
19. YEBER, M.C.; RODRÍGUEZ, J.; FREER, J.; BAEZA, J.; DURÁN, N. Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater, *Chemosphere*, Vol. 39, n. 10, p. 1679-1688, 1999.