

Leandro Coelho Dalvi

**EFEITO DO RESIDUAL DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E DO ÍON
CLORITO EM UM SISTEMA DE LODOS ATIVADOS DE INDÚSTRIAS DE
CELULOSE “KRAFT” BRANQUEADA**

Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte
das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Ciência
Florestal, para obtenção do título
de “Magister Scientiae”

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2002

Leandro Coelho Dalvi

**EFEITO DO RESIDUAL DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E DO ÍON
CLORITO EM UM SISTEMA DE LODOS ATIVADOS DE INDÚSTRIAS DE
CELULOSE “KRAFT” BRANQUEADA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de “Magister Scientiae”

APROVADA: 04 de abril de 2002.

Prof. Jorge Luiz Colodette
(Conselheiro)

Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Conselheiro)

Prof. Rafael Kopschitz X. Bastos

Prof^a. Ann Munteer

Prof. Cláudio Mudado Silva
(Orientador)

A Deus Onipotente...

Aos meus pais Pedro e Regina, pelo amor, apoio e pelos colos quentes...

À minha amada irmã Juliana, por todo crédito e amor...

Ao meu irmão Márton...

Ao meu irmão Thiago...

AGRADECIMENTO

À toda minha família.

À minha Aline.

À D. Margarida e ao Sr. Francisco, por me acolherem como filho.

A todos os meus amigos, João (Juá), Fausto (Quintão), Pedro (Japa), Marlos (Jaca), Dona Eunice, e à minha Preta e minha querida amiga Elenice, pela paciência e companheirismo durante esses anos.

Ao Professor Cláudio Mudado Silva, pela orientação e confiança.

Ao Professor Jorge Luiz Colodette, pelo empréstimo da planta piloto e pelos conselhos.

Ao Professor Rubens Chaves, por aceitar me aconselhar neste trabalho.

A todos os professores e funcionários do Laboratório de Celulose e Papel pelo apoio e conselhos.

A todos os amigos do LCP: Kátia Maria e Rogério, pela agradável amizade nas disciplinas; Simone, pelas longas e descontraídas conversas; Alfredo, pela experiência e companheirismo na Casa de Hóspedes; Eduarda, pelo carinho, pela Júlia e pelos croissants de chocolate; Gustavo, pelos branqueamentos; Cassiana, pela paciência com os artigos; Luciana (Lobis), por compartilhar o orientador e pelas cinéticas; Cassiano, pela amizade e pelas DBO.

Ao Sandro Morais, gerente do Departamento de Utilidades (DEUTI) da Cenibra, e à Rosilene Leroy, coordenadora do DEUTI-Q, pela valiosa oportunidade de estar presente na melhor indústria do setor de celulose e papel, durante a realização deste trabalho, pela ajuda, pelas discussões, conselhos e almoços no Daniel. Aos amigos do DEUTI, Júlio, Hamilton, Vander e Luis Gustavo, e ao Fábio (Chepone), pelas piadas fracas. À querida Emiliani (Gente!), por toda competência, atenção, amizade, e à Vilma, pelos deliciosos pastéis.

Aos operadores da Estação de Tratamento Biológico de Efluentes da Cenibra, Zatta, Sidney, Márcio, Denir e Marcelo, e aos auxiliares, Álvaro, David, Marcílio, Silvano e Tipa, por todo apoio, e pelas conversas animadas e, especialmente, ao supervisor GG pelas opiniões e amizade.

Aos funcionários do Departamento de Qualidade (DEQUA), principalmente àqueles do Laboratório de Controle e Monitoramento de Meio-Ambiente, Eli, Deílson, Vander, Magno, Karina, Vicente, João Carlos, Antônio, Dos Anjos e Nelson, pelas análises infinitas e por todo o apoio.

BIOGRAFIA

LEANDRO COELHO DALVI, filho de Pedro Dalvi e Regina Celi Coelho Dalvi, nasceu no dia 18 de setembro de 1978, em Cachoeiro de Itapemirim-ES.

Em março de 1996 iniciou o curso de Química, na Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se em janeiro de 2000, como Bacharel e Licenciado em Química.

Desenvolveu trabalhos como estudante de iniciação científica, no período de março de 1997 a julho de 1999, tendo como orientador o Prof. Dr. Antônio Jacinto Demuner.

Em fevereiro de 2000 iniciou o Programa de Mestrado em Ciência Florestal, na Universidade Federal de Viçosa.

Cumpriu todas as exigências para a obtenção do título de “Magister Scientiae”, defendendo tese em abril de 2002.

ÍNDICE

RESUMO.....	VIII
ABSTRACT	IX
1. INTRODUÇÃO	1
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1. Tratamento de efluentes	3
3.1.1. <i>Pré-tratamento</i>	3
3.1.2. <i>Tratamento primário</i>	3
3.1.3. <i>Tratamento secundário biológico</i>	4
3.4. Microbiologia de Lodos Ativados	10
3.4.1. <i>Bactérias</i>	10
3.4.2. <i>Fungos</i>	11
3.4.3. <i>Protozoários</i>	11
3.4.4. <i>Micrometazoários</i>	12
3.5. Oxidantes.....	13
3.5.1. <i>O peróxido de hidrogênio</i>	14
3.5.2. <i>O dióxido de cloro</i>	15
3.5.3. <i>Residual de oxidantes nos efluentes da Cenibra</i>	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1. Materiais	18
4.1.1. <i>Aparelhagem</i>	18
4.1.2. <i>Reagentes e Soluções</i>	19
4.1.3. <i>Planta piloto</i>	19
4.2. Programas de amostragem.....	21
4.3. Métodos	22
4.3.1. <i>Índice Volumétrico do Lodo (IVL)</i>	22
4.3.2. <i>Taxa Específica de Utilização de Oxigênio (TEUO)</i>	22
4.3.4. <i>Fotos do lodo biológico</i>	23
4.3.5. <i>Testes com oxidantes</i>	23
4.3.6. <i>Análises estatísticas</i>	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1. Testes com H ₂ O ₂ em concentrações constantes de 0,05 e 0,025 mmol/L	26
5.2. Testes com ClO ₂ ⁻ em concentrações constantes de 0,018 e 0,009 mmol/L	31
5.3. Teste com gradiente de concentração de H ₂ O ₂	36
5.4. Teste com gradiente de concentração de ClO ₂ ⁻	40
6. CONCLUSÕES.....	45
7. BIBLIOGRAFIA.....	47
ANEXOS.....	51
ANEXO A.....	52
ANEXO B.....	59

SÍMBOLOS

DQO = demanda química de oxigênio

DBO₅ = demanda bioquímica de oxigênio de 5 dias

AOX = halogênios orgânicos adsorvíveis

ECF = “Elemental Chlorine Free”

TCF = “Totally Chlorine Free”

IVL = índice volumétrico do lodo

TEUO = taxa específica de utilização de oxigênio

SST = sólidos suspensos totais

SSV = sólidos suspensos voláteis

Estágios de branqueamento:

C = cloro

D = dióxido de cloro

E = extração alcalina com hidróxido de sódio

O = oxigênio

H = hipoclorito de sódio

P = peróxido de hidrogênio

Eo = extração alcalina na presença de oxigênio

Eop = extração alcalina na presença de oxigênio e peróxido de hidrogênio

RESUMO

DALVI, Leandro Coelho, M.S., Universidade Federal de Viçosa, abril de 2002.

Efeito do residual de peróxido de hidrogênio e do íon clorito em um sistema de lodos ativados de indústrias de celulose “kraft” branqueada. Orientador: Cláudio Mudado Silva. Conselheiros: Jorge Luiz Colodette e Rubens Chaves de Oliveira.

O peróxido de hidrogênio e o dióxido de cloro vêm sendo muito utilizados nas plantas de branqueamento das indústrias de polpa celulósica branqueada, para a deslignificação e alvejamento da polpa. No entanto, durante os momentos de transição de matéria-prima, em seqüências de branqueamento, ou de variações de produção, ocorrem dosagens excessivas destes oxidantes gerando um aumento na concentração de seu residual destes nos efluentes os quais podem ser encontrados em formas primitivas ou na forma de subprodutos provenientes de suas reações com a lignina. Esse residual pode causar sérios danos à microbiota e, conseqüentemente, ao desempenho das estações de tratamento biológico de efluentes, principalmente quando se trata de um sistema de lodos ativados. Neste trabalho, objetivou-se avaliar os efeitos do residual de peróxido de hidrogênio e do íon clorito sobre a eficiência de um sistema de lodos ativados, utilizando-se uma planta piloto. Para isso, foram feitas soluções de H_2O_2 e de $NaClO_2$, que foram adicionadas ao afluente do reator da planta piloto de modo que a concentração de residual destes oxidantes fosse mantida constante e igual a 0,05 mmol/L e a 0,025 mmol/L nos testes com peróxido, e a 0,018 mmol/L e 0,009 mmol/L nos testes com clorito, ou sofresse acréscimos e decréscimos em períodos de duas horas, proporcionando variações de concentração. Todos os testes foram realizados durante um período 24 horas. As concentrações constantes de residual de H_2O_2 e ClO_2^- menores ou iguais a 0,05 e 0,018 mmol/L, respectivamente, mostraram-se deletérias à biomassa, causando mudanças significativas na estrutura do floco, tornando-o disperso e leve. A remoção de DQO solúvel não foi afetada pela presença de ClO_2^- , mas o H_2O_2 proporcionou uma diminuição nessa remoção. As concentrações transientes de H_2O_2 e ClO_2^- no efluente mostraram-se extremamente prejudiciais à biomassa. Os flocos tornaram-se dispersos e leves, a eficiência de remoção de DQO diminuiu, bem como a atividade dos microorganismos. O H_2O_2 mostrou-se mais deletério à biota que o ClO_2^- .

ABSTRACT

DALVI, Leandro Coelho, M.S., Universidade Federal de Viçosa, April of 2002.

Effect of hydrogen peroxide and chlorite ion residual on an activated sludge system of bleached kraft pulp mills. Adviser: Cláudio Mudado Silva. Committee members: Jorge Luiz Colodette and Rubens Chaves de Oliveira.

Hydrogen peroxide and chlorine dioxide has been largely used in bleaching plants of bleached kraft pulp mills, to delignify and to whiten the pulp, giving to it high quality, specially brightness. However, in some transient situations, such changes in the raw material, in the bleaching sequences, or in production, high charges of oxidants are required to maintain pulp's quality and brightness, increasing residual concentration of this oxidants in the influent, that can be in the primitive form or by-products forms from lignin reactions. This residual can be deleterious to microorganisms of a biological treatment, specially an activated sludge system. This work's purpose is the assessment of the effect of hydrogen peroxide and chlorine dioxide residual on the efficiency of an activated sludge system in pilot scale. To do it solutions of hydrogen peroxide and sodium chlorite were made and added to influent of reactor to give residual concentrations of 0.05 mmol/L and 0.025 mmol/L in peroxide tests, and 0.018 mmol/L and 0.009 mmol/L in chlorite tests, or to increase, or decrease, in 2 hours times. The tests were made during 24 hours. Constant residual concentration as low as 0.05 mmol/L of H_2O_2 and 0.018 mmol/L of ClO_2^- , were found to be deleterious to the biomass causing significant changes in the sludge floc structure, turning it disperse and light. Soluble COD removal was not substantially affected by the presence of ClO_2^- in the effluent. However, in the presence of H_2O_2 , a decrease in efficiency was observed. Transient concentrations of H_2O_2 and ClO_2^- in the effluent showed to be extremely harmful to the biomass. Sludge flocs became disperse and light, COD removal efficiency decreased and microorganism activity reduced. After stopping the oxidant application, the system was able to recover completely. H_2O_2 showed to be more deleterious to the activated sludge than ClO_2^- .

1. Introdução

As indústrias de polpa de celulose “kraft” branqueada são conhecidas como grandes consumidoras de recursos naturais, principalmente água e madeira. Além disso, são, também, grandes consumidoras de produtos químicos, como hidróxido de sódio, cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio, dentre outros utilizados no cozimento da madeira ou no branqueamento a fim de proporcionar elevados índices de alvura ao produto final.

Durante o processo produtivo, podem ocorrer algumas variações nas matérias-primas utilizadas, ou no próprio processo, que alteram as características do produto final e dos efluentes hídricos gerados, tais como a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), cor, toxicidade bem como a presença de residual dos oxidantes utilizados nas seqüências de branqueamento.

A presença do residual de oxidantes ocorre devido aos seguintes fatores: (1) elevados valores de pH final dos estágios D, ou falta de controle sobre o pH dos estágios; (2) aumento da utilização de oxidantes, como dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio, em momentos de transição de seqüências de branqueamento, ou de matérias-primas, para garantir a alvura da polpa; e (3) diminuição dos tempos de retenção hidráulicos nas torres devido aos elevados ritmos de produção.

A presença de oxidantes fortes, como o dióxido de cloro e o peróxido de hidrogênio, nos efluentes impede a síntese de algumas proteínas importantes ao metabolismo dos microorganismos, principalmente bactérias, podendo até mesmo interromper a divisão celular e, conseqüentemente, diminuir a eficiência de remoção de matéria orgânica do sistema de tratamento. É notório que os compostos clorados, bem como o peróxido de hidrogênio, são largamente muito utilizados como desinfetantes e microbiocidas.

Não existe, na literatura, um estudo sistemático que determine os valores máximos de concentração, desses oxidantes, sem que haja prejuízo para o processo de tratamento biológico, embora possam existir fábricas de celulose “kraft” branqueada que convivem com este problema.

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos do residual de peróxido de hidrogênio e do clorito sobre o desempenho de um sistema de lodos ativados, utilizando-se uma planta piloto.

Os objetivos específicos foram avaliar os efeitos de residuais de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e do íon clorito (ClO_2^-) sobre a microbiota e o desempenho de um sistema de lodos ativados, em concentrações constantes e variadas.

3. Revisão de Literatura

3.1. Tratamento de efluentes

O recolhimento de efluentes hídricos, provenientes das cidades e indústrias, foi proposto no início do século XIX. No entanto, o tratamento sistemático desses efluentes só foi iniciado entre o final do século XIX e o início do século XX, sendo firmadas as relações entre doença e poluição a partir da segunda metade do século XIX devido ao desenvolvimento da teoria dos germes por Koch e Pasteur, marcando, assim, o início de uma nova era do saneamento (METCALF & EDDY, 1979).

As fases do tratamento de efluentes podem ser divididas em pré-tratamento, tratamento primário e tratamento secundárias, podendo haver tratamento terciário ou outras etapas de tratamento de acordo com a necessidade ou a rigidez da legislação vigente.

Os processos de tratamento de efluentes mais conhecidos para remoção de matéria orgânica podem ser usados para os efluentes de todos os tipos de indústrias de celulose e papel (SCHROEDER, 1977; SAX, 1974).

3.1.1. Pré-tratamento

O pré-tratamento, usualmente, inclui processos para remover grandes agregados ou matéria sólida flutuante. Além disso, pode incluir resfriamento dos efluentes, normalmente utilizado em sistemas que exigem temperaturas mais baixas e neutralização com ácidos e bases inorgânicos, que mantêm o pH dos efluentes bem próximo à neutralidade. O método mais comum para remover grandes partículas sólidas consiste na passagem do efluente através de grades, ou peneiras, que são constituídas de barras de metal espaçadas, e acrescidas ao sistema antes da sedimentação primária. O resfriamento ocorre por meio de torres de resfriamento, geralmente dotadas de grandes ventiladores ou trocadores de calor (SAX, 1974; SCHROEDER, 1977; MIDDLETON, 1977).

3.1.2. Tratamento primário

Os principais processos de clarificação de efluentes industriais abrangem três classes de sistemas de separação sólido-líquido, isto é,

sedimentação, flotação e filtração. A sedimentação tem sido o principal processo usado por muitas indústrias de papel, mas a flotação e, em uma menor escala, a filtração também começam a ser consideradas (SAX, 1974; THOMPSON et al., 2001).

Existem muitos tipos de clarificadores por sedimentação, ou decantadores, podendo ser usados com sucesso na clarificação dos efluentes.

3.1.3. Tratamento secundário biológico

O tratamento secundário pode ser definido como um processo biológico e pode ser realizado de vários modos. A característica básica do sistema consiste no uso de uma mistura de culturas de bactérias para conversão de poluentes em produtos oxidados, dióxido de carbono e novas bactérias. A matéria orgânica serve como fonte de energia e de carbono para a síntese celular. Em alguns casos, as culturas de bactérias são usadas para conversão de materiais inorgânicos, podendo-se também utilizar algas para este processo (SCHROEDER, 1977; SAX, 1974; MIDDLETON, 1977).

Para culturas suspensas, são utilizados o sistema de lodos ativados, lagoas aeradas, tanques de oxidação e alguns reatores de tratamento anaeróbio. Entretanto, os sistemas mais difundidos em indústrias de celulose e papel são as lagoas aeradas e os lodos ativados, por proporcionarem elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica, (SCHROEDER, 1977; METCALF & EDDY, 1979; VON SPERLING, 1996). As lagoas aeradas utilizam grandes áreas a fim de proporcionar tempos de retenção hidráulica de até 10 dias e uma suspensão de microorganismos pouco concentrada. Já os sistemas de lodos ativados utilizam reatores com um volume bem menor, tempos de retenção hidráulica de apenas algumas horas, e uma suspensão de microorganismos muito mais concentrada, o que gera um grande volume de lodo biológico, sendo parte descartado e parte recirculado dos decantadores secundários para os reatores.

3.1.3.1. Sistema de lodos ativados

Princípios do Processo

O processo de lodos ativados é amplamente utilizado no tratamento de efluentes líquidos domésticos e industriais, apresentando a vantagem de exigir reduzidos requisitos de área. O princípio básico do processo consiste em colocar o líquido, rico em matéria orgânica, em contato com uma cultura mista de microorganismos, capaz de metabolizar este substrato, em um ambiente aeróbio (METCALF & EDDY, 1979; SAX, 1974; VON SPERLING, 1997; THOMPSON et al., 2001).

Os microorganismos são utilizados para converter a matéria orgânica coloidal, e dissolvida, em novas células, em substâncias minerais simples e gases (SILVA, 1991).

Dá-se o nome de lodos ativados a essa mistura heterogênea de microorganismos e composta, principalmente, por bactérias, protozoários, rotíferos e fungos. As bactérias são os organismos mais importantes, neste sistema, por serem os principais responsáveis pela decomposição do afluente. Os protozoários e rotíferos agem como agentes polidores. Os protozoários consomem as bactérias dispersas, que não flocularam, enquanto os rotíferos consomem os flocos que não decantaram (METCALF & EDDY, 1979; VON SPERLING, 1997; THOMPSON et al., 2001).

Em sua concepção mais simples, um sistema de lodos ativados é constituído essencialmente por um reator, freqüentemente denominado tanque de aeração, e por um decantador equipado com um sistema de recirculação de lodo (METCALF & EDDY, 1979; VON SPERLING, 1997; FUCHS & STAUDINGER, 1999).

No reator, ocorrem basicamente três processos simultâneos (METCALF & EDDY, 1979):

- a. oxidação, que constitui a produção e captura de energia;
- b. síntese ou produção celular; e
- c. auto-oxidação ou respiração endógena, que compreende a oxidação do próprio material celular, na ausência de substrato externo, visando a obtenção de energia.

Alcançado certo nível de purificação, a massa microbiana floculada é separada do líquido, normalmente, através de sedimentação por gravidade. O sobrenadante constitui a água residuária tratada e deve ser, virtualmente, livre de flocos. A maior parte do lodo retorna ao tanque de aeração para que seja

mantida, a nível desejável, uma taxa A/M de forma a proporcionar rápida adsorção e oxidação dos poluentes. Uma parcela do lodo é descartada a fim de manter o sistema balanceado (SAX, 1974; METCALF & EDDY, 1979; VON SPERLING, 1997).

Histórico

Considerando o nascimento do processo dos lodos ativados a partir da publicação dos dados experimentais realizados por Arden e Lockett, em 1914, na Inglaterra, SAWYER (1965) distinguiu duas fases na história do processo: o período de gestação, anterior ao aparecimento e o período de desenvolvimento, após 1914.

No fim do século XIX, alguns cientistas europeus e norte-americanos tentaram introduzir ar nos esgotos, objetivando melhorar suas condições sépticas. Dentre esses pesquisadores, que muito contribuíram para o desenvolvimento do processo, Sawyer cita os seguintes: Dr. Angus Smith (1882); Dupré e Dubdin (1884), Hartland e Kaye-Perry (1888) na Europa; Dr. Drown (1891), Mason e Hine (1891) e Waring (1892) nos Estados Unidos.

O embrião do processo, segundo Sawyer, foi caracterizado a partir do estudo de aeração, em escala piloto, realizado por Mather e Platt (1893), Fowler (1897) e Henderson (1905) na Inglaterra. Nos Estados Unidos, Black e Phelps iniciaram estudos em uma estação experimental de tratamento de esgoto em Nova Iorque, em 1910, enquanto os estudos de Clark e Gage foram conduzidos numa estação experimental, em Lawrence, em 1912. Nesse ano, o cientista inglês Dr. Fowler visitou a estação em Lawrence, onde tomou conhecimento dos trabalhos de Clark e Gage. Retornando à Inglaterra, Fowler relatou a Arden e Lockett a experiência que observara nos Estados Unidos e sugerindo-lhes a eles que conduzissem estudos na mesma linha de seus colegas americanos. Ao contrário dos experimentos conduzidos em Lawrence, onde os flocos biológicos eram descartados ao final de cada experimento, Arden e Lockett separam o lodo e reutilizaram-no, sucessivamente, em experimentos posteriores. Observaram que o tempo gasto para purificar os esgotos diminuía consideravelmente. Com a publicação dos resultados obtidos nessas pesquisas, surgiu o processo denominado “lodos ativados”.

O próximo passo foi adaptar o sistema, até então realizado em batelada, em pequenos tanques, sob condições de laboratório, para sistemas de fluxo contínuo. A partir de 1917, estações de grande porte começaram a ser operadas nos Estados Unidos e Inglaterra (SILVA, 1991).

A segunda fase, ou seja, o desenvolvimento do processo, consistiu na elaboração de uma teoria capaz de explicar as características não usuais dos lodos ativados. Até 1930 perdurou uma discussão polêmica entre diversos autores, sendo que alguns defendiam as ações físicas do processo como sua base teórica e outros as ações biológicas. Entretanto, a partir de 1930, com a publicação de dados experimentais bem fundamentados, tornou-se unânime a teoria biológica do processo dos lodos ativados (Sawyer, 1965, citado por SILVA, 1991).

Parâmetros Operacionais

Concentração de microorganismos no tanque de aeração

Na prática do tratamento de águas residuárias, a concentração do lodo, ou seja, a concentração de microorganismos que constituem o lodo ativado no tanque de aeração, pode ser representada simplesmente como concentração de sólidos suspensos presentes nesta unidade. Como uma parcela dos sólidos suspensos é sempre de natureza inorgânica, é comum adotar-se a fração volátil (orgânica) dos sólidos suspensos como representativa da biomassa presente no sistema, denominada SSV (sólidos suspensos voláteis). Embora indique a quantidade de material orgânico presente, este parâmetro não distingue o material bioquimicamente ativo do material inerte do lodo. Apesar desta limitação, os valores de SSV fornecem uma base importante para a estimativa da concentração de microorganismos presentes nos reatores biológicos aeróbios (WINKLER, 1981).

Tempo de residência celular ou idade do lodo (θ_c)

O desempenho do processo dos lodos ativados depende, primariamente, do tempo de retenção celular dos microorganismos do sistema. Assim, o tempo de residência dos microorganismos, comumente designado "idade do lodo", constitui um dos parâmetros mais importantes deste processo,

podendo ser definido como a massa total de microorganismos presentes no tanque de aeração dividida pela massa total de microorganismos removida por dia do sistema (VON SPERLING, 1997; SILVA, 1991).

Fator de carga (A/M) ou carga biológica

O fator de carga ou razão A/M (alimento/microorganismo) é um parâmetro significativo para o controle operacional de um sistema de lodos ativados. Mede a relação entre o alimento presente no afluente e a massa de microorganismos no tanque de aeração. Pode ser expresso em termos de Kg de DBO por Kg de SSV. dia (VON SPERLING, 1997; SILVA, 1991).

Tempo de retenção hidráulica (θ)

O tempo de retenção hidráulica (θ) é definido como o tempo médio de permanência do líquido no tanque de aeração. Num sistema contínuo, o valor de θ é determinado, dividindo-se o volume do reator pela vazão afluente (VON SPERLING, 1997; SILVA, 1991).

Variantes do processo

Desde sua concepção, o processo de lodos ativados tem sido o mais utilizado no tratamento de águas residuárias. Durante esse tempo, várias modificações foram propostas para o processo, dando origem a diversas variantes conhecidas atualmente (GRADY & LIM, 1980), como as descritas a seguir:

Convencional

O processo convencional consiste de um tanque de aeração normalmente retangular, sendo o esgoto afluente introduzido num extremo do tanque e o efluente removido no outro extremo de um decantador secundário e de uma linha de retorno de lodo (METCALF & EDDY, 1979; VON SPERLING, 1997).

Aeração proporcional

Esta variante apresenta, basicamente, as mesmas características do sistema convencional, diferindo apenas quanto ao arranjo da aeração.

Observou-se que a demanda de oxigênio apresentava uma maior intensidade na entrada do tanque e que, ao longo do reator, essa demanda diminuía. Assim, Kessler et al., em 1935, citados por Grady, propuseram que a taxa de aeração em cada ponto deveria ser compatível com sua demanda, isto é, deveria ser prevista uma maior quantidade de aeradores ou difusores na entrada do tanque (GRADY & LIM, 1980; VON SPERLING, 1997).

Alimentação escalonada

Desenvolvida por Gould, em 1939, citado por METCALF & EDDY (1979), esta variante baseia-se na introdução dos esgotos em pontos distintos do reator, diminuindo, desta forma, os picos de demanda de oxigênio localizados.

Mistura completa

No final dos anos 50, McKinney em seus estudos, simultaneamente com os trabalhos de Garret e Sawyer, citados por GADY (1980) comprovaram que a dinâmica da população microbiana era fator limitante a eficiência do processo de lodos ativados. Uma boa operação só seria alcançada se fossem mantidas condições, relativamente, constantes nos reatores e que tais condições só poderiam ser obtidas se os esgotos afluentes fossem misturados completamente com o lodo presente nos reatores (GRADY & LIM, 1980).

Aeração prolongada

Esta variante, também conhecida como processo de oxidação total, consiste em eliminar a quantidade de lodo a ser descartada. Isto é realizado, aumentando-se o tempo de residência celular no reator, de modo que o mesmo seja consumido pela respiração endógena. Pelo fato de se operar na fase de respiração endógena da curva de crescimento bacteriano, fazem-se necessárias cargas orgânicas relativamente baixas e grandes tempos de aeração. Consequentemente, o processo aplica-se somente a estações de tratamento de pequeno porte (RAMALHO, 1983; VON SPERLING, 1997).

Normalmente não se utiliza a decantação primária e, como o lodo apresenta-se praticamente estabilizado, uma unidade de digestão posterior pode ser dispensada, o que torna o processo bastante econômico. Devido à grande quantidade de sólidos biológicos no tanque de aeração, este sistema é

razoavelmente resistente a cargas de choque e lançamentos ocasionais de elementos tóxicos. Por outro lado, quando o ambiente do reator sofre degeneração acentuada, devido à elevada idade do lodo em que se opera, o período de tempo requerido para o retorno do processo às condições normais de operação, após eliminada a causa do distúrbio, é, em geral, bastante grande (SOUZA, 1984; VON SPERLING, 1997).

Oxigênio puro

Utilizando-se oxigênio puro para aeração dos lodos ativados, a taxa de transferência de oxigênio, para uma mesma energia de mistura pode ser quintuplicada em relação àquela alcançada pelos sistemas convencionais de aeração. O maior impedimento à utilização do oxigênio puro é o fator econômico (METCALF & EDDY, 1979).

Aeração de alta taxa

Aeração de alta taxa é uma modificação no processo na qual os níveis de carga aplicada são bem superiores àqueles experimentados no processo convencional, permitindo alcançar alto fator de carga (A/M) e baixas idades do lodo. Os microorganismos encontram-se na fase logarítmica de crescimento e o lodo tende a ser menos floculento do que o do processo convencional podendo causar problemas no estágio de separação sólido/líquido (WINKLER, 1981).

3.4. Microbiologia de lodos ativados

O sistema de lodos ativados possui uma população de microorganismos característica, freqüentemente composta por bactérias, fungos, algas, protozoários e micrometazoários.

3.4.1. Bactérias

As bactérias são organismos unicelulares que se apresentam isolados, ou em cadeias, cuja forma varia de esférica a bastonete ou espiralada. No processo de lodos ativados elas se dividem em bactérias não filamentosas e bactérias filamentosas.

As bactérias dos gêneros *Bacillus*, *Aerobacter*, *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Citromonas* e *Zooglea* são classificadas como não filamentosas, sendo que a *Zooglea ramigera* tem importância fundamental devido à formação de uma cápsula amorfa de muco que envolve suas células, proporcionando a formação dos flocos (CETESB, 1999; VON SPERLING, 1996).

As bactérias filamentosas estão presentes no interior dos flocos formando a macroestrutura. Sua presença contribui para a eficiência do processo, pois, possuem alta capacidade de consumir matéria orgânica e, conseqüentemente, produzir um efluente final de boa qualidade.

Os microorganismos filamentosos mais freqüentes em lodos ativados são: *Sphaerotilus natans*, *Thiothrix*, *Beggiatoa*, *Microthrix parvicella*, *Nocardia*, tipo 1701, tipo 0041, tipo 0675 e tipo 021N (CETESB, 1999).

As bactérias são as principais responsáveis pela estabilização aeróbia da matéria orgânica. O aumento no número de bactérias é obtido através da divisão binária da célula, gerando duas novas células idênticas. Para que ocorra crescimento e reprodução da população de microorganismos, é necessário que os nutrientes estejam disponíveis para a síntese de proteínas, polissacarídeos, lipídeos e ácidos nucléicos, constituintes celulares. Além disso, as condições ambientais, como temperatura e pH, devem respeitar as faixas adequadas para cada tipo de lodo utilizado (CETESB, 1999).

3.4.2. Fungos

Os fungos não são habitantes freqüentes em lodos ativados. Seu desenvolvimento pode ser estimulado quando prevalecem determinadas condições nos tanques de aeração, como pH ao redor de 5, presença de grandes quantidades de carboidratos e deficiência de nutrientes (CETESB, 1999).

3.4.3. Protozoários

São microorganismos unicelulares, que podem formar colônias, sendo suas células fundamentalmente independentes e similares quanto à estrutura e função. A forma das células é bastante variada, sendo as mais comuns a esférica, a oval, a alongada e a achatada. São tipicamente translúcidos e

alimentam-se de bactérias, outros protozoários e matéria orgânica dissolvida e particulada (CETESB, 1999).

De acordo com o tipo de organela utilizada para a locomoção e captura de alimentos, os protozoários podem ser subdivididos em grupos: os ciliados, que possuem organelas curtas e numerosas, em forma de fio, que se projetam da parede da célula; os flagelados, que se locomovem através de flagelos, que são organelas em forma de filamento alongado, pouco numerosos, que se projetam de pontos específicos da célula, geralmente na parte anterior; e as amebas, que se locomovem através de organelas transitórias, os pseudópodes, que são prolongamentos do protoplasma, formados em qualquer ponto da célula (CETESB, 1999).

3.4.4. Micrometazoários

São microorganismos formados por várias células que, agrupadas, formam verdadeiros tecidos. No processo de lodos ativados são representados pelos anelídeos, rotíferos, nematóides e tardígrados.

Os anelídeos estão entre os maiores micrometazoários existentes em lodos ativados. Possuem o corpo alongado, apresentando segmentação, anéis, em toda sua extensão. Possuem alta capacidade regenerativa e alimentam-se de algas, detritos e outros microorganismos (CETESB, 1999).

Os rotíferos são os menores micrometazoários. Têm o corpo transparente, embora alguns pareçam verdes, alaranjados, vermelhos ou castanhos devido à coloração do trato digestivo. Está dividido em três partes: uma curta região anterior, o tronco e um pé terminal. A região anterior é composta por uma coroa de cílios capaz de criar uma corrente de água, que concentra o alimento na região da boca. Estes cílios também auxiliam na locomoção por natação. Quase todos os rotíferos são comedores de suspensões ou predadores. Os comedores de suspensões alimentam-se de pequenas partículas orgânicas, que são levadas à boca pela corrente de água produzida pelos cílios coronais. As espécies carnívoras alimentam-se de protozoários, rotíferos e outros pequenos metazoários, agarrando a presa diretamente, ou aprisionando-a (CETESB, 1999).

Já os nematóides são microorganismos alongados, cilíndricos, com extremidades gradualmente afiladas e não têm segmentação ao longo do

corpo. Geralmente incolores, movimentam-se por contrações rápidas do corpo. Alimentam-se de material particulado e microorganismos, tais como protozoários, outros nematóides, rotíferos e tardígrados (CETESB, 1999).

Os tardígrados são comumente denominados de “water bears”. Como raramente são observados em sistemas de lodos ativados, seu papel como indicador das condições de depuração é pouco conhecido. Seu corpo é curto, cilíndrico, exibindo ventralmente quatro pares de patas curtas e grossas. Alimentam-se, sugando fluido de algas e pequenos metazoários, como rotíferos e nematóides (CETESB, 1999).

Os anelídeos, rotíferos, nematóides e tardígrados são responsáveis pela depuração dos despejos hídricos. A densidade e a diversidade desses microorganismos no tanque de aeração têm sido utilizadas, por diversos autores, como indicador biológico do grau de eficiência do processo (CETESB, 1999; JENKINS et al., 1993).

3.5. Oxidantes

A presença do residual de oxidantes pode ser explicada por alguns fatores: (1) elevados valores de pH final nos estágios D, ou falta de controle sobre o pH dos estágios; (2) aumento da utilização de oxidantes, como dióxido de cloro e peróxido de hidrogênio, em momentos de transição de seqüências de branqueamento, ou de matérias-primas, para garantir a alvura da polpa; e (3) diminuição dos tempos de retenção hidráulicos nas torres devido aos elevados ritmos de produção.

O pH em cada estágio de uma seqüência tem grande influência sobre a eficiência do agente que está sendo utilizado para deslignificar ou alvejar. Nos estágios que utilizam dióxido de cloro, pode ocorrer a formação de clorato (ClO_3^-), clorito (ClO_2^-), hipoclorito (ClO^-), ácido hipocloroso (HClO) e cloreto (Cl^-). Normalmente, tanto em deslignificação quanto em alvejamento, o pH dos estágios de dioxidação fica em torno de 3. Entretanto, nesses estágios, é comum o pH atingir valores próximos, ou superiores a 4, o que favorece muito a formação do íon clorito.

O tempo de retenção hidráulico nas torres é outro fator determinante na formação do residual de oxidantes, pois, com a elevação dos ritmos de produção ocorre diminuição do tempo de reação nas torres, e parte dos

agentes utilizados nos estágios deixa de ser consumida, podendo permanecer nos efluentes enviados para as estações de tratamento de efluentes.

3.5.1. O peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio tem sido muito usado em aplicações industriais, como um oxidante poderoso. É um oxidante mais forte do que o cloro e o permanganato, e tem a vantagem de não se decompor em produtos poluentes.

Ainda é reconhecido como um dos mais efetivos e tradicionais microbiocidas. É empregado em medicina há mais de um século, sendo, atualmente, o agente escolhido para sanitização de indústrias alimentícias e para uso médico-hospitalar (PEDAHZUR et al., 1997). Seu emprego mais difundido, no setor de celulose e papel, é como oxidante no branqueamento de pastas de alto rendimento e químicas, no destintamento de aparas e como agente protetor da reversão de alvura em pastas celulósicas (CHIARI et al., 1990). Nos últimos anos, o peróxido de hidrogênio tem sido muito difundido nas plantas de branqueamento, como substituto do cloro (seqüências ECF) ou de todos os compostos clorados (seqüências TCF) (LARISCH & DUFF, 1997). Além disso, o peróxido de hidrogênio tem algumas aplicações ambientais, como no controle de compostos sulfurados responsáveis por maus odores (GUWY et al., 2000), no tratamento dos efluentes, podendo ainda ser usado na remoção de DQO e da DQO recalcitrante (LEDAKOWICZ & GONERA, 1999). Sua principal característica é a ausência de resíduos após a ação, decompondo-se em água e oxigênio (CHIARI et al., 1990). No entanto, segundo ROBITAILLE (1998), o consumo do peróxido de hidrogênio durante o estágio de branqueamento não é completo. Portanto, a quantidade de peróxido de hidrogênio residual presente no efluente depende da eficiência do branqueamento, das condições da polpação e do branqueamento, e até mesmo do tipo de madeira (LARISCH & DUFF, 1997), podendo permanecer nos efluentes sob sua forma primitiva, ou sob a forma de radicais ou subprodutos de sua reação com a lignina, nos estágios de branqueamento em que é utilizado, ou de sua decomposição (GUWY et al., 2000; PIGNATELLO, 1992; SHCULTE et al., 1995; CATER, et al., 1991; DENCE & REEVE, 1996).

É hipotetizado que uma quantidade residual de agentes oxidantes fortes, como o dióxido de cloro e o peróxido de hidrogênio, poderia afetar não somente as características dos efluentes, mas, também o sistema de tratamento biológico (LARISCH & DUFF, 1997).

BROWERS et al. (1989), sugerem que o peróxido de hidrogênio poderia diminuir a toxicidade do efluente ao sistema de tratamento biológico através da oxidação de compostos fenólicos, sugerindo um resultado benéfico da presença do peróxido no efluente a ser tratado. Ainda tem sido estudada a utilização do H_2O_2 no controle de bactérias filamentosas, no sistema de lodos ativados (COLE et al., 1973; GUWY et al., 2000). No entanto, observando as propriedades bactericidas do peróxido, é concebível que sua adição no reator do sistema de lodos ativados pode causar problemas quanto à eficiência do sistema de tratamento. LARISCH & DUFF (1997) constataram que as cargas transientes de peróxido afetam, diretamente, o tratamento biológico, podendo, entretanto, haver adaptação da microbiota à presença deste oxidante, que a torna capaz de manter viável a degradação da matéria orgânica mesmo em sua presença. No entanto, as falhas no controle da planta de branqueamento, que proporcionam variações na concentração de residual de oxidantes, podem causar sérios danos ao reator do sistema de lodos ativados.

LEDAKOWICZ & GONERA (1999) observaram que o peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais prejudiciais à eficiência do tratamento biológico, pois, ele inibe o crescimento bacteriano, mesmo quando dosado em concentrações muito baixas de 1 a 2 mL de H_2O_2 /L de efluente, ao otimizarem a dose de oxidantes no tratamento de efluentes de indústrias têxteis.

Além disso, alguns estudos comprovam a influência do peróxido de hidrogênio sobre a toxicidade dos efluentes de indústrias de celulose “kraft” branqueada, que utilizam estágios de peroxidação (SCHNELL et al., 1997; NELSON et al.). Entretanto, o peróxido de hidrogênio mostrou-se menos tóxico que outros elementos também presentes nos efluentes (FOELKEL et al).

3.5.2. O dióxido de cloro

O dióxido de cloro é utilizado em larga escala pela indústria de celulose nas plantas de branqueamento, especialmente, devido à possibilidade de uma

menor formação de organoclorados, quando comparado ao uso de cloro molecular.

Nos estágios de dioxidação do branqueamento, o dióxido de cloro, ao reagir com a lignina e outros compostos presentes na polpa, ou ao se decompor, pode formar clorito (ClO_2^-), clorato (ClO_3^-), hipoclorito (ClO^-), ácido hipocloroso (HClO), cloro (Cl_2) ou cloreto (Cl^-), cuja formação depende muito do pH utilizado no estágio de branqueamento. Como estas substâncias possuem reduzido potencial de oxidação, em relação ao dióxido de cloro, elas acabam sendo carregadas no filtrado do estágio de dioxidação, podendo chegar às estações de tratamento de efluentes (DENCE & REEVE, 1996; NARKIS et al., 1995) e causar sérios danos à microbiota dos sistemas de tratamento biológico de efluentes, por proporcionarem, aos mesmos, elevados valores de toxicidade (FOELKEL et al).

Quando são aplicados em doses de choque, os oxidantes mostram-se extremamente deletérios à microbiota, evitando uma adaptação desta à presença dos oxidantes (CHIARI et al., 1990). O dióxido de cloro, por exemplo, promove rápida eliminação de uma grande variedade de microorganismos, pois, ocasiona a interrupção da síntese de proteínas. (BAKER, 1981).

3.5.3. Residual de oxidantes nos efluentes da Cenibra

A Cenibra possui duas linhas de produção, que utilizam seqüências de branqueamento distintas, com recirculação de filtrados, conforme as Figuras 1 e 2.

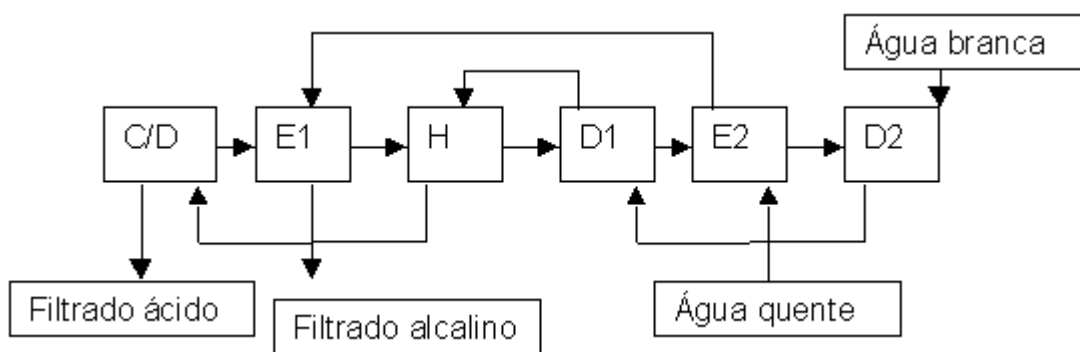


Figura 1. Fluxograma simplificado da seqüência de branqueamento da linha 1 da Cenibra.

Em ambas as linhas, os filtrados ácido e alcalino misturam-se formando o efluente “alta carga 1 e 2”, juntamente com efluentes de outras áreas, tais como evaporação e digestor. Estes efluentes são enviados à estação de tratamento de efluentes, onde passam por etapas de neutralização, resfriamento e tratamento biológico.

Os estágios D1 e D2, tanto da linha 1 quanto da linha 2 utilizam, normalmente, valores de pH entre 4,0 e 5,5, o que favorece muito a formação do íon clorito (DENCE & REEVE, 1996), e os estágios E1 de ambas as linhas podem utilizar peróxido e oxigênio. Além disso, a seqüência de branqueamento utilizada na linha 1 pode ser convertida em uma seqüência ECF, sendo suprimido o estágio H e o C, podendo, ainda, ser utilizado um estágio P final. Durante a conversão, um grande consumo de reagentes é necessário para que a qualidade da polpa seja garantida. Assim, estes fatores, aliados aos baixos tempos de retenção nas torres proporcionados pela elevação dos ritmos de produção, favorecem o envio do residual de oxidantes, clorito e, ou peróxido, para a estação de tratamento de efluentes através do “alta carga 1”.

As mesmas afirmações podem ser feitas para a seqüência de branqueamento utilizada na linha 2, que é uma seqüência ECF, em que os valores de pH dos estágios D1 e D2 favorecem a formação do clorito e os tempos de retenção nas torres são menores que os de projeto, o que impede a reação total dos oxidantes, principalmente o peróxido.

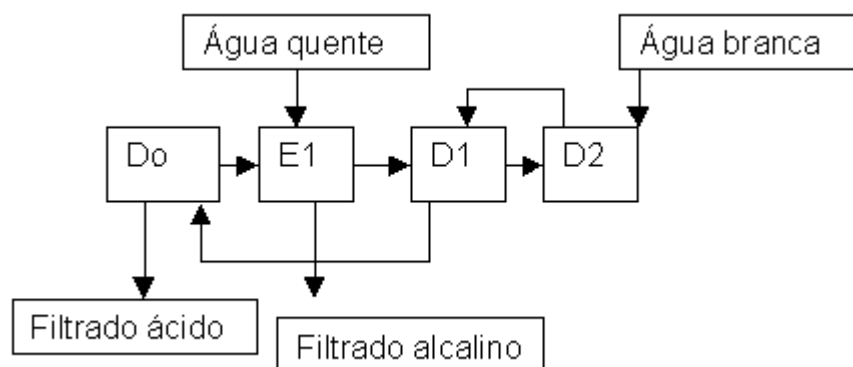


Figura 2. Fluxograma simplificado da seqüência de branqueamento da linha 2 da Cenibra.

Nesta seqüência, o estágio D2 também pode ser substituído por um estágio P.

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

4.1.1. Aparelhagem

- balança analítica;
- balões volumétricos de 100 mL;
- bastão magnético;
- bomba de vácuo;
- bureta para titulação;
- cadinho de porcelana de 50 mL;
- conjunto de filtração a vácuo;
- cronômetro;
- dessecador;
- erlenmeyers de 125, 250 e 500 mL;
- estufa;
- filtro em fibras de vidro para análise de sólidos suspensos;
- forno mufla;
- frasco pissete;
- funil de filtração;
- lâminas e lamínulas para observações microscópicas;
- lenço de papel;
- microscópio com lentes de 250 e 500x;
- pHmetro;
- pinça para manuseio do filtro;
- pipetas graduadas de 5, 10 e 20 mL;
- pipetas volumétricas de 5, 10, 20 e 50 mL;

- planta piloto com decantador primário de 8 L de volume útil (balde plástico), reator de 4,8 L de volume útil, decantador secundário de 2,3 L de volume útil, bombas dosadoras;
- provetas de 50, 100 e 250 mL;
- reator com aquecimento de $150 \pm 2^\circ\text{C}$;
- tubo de ensaio com tampa rosqueável de teflon;
- vidro de relógio.

4.1.2. Reagentes e soluções

- água destilada;
- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,05N;
- H_2O_2 comercial (10 volumes);
- H_2SO_4 concentrado contendo 10 g/L de Ag_2SO_4 ;
- H_2SO_4 concentrado, 0,02 e 5N;
- indicador ferroína;
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,01 N e 0,25N contendo 10 g/L de HgSO_4 ;
- KI a 10%;
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01N;
- NaOH 1 e 6N;
- padrão de nitrogênio amoniacal 1220 mg/L;
- solução de amido a 1%.

4.1.3. Planta piloto

Para realização dos testes com residual de oxidantes, foi utilizada uma planta piloto que simula um sistema de tratamento de efluentes por lodos ativados, sendo composta por um reator com volume útil de 4,8 L, um decantador secundário com volume útil de 2,3 L - ambos de acrílico - e linhas

de recirculação e descarte do lodo, saída de efluente tratado e entrada de afluente, de PVC e aço carbono. Ainda foi utilizado um recipiente, com volume útil de 8 L, que simulou um decantador primário para retenção de fibras e outros sólidos em suspensão, conforme mostrado na Figura 1.

Para a recirculação do lodo e para a transferência do afluente do decantador primário para o reator, foram utilizadas duas bombas dosadoras magnéticas, sendo que a vazão do afluente foi controlada por um tanque de equalização de fluxo, que recebia o afluente da bomba e que transferia, por gravidade, para o reator.

A planta piloto operou com uma vazão de afluente de 10 mL/min, gerando um tempo de retenção hidráulica de 8 horas. A vazão de recirculação do lodo também foi de 10 mL/min, proporcionando uma razão de recirculação igual a 1. Ainda foi feito o descarte do lodo de forma a operar o sistema com uma idade do lodo constante e igual a 10 dias.

Os níveis de oxigênio dissolvido no reator foram mantidos, sempre, acima de 2 mg/L, por um aerador dotado de dois difusores.

Além disso, foi utilizado o efluente de alta carga da Cenibra, resfriado a 35 °C, com pH corrigido para a faixa de 6,5 a 7,5, e com nutrientes já dosados na proporção 100:5:1 de DBO:N:P.

Foi utilizada uma solução de peróxido de hidrogênio comercial que foi diluída em água destilada para gerar uma solução a 1,4 g/L, bem como uma solução de clorito de sódio à mesma concentração, gerada a partir do sal de sódio, sendo que os residuais de oxidantes foram gerados a partir dessas soluções.

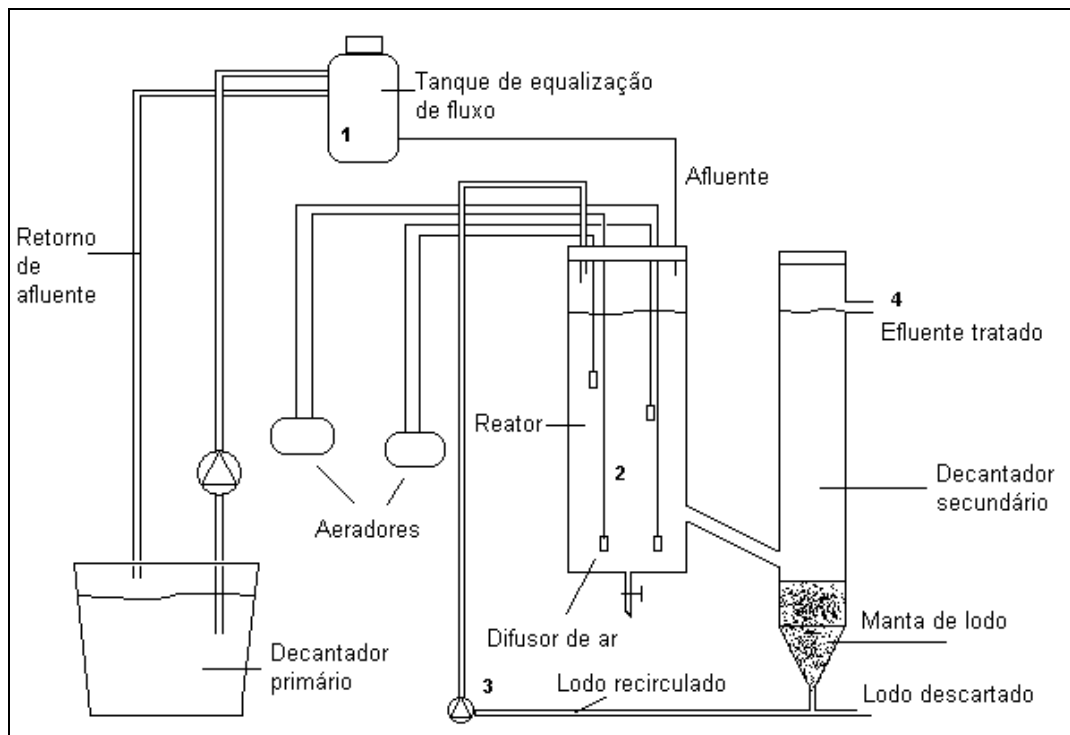


Figura 3. Esquema da planta piloto de um sistema de lodos ativados.

4.2. Programas de amostragem

Para avaliação do sistema de tratamento biológico durante os testes com oxidantes, foi adotado o programa de amostragem e análises, apresentado no quadro 1, cujos pontos de coleta são mostrados na Figura 3.

Quadro 1. Programa de amostragem e análises adotado durante os testes com oxidantes

Ponto de coleta	Parâmetro	Frequência	Tipo
1	Q	3/dia	-
	SST	1/dia	Simple
	DQO	1/dia	Simple
	pH	1/dia	Simple
	Temperatura	1/dia	Simple
	Oxidante	15 minutos	Simple
2	SSV	1/dia	Simple
	IVL	8 horas	Simple
	Temperatura	2 horas	Simple
	OD	2 horas	Simple
	pH	1/dia	Simple
	TEUO	2 horas	Simple
	Obs. Micro.	8 horas	Simple
3	SSV	1/dia	Simple
	Q	1/dia	-
4	SST	2 horas	Simple
	DQO	2 horas	Simple

Em condições de operação da planta piloto, os testes com oxidantes não eram realizados, sendo adotado o plano de amostragem mostrado no quadro 2. Quadro 2. Programa de amostragem da planta piloto

Ponto de coleta	Parâmetro	Frequência	Tipo
1	Q	3/dia	-
	SST	1/dia	Simple
	DQO	1/dia	Simple
	pH	1/dia	Simple
	Temperatura	1/dia	Simple
	Oxidante	1/dia	Simple
2	SSV	1/dia	Simple
	IVL	1/dia	Simple
	Temperatura	1/dia	Simple
	OD	1/dia	Simple
	pH	1/dia	Simple
	TEUO	1/dia	Simple
3	Obs. Micro.	1/dia	Simple
	SSV	1/dia	Simple
4	Q	1/dia	-
	SST	1/dia	Simple
	DQO	1/dia	Simple

4.3. Métodos

As análises laboratoriais de monitoramento da planta piloto, como DQO, SST, SSV e TEUO, foram realizadas utilizando as metodologias propostas por *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA, WPCF, 1998).

4.3.1. Índice volumétrico do lodo (IVL)

O índice volumétrico do lodo (IVL) foi avaliado, diariamente, utilizando-se uma proveta de 100 mL, onde foram coletados 60 mL do lodo do reator. A altura inicial (H_0) foi anotada e, após 30 minutos de decantação, a altura final (H_{30}) da manta de lodo também foi anotada. O IVL foi calculado por meio da equação abaixo (VON SPERLING, 1997):

$$IVL = H_{30} \cdot 10^6 / H_0 \cdot SS$$

4.3.2. Taxa específica de utilização de oxigênio (TEUO)

A TEUO é uma medida da atividade microbiana do lodo, obtida por meio da medição da concentração de oxigênio dissolvido no reator, em períodos de 15 segundos, com a aeração desligada. Os dados de tempo e OD foram

plotados, gerando uma reta com inclinação negativa, que representa a taxa de utilização de oxigênio, cujo valor numérico, em módulo, foi dividido pelo SSV do lodo do reator, gerando a TEUO (APHA, AWWA, WPCF, 1998).

Quanto maior a inclinação da reta, mais oxigênio é consumido em um menor intervalo de tempo, indicando maior atividade microbiana.

4.3.4. Fotos do lodo biológico

As fotos do lodo biológico foram obtidas, utilizando-se um analisador de imagens OLYMPUS OEV 143, com objetiva de 1000x, acoplado a um microcomputador e gerenciado pelo software Image Pro Plus.

4.3.5. Testes com oxidantes

4.3.5.1. Análise do residual de oxidantes

As análises de residuais de oxidantes foram realizadas, utilizando-se um método titulométrico, iodométrico, em que o titulante era o tiosulfato de sódio e o titulado o iodo. De acordo com o procedimento deste método, eram transferidos 40 mL de ácido sulfúrico a 20% para um erlenmeyer de 500 mL, sendo, depois, adicionados 1 mL de solução saturada de molibdato de amônio e 100 mL da amostra a ser analisada. Eram, então, adicionados 20 mL de iodeto de potássio a 10% e 10 gotas solução de amido a 1%. Quando ocorria o aparecimento da coloração azul, a amostra era titulada com tiosulfato de sódio a 0,1N até o desaparecimento da coloração.

Este método foi adotado, pela Cenibra, para a análise do residual de oxidantes nos efluentes de entrada dos tanques de aeração.

4.3.5.2. Testes com concentração de residuais constantes

Os testes com residuais de oxidantes foram feitos, em primeiro momento, com concentrações constantes de 0,05 mmol/L de peróxido de hidrogênio e 0,018 mmol/L de clorito de sódio, pois, estas eram as concentrações de residual de oxidantes mais comumente encontrada nos efluentes. Foram feitos, também, testes com concentração constante de 0,025 mmol/L de peróxido de hidrogênio e 0,009 mmol/L de clorito de sódio. Os oxidantes avaliados foram o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o ânion clorito (ClO_2^-), separadamente. Foram feitas soluções destes oxidantes, no efluente

coletado na canaleta de entrada do tanque de aeração 1 da Estação de Tratamento Biológico de Efluentes da Cenibra. Essas soluções foram adicionadas ao tanque de aeração da planta piloto por 24 horas, e tiveram a concentração de oxidantes avaliada em intervalos de 15 minutos a fim de fazer, se necessário, a manutenção dessa concentração através da adição de novas porções de oxidantes. Durante os testes, foram feitas análises de DQO e SST do efluente tratado, em intervalos de 2 horas. Foram feitas análises de IVL do lodo do tanque de aeração, em intervalos de 8 horas, e TEUO do mesmo lodo, também em períodos de 2 horas.

4.3.5.3. Testes com gradientes de concentração

Os testes com concentrações transientes de residuais foram realizados, aumentando-se, gradativamente, a concentração de residual durante 12 horas, e reduzindo nas 12 horas posteriores, ou seja, as concentrações sofreram acréscimos, ou decréscimos, em períodos de duas horas (Quadro 2), sendo feitas as mesmas análises para o monitoramento da planta piloto. Os testes com gradiente de oxidantes foram realizados, para o peróxido e para o clorito, separadamente.

Quadro 2. Variação na concentração de residual de oxidantes com o tempo

Tempo (h)	[ClO ₂] (mmol/L)	[H ₂ O ₂] (mmol/L)
0	0,018	0,05
2	0,037	0,1
4	0,075	0,2
6	0,11	0,3
8	0,15	0,4
10	0,18	0,5
12	0,22	0,6
14	0,18	0,5
16	0,15	0,4
18	0,11	0,3
20	0,075	0,2
22	0,037	0,1
24	0,018	0,05

4.3.6. Análises estatísticas

Durante os testes com oxidantes foram avaliados DQO e SST do efluente tratado e IVL e TEUO do lodo do reator. Nos testes com concentrações constantes variáveis de resposta para cada concentração foram comparadas entre si.

O estudo dos efeitos do tempo sobre as variáveis de resposta, citadas anteriormente, foi feito por meio de análise de regressão, utilizando-se o programa SAS. Nos casos em que os modelos estatísticos foram os mesmos, para as duas concentrações avaliadas as equações ajustadas foram comparadas pelo teste de identidade de modelos, conforme metodologia proposta por REGAZZI (1993).

5. Resultados e Discussão

5.1. Testes com H₂O₂ em concentrações constantes de 0,05 e 0,025 mmol/L

Na Figura 4, são apresentadas as curvas de DQO do efluente tratado, em relação ao tempo, para as duas concentrações testadas. As duas equações, representadas pelas curvas, diferem estatisticamente, conforme mostrado nas tabelas de análises estatísticas no Anexo B.

Pode ser observado que os valores de DQO do efluente tratado do teste com 0,05 mmol/L são mais elevados que os valores do teste com 0,025 mmol/L, o que sugere que o peróxido de hidrogênio, em concentrações mais elevadas, é mais prejudicial à microbiota, influenciando a remoção de DQO.

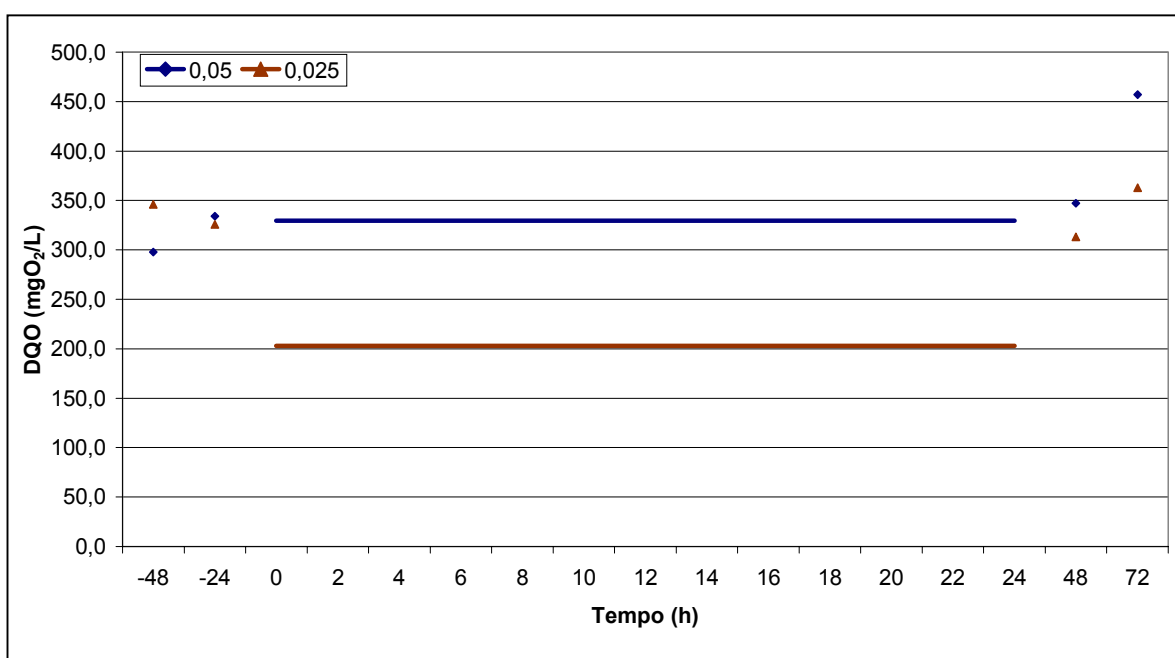


Figura 4. Variação da demanda química de oxigênio (DQO) solúvel do efluente tratado durante a dosagem de peróxido de hidrogênio a 0,05 mmol/L e a 0,025 mmol/L.

O gráfico apresentado na Figura 5 confirma a observação feita sobre a Figura 4 de que existe correlação entre a concentração de peróxido e a remoção de DQO, indicando a ação prejudicial do peróxido sobre a microbiota.

Vale observar, ainda, que houve uma elevação dos valores de DQO solúvel do efluente tratado após o término do teste, evidenciando o efeito retardado do peróxido sobre a remoção de DQO.

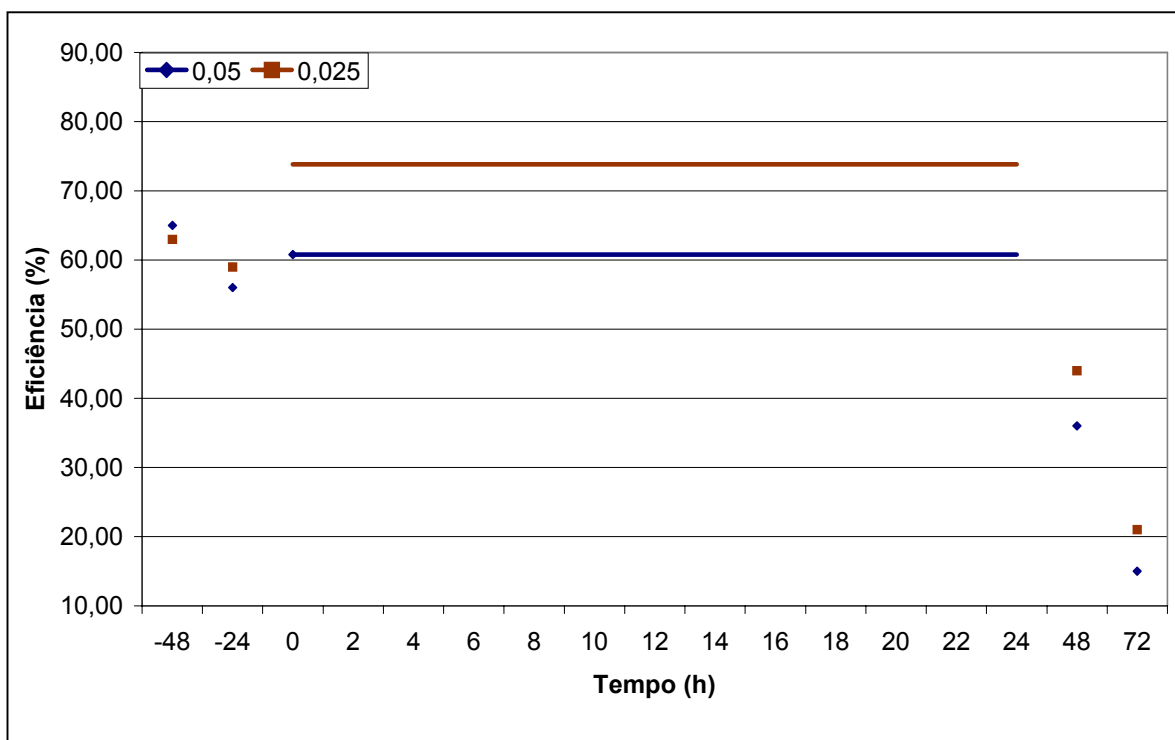


Figura 5. Variação da eficiência de remoção de DQO solúvel durante a dosagem de peróxido de hidrogênio a 0,05 mmol/L e a 0,025 mmol/L.

A análise de sólidos suspensos totais, neste caso, mede a concentração de lodo biológico, que está sendo arrastada no decantador secundário em virtude da ação dos oxidantes.

Na Figura 6, observa-se uma grande perda de lodo, causada pela presença do peróxido de hidrogênio, já nas primeiras horas do teste. Os níveis normais de concentração de SST no efluente eram de aproximadamente 20 mg/L, passando para níveis próximos de 120 mg/L já nas primeiras duas horas de teste, retornando aos níveis mais baixos quando a dosagem de peróxido foi interrompida, o que evidencia a ação deletéria do peróxido sobre a biota do reator da planta piloto. Esta perda gera um aumento considerável nos valores de DQO total do efluente, uma vez que os microorganismos suspensos neste efluente são contabilizados como DQO.

No gráfico da Figura 6 ainda é possível observar a recuperação do sistema após o término do teste, diminuindo os arrastes e a turbidez do efluente tratado indicando a melhora na formação do floco biológico.

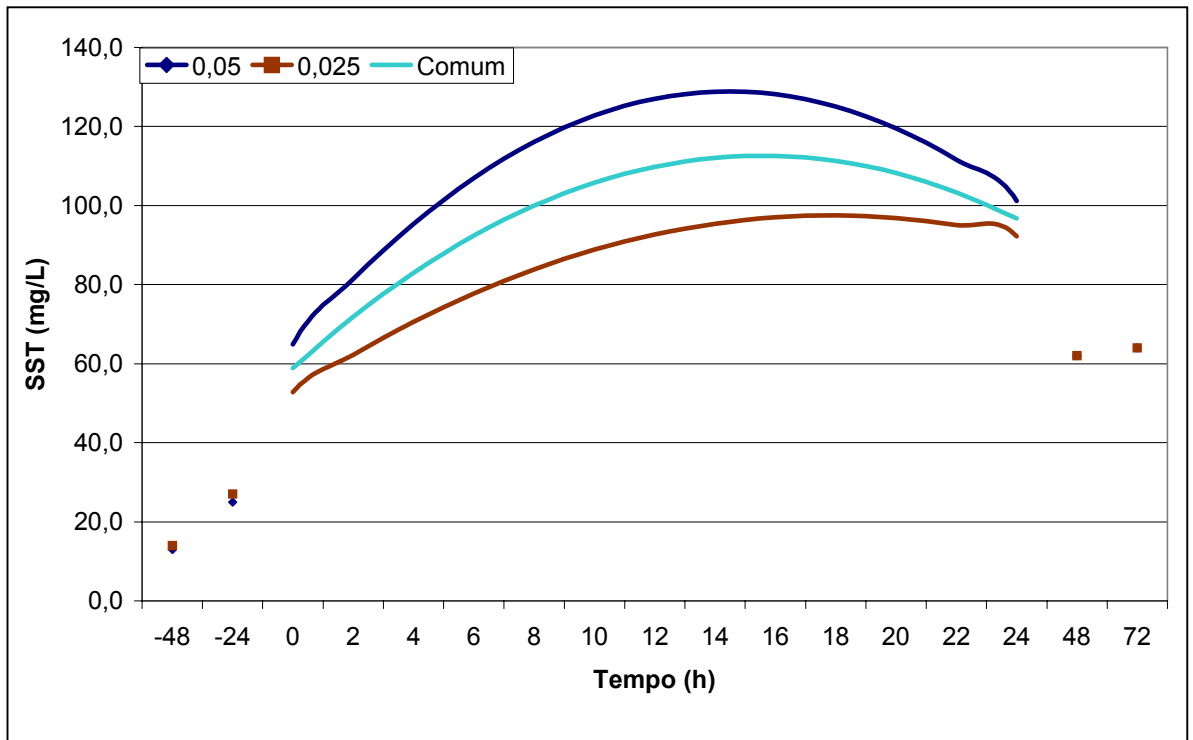


Figura 6. Variação da concentração de sólidos suspensos totais (SST) no efluente tratado durante a dosagem de peróxido de hidrogênio a 0,05 mmol/L e a 0,025 mmol/L.

A Figura 6 apresenta três curvas, uma para a concentração de 0,05 mmol/L, outra para 0,025 mmol/L e uma terceira curva denominada “comum”. Esta terceira curva é o resultado do teste de identidade de modelos, que indica que as equações representadas pelas duas primeiras curvas não diferem significativamente ($p > 0,05$). Assim, a equação comum pode ser usada como uma estimativa das duas equações envolvidas.

Entretanto, a Figura 7 mostra comportamentos bem diferentes de TEUO, para as duas concentrações de peróxido, ocorrendo uma elevação inicial nos valores de TEUO para 0,05 mmol/L, mas uma queda em seus valores para 0,025 mmol/L.

De acordo com as Figuras 4 e 5, as concentrações mais elevadas de peróxido são mais prejudiciais à microbiota. A Figura 7, entretanto, mostra um comportamento contrário, até mesmo por que as equações que geraram as curvas são diferentes, conforme mostrado nos quadros contendo os resultados das análises estatísticas no Anexo B.

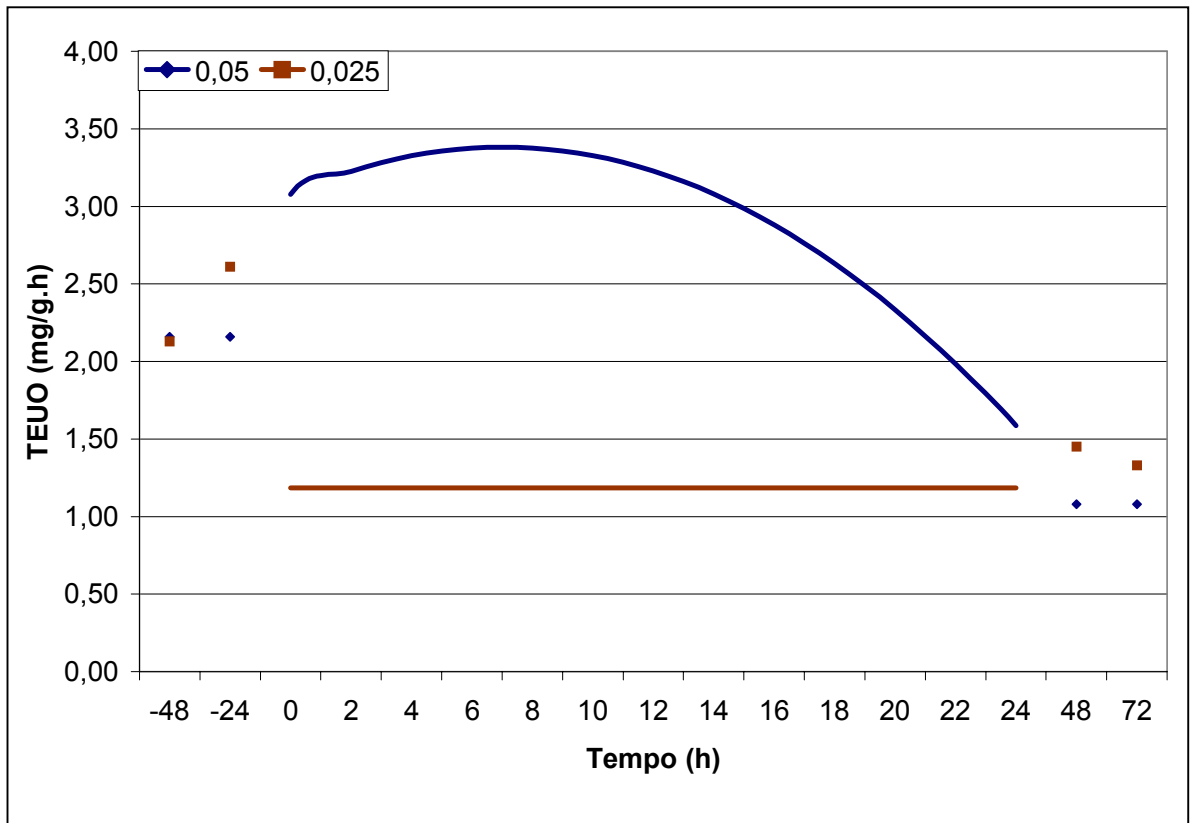


Figura 7. Variação da taxa específica de utilização de oxigênio (TEUO) durante a dosagem de peróxido de hidrogênio a 0,05 mmol/L e a 0,025 mmol/L.

Alguns estudos comprovam que a pré-oxidação de efluentes com oxidantes fortes, antes do tratamento biológico, promove a oxidação da matéria orgânica presente nos efluentes, incrementando sua biodegradabilidade (BROWERS et al., 1989). Isso pode explicar o aumento imediato da taxa de utilização de oxigênio, observado na Figura 7, devido a uma maior disponibilização da matéria orgânica, para o teste com 0,05 mmol/L, até que os efeitos deletérios do peróxido começam a manifestar-se diminuindo esta taxa. Entretanto, esse fenômeno não foi observado em nenhum outro teste.

A. Rotífero saudável (1000x)



B. Rotífero morto, após dosagem de H₂O₂ (1000x)

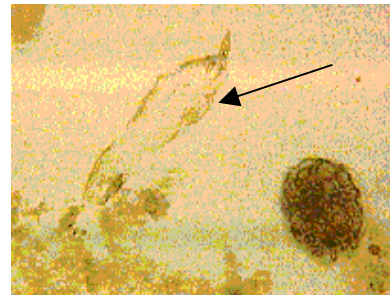


Figura 8. Fotografias do lodo do reator da planta piloto, antes (A) e após (B) a dosagem de peróxido.

A ocorrência de microorganismos mortos, como mostrado na Figura 8B, foi observada somente após os testes com oxidantes, tanto na suspensão do reator quanto no lodo flotado, sendo que a flotação só foi observada nos testes com dosagem constante de peróxido a 0,05 mmol/L.

O índice volumétrico do lodo também foi avaliado em intervalos de 8 horas, durante os testes, sendo observado que os valores de IVL sofreram a mesma tendência de variação durante o teste com peróxido de hidrogênio, com elevação dos valores durante as primeiras horas do teste e posterior queda. uma pequena variação nos valores deste índice, conforme Figura 9.

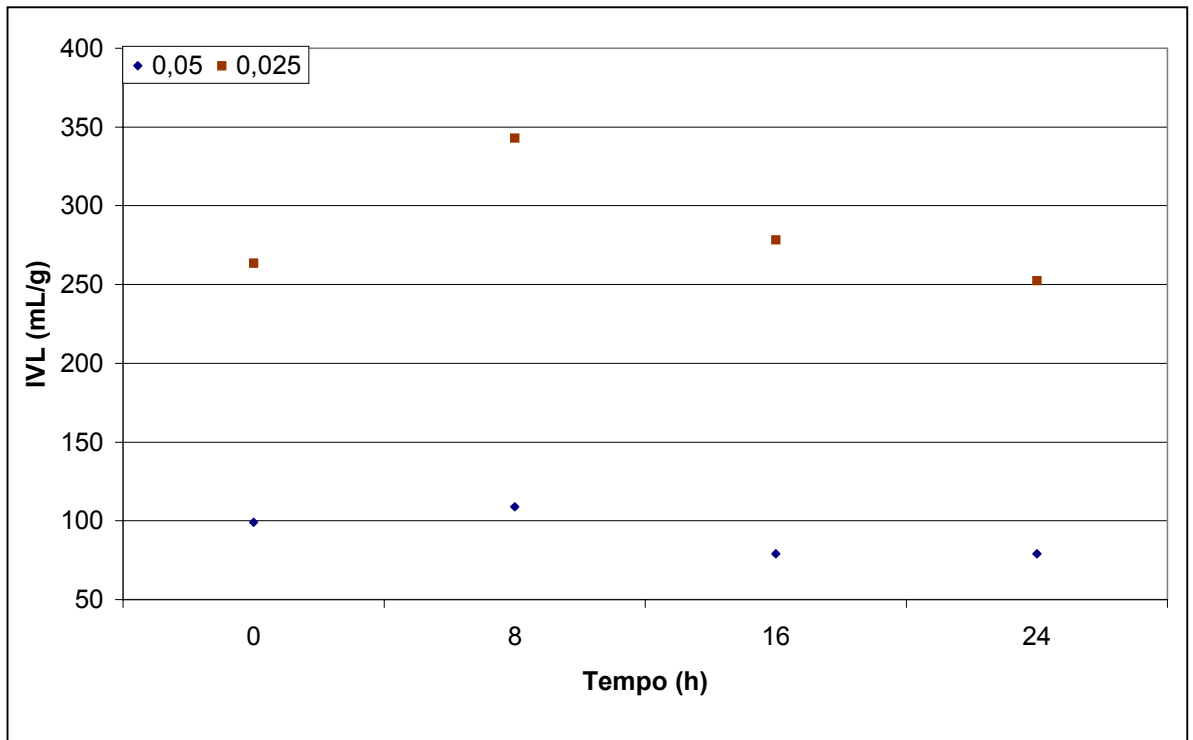


Figura 9. Variação do índice volumétrico do lodo (IVL) durante a dosagem de peróxido de hidrogênio a 0,05 mmol/L e a 0,025 mmol/L.

5.2. Testes com ClO_2^- em concentrações constantes de 0,018 mmol/L e 0,009 mmol/L

Na Figura 10 não é possível observar uma correlação entre a concentração de clorito e a DQO do efluente tratado.

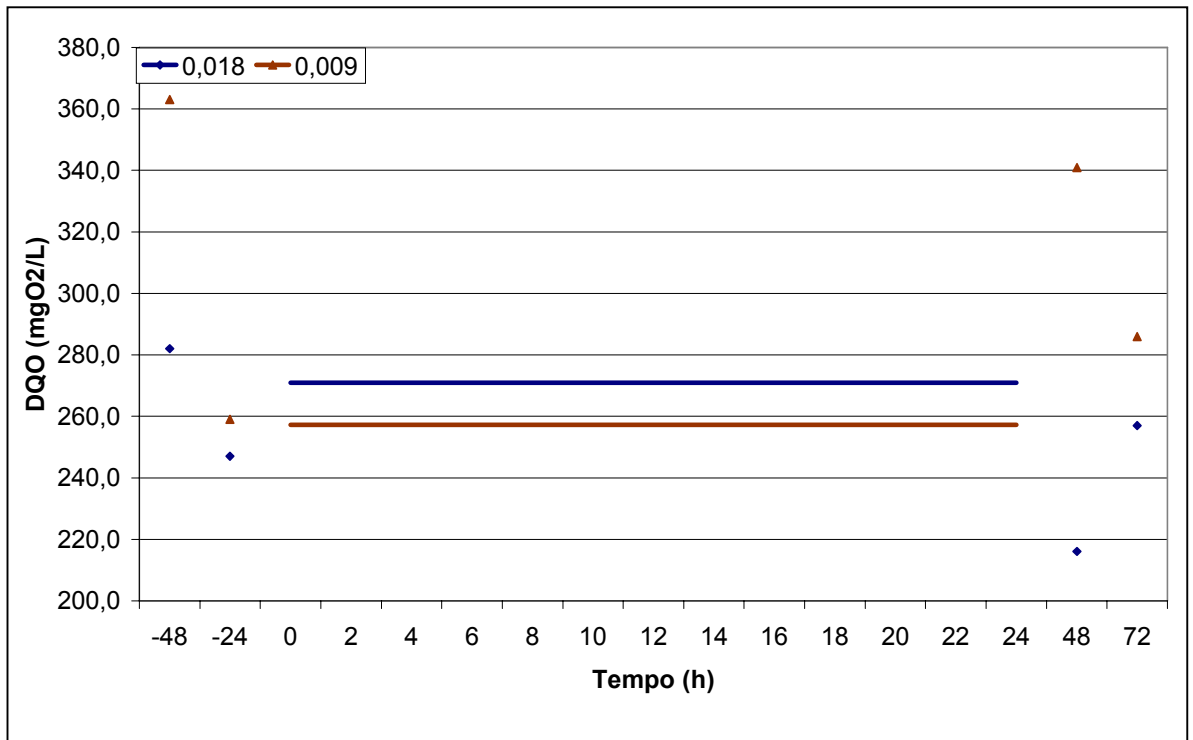


Figura 10. Variação da demanda química de oxigênio (DQO) solúvel durante a dosagem de clorito de sódio a 0,018 mmol/L e a 0,009 mmol/L.

Já a eficiência de remoção de DQO mostrou comportamentos diferentes, em cada teste, sendo possível observar que na Figura 11, para 0,018 mmol/L não houve nenhum modelo que se ajustasse aos dados, assumindo, assim, um valor médio de 68,1%, enquanto para o teste com 0,009 mmol/L houve um aumento considerável na remoção de DQO, nos dias anteriores ao teste, e um ligeiro aumento durante o teste.

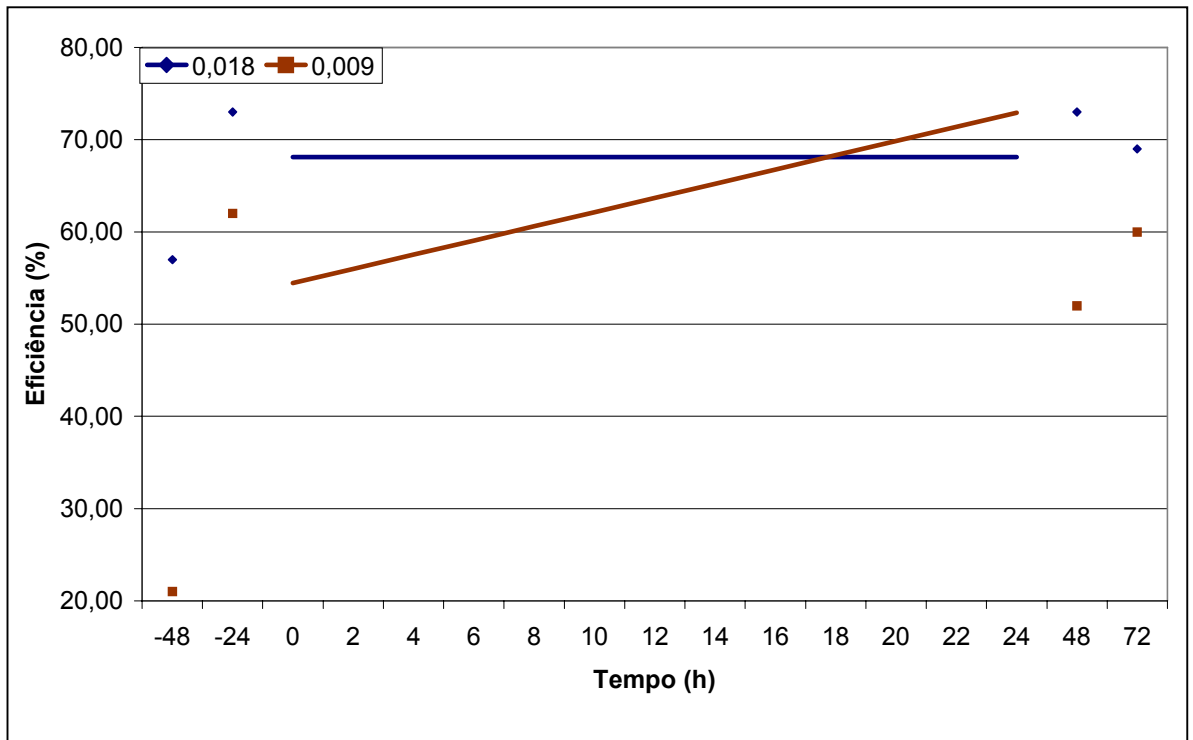


Figura 11. Variação da eficiência de remoção de DQO solúvel durante a dosagem de clorito de sódio a 0,018 mmol/L e a 0,009 mmol/L.

Nos testes com clorito, não foi possível observar as relações entre a concentração e remoção de DQO, como nos testes com peróxido, o que sugere que a ação do peróxido seja mais marcante que a do clorito.

Na Figura 12, que apresenta a variação da concentração de SST no efluente tratado, observa-se uma variação muito semelhante à mostrada nos testes com peróxido, em que ocorre um grande arraste de lodo, já nas primeiras horas do teste, e uma diminuição após cessada a dosagem de oxidante, indicando a recuperação do sistema em relação à formação do floco biológico. Entretanto, não houve modelo estatístico que se ajustasse aos dados, que são mostrados sem tratamento.

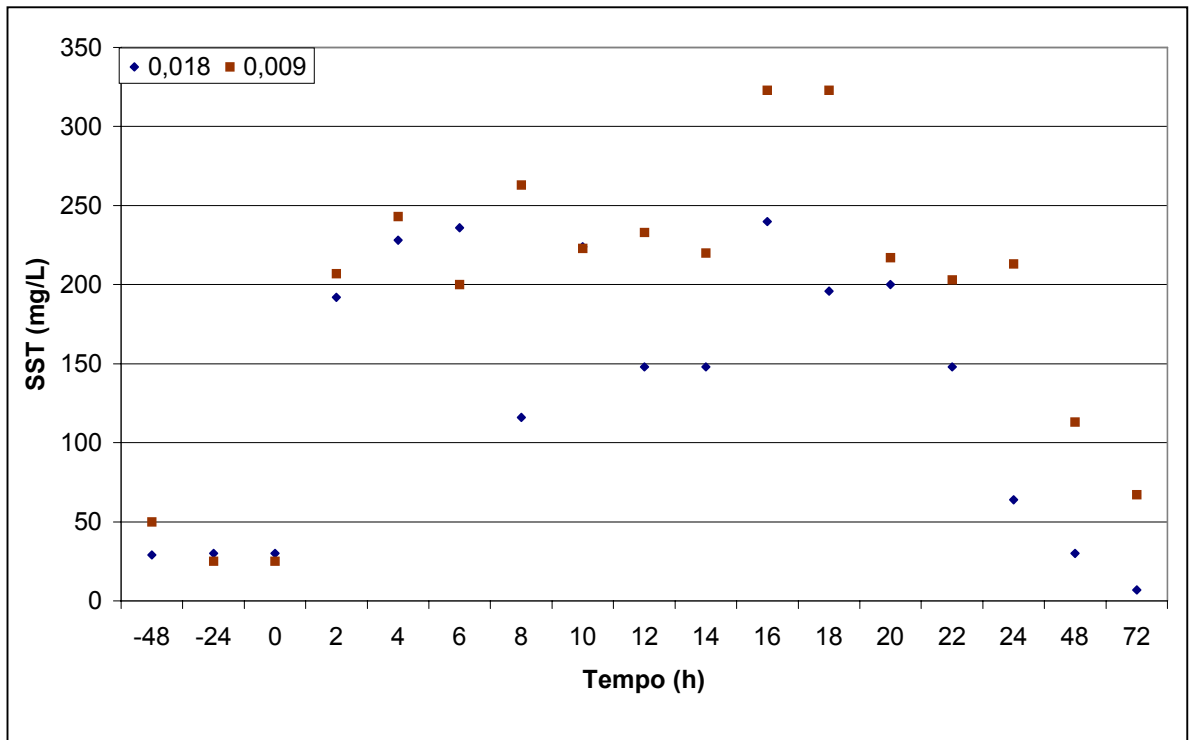


Figura 12. Variação da concentração de sólidos suspensos totais (SST) durante a dosagem de clorito de sódio a 0,018 mmol/L e a 0,009 mmol/L.

As análises de TEUO mostraram um comportamento inverso, quando comparadas. No teste com 0,05 mmol/L, foi observada uma elevação dos valores de TEUO, enquanto no teste com 0,009 mmol/L houve um decréscimo nos valores, não havendo, portanto, correlação entre a concentração de clorito e a TEUO, como pode ser observado na Figura 13.

As análises de TEUO são baseadas em medições de oxigênio dissolvido e tentam demonstrar a ação bacteriana na remoção da matéria orgânica dissolvida no afluente aplicado ao reator biológico. Efluentes tóxicos aos microorganismos ocasionam diminuição da taxa de utilização de oxigênio, entretanto, essa taxa pode ser afetada por outras variáveis e não demonstrar imediatamente a ação prejudicial da toxicidade do efluente, dificultando a análise dos resultados.

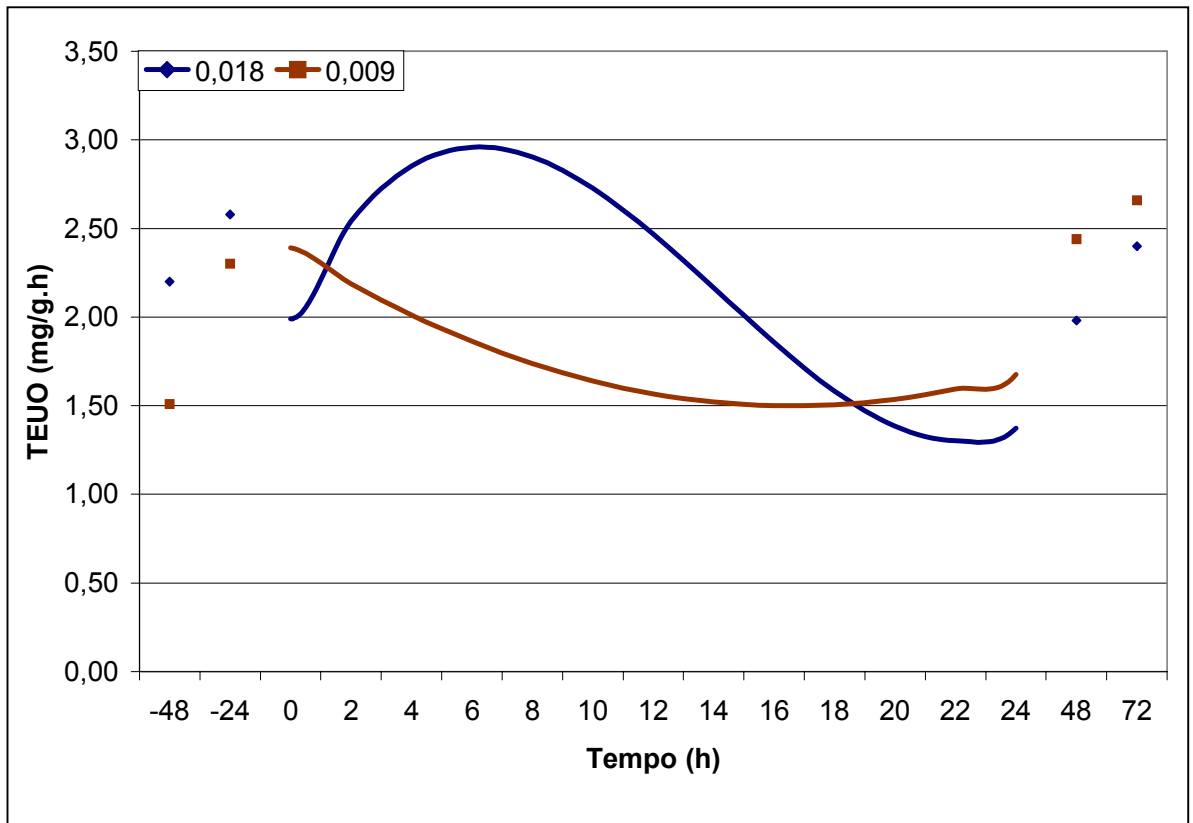


Figura 13. Variação da taxa específica de utilização de oxigênio (TEUO) durante a dosagem de clorito de sódio a 0,018 mmol/L e a 0,009 mg/L.

O índice volumétrico do lodo, entretanto, apresentou comportamentos bem diferentes para cada concentração, conforme na Figura 14. No teste com 0,05 mmol/L, foi observada uma elevação nos valores de IVL, enquanto no teste com 0,009 mmol/L ocorreu uma diminuição nos valores de IVL, provavelmente, devido à morte de bactérias filamentosas.

Vale ressaltar que os lodos biológicos utilizados nos testes eram diferentes, ou seja, tinham diferentes concentrações de bactérias filamentosas, o que explica a diferença de comportamento.

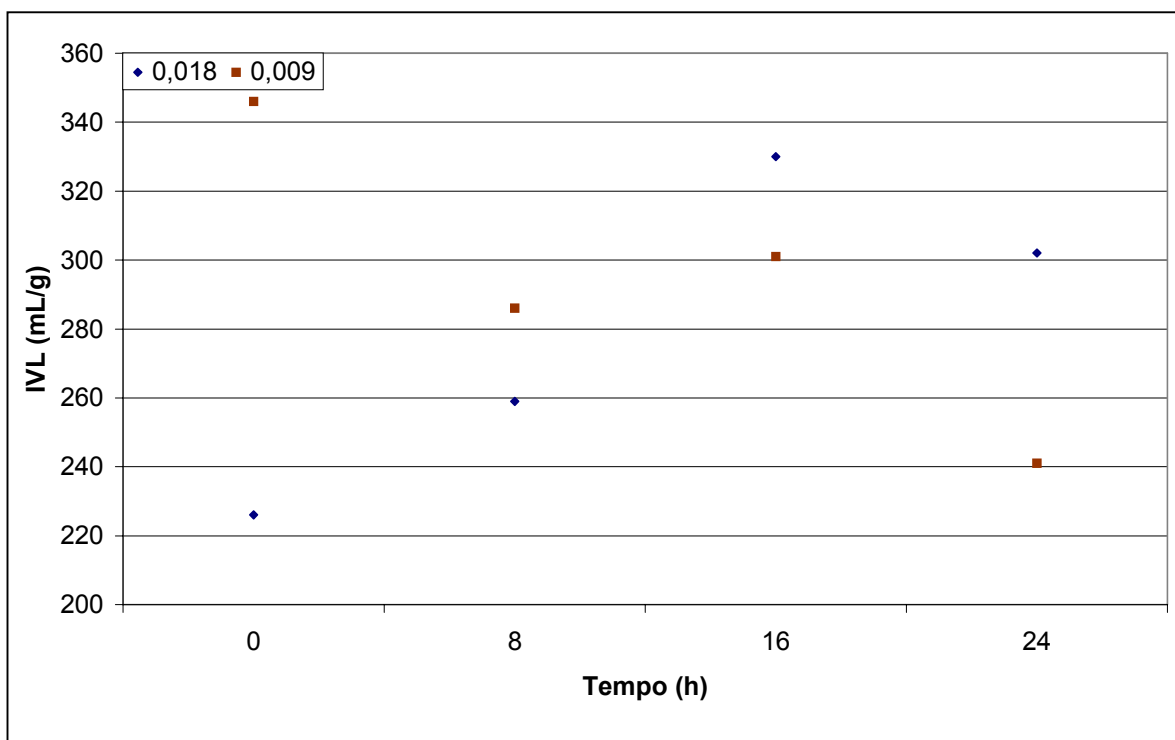


Figura 14. Variação do índice volumétrico do lodo (IVL) durante a dosagem de clorito de sódio a 0,018 mmol/L.

5.3. Teste com gradiente de concentração de H_2O_2

Os resultados obtidos neste teste foram muito próximos aos observados nos testes com concentração constante de oxidante, ocorrendo perdas de lodo, diminuição nos valores de TEUO e IVL. Na Figura 15, observa-se, que durante o teste com peróxido de hidrogênio, ocorreu um aumento nos valores de DQO do efluente, acompanhando o aumento do residual de oxidante, quando comparados aos valores anteriores ao teste, retornando para patamares iniciais com a diminuição na concentração deste residual. Entretanto, devido à grande variação dos valores de DQO, não houve nenhum modelo matemático que se ajustasse aos mesmos, gerando um valor médio de 339,7 mgO_2/L . Novamente pode ser observada a elevação nos valores de DQO do efluente tratado após o término do teste demonstrando o efeito deletério do peróxido de hidrogênio.

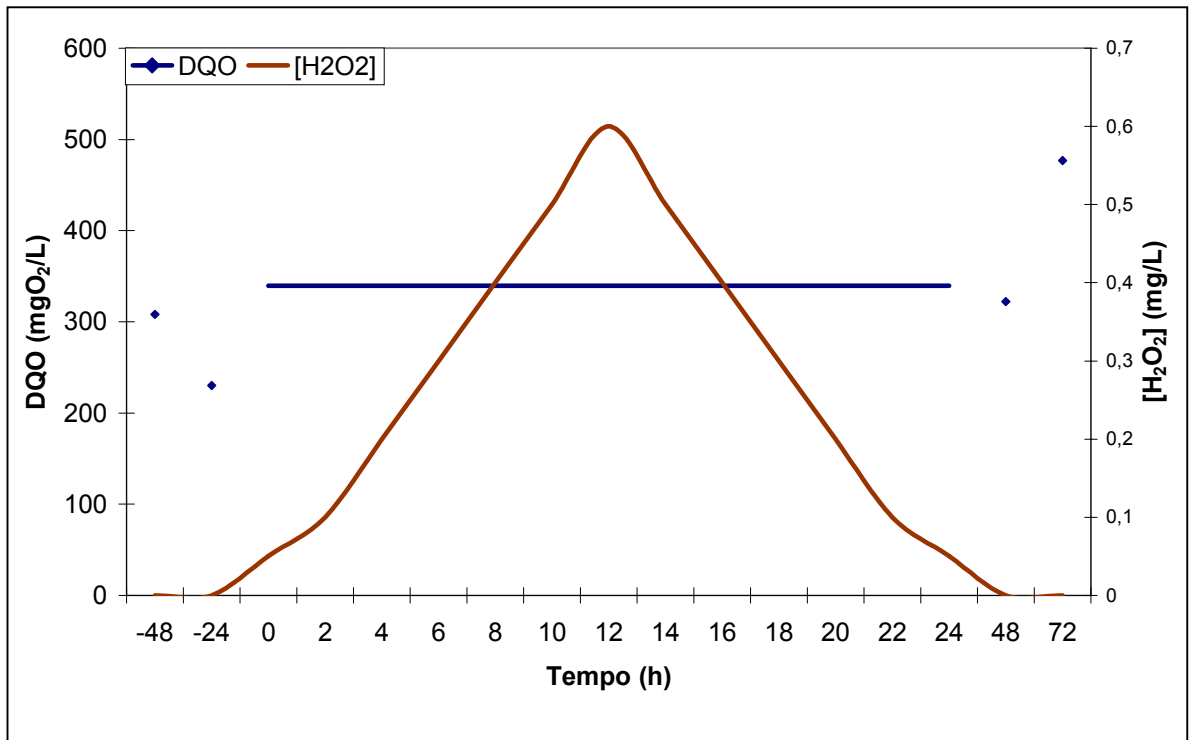


Figura 15. Variação da demanda química de oxigênio (DQO) solúvel durante o gradiente de H₂O₂.

Na Figura 16, observa-se a variação na eficiência de remoção de DQO, que atinge o valor mínimo após a dosagem de peróxido a 0,6 mmol/L, sugerindo que o peróxido em concentração tão elevada quanto 0,6 mmol/L é capaz de afetar a remoção de matéria orgânica.

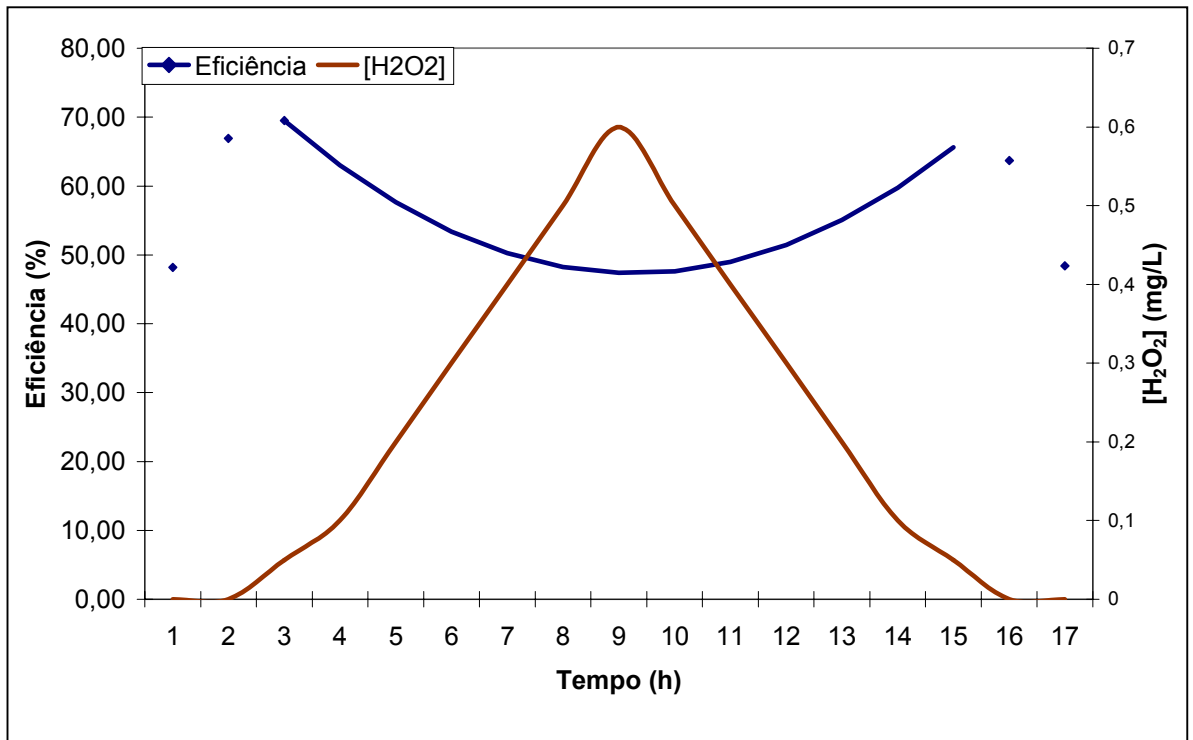


Figura 16. Variação da eficiência de remoção de DQO durante o gradiente de H₂O₂.

Durante o teste com gradiente de peróxido, houve grande perda de lodo através do decantador secundário, a maior registrada, chegando a valores próximos de 700 mg/L, nas últimas horas do teste, confirmando a ação extremamente prejudicial de condições transientes, principalmente de oxidantes, ao sistema, conforme a Figura 17, que também mostra a recuperação do sistema quanto à formação do floco biológico, após a dosagem de peróxido de hidrogênio.

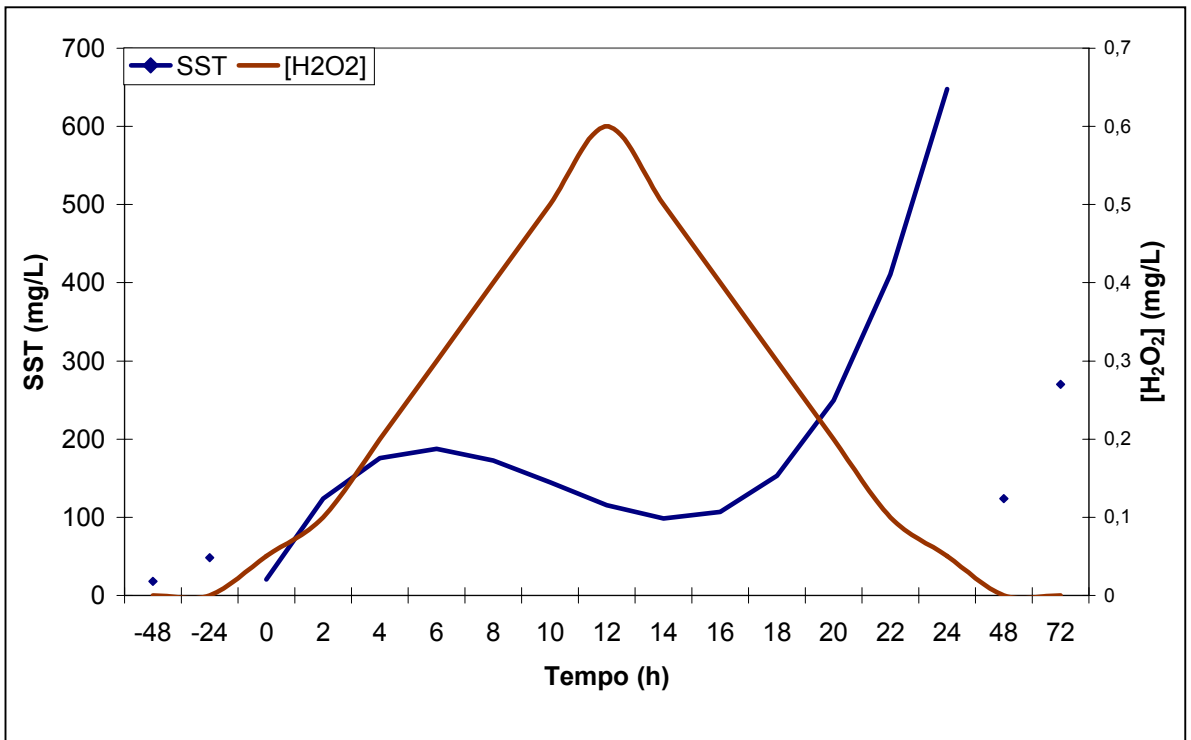


Figura 17. Variação da concentração de sólidos suspensos totais (SST) durante o gradiente de H₂O₂.

Conforme mostrado na Figura 18, os valores da TEUO sofreram uma elevação, no início do teste, e queda após a dosagem de 0,6 mmol/L, retornando aos patamares normais após o término do teste.

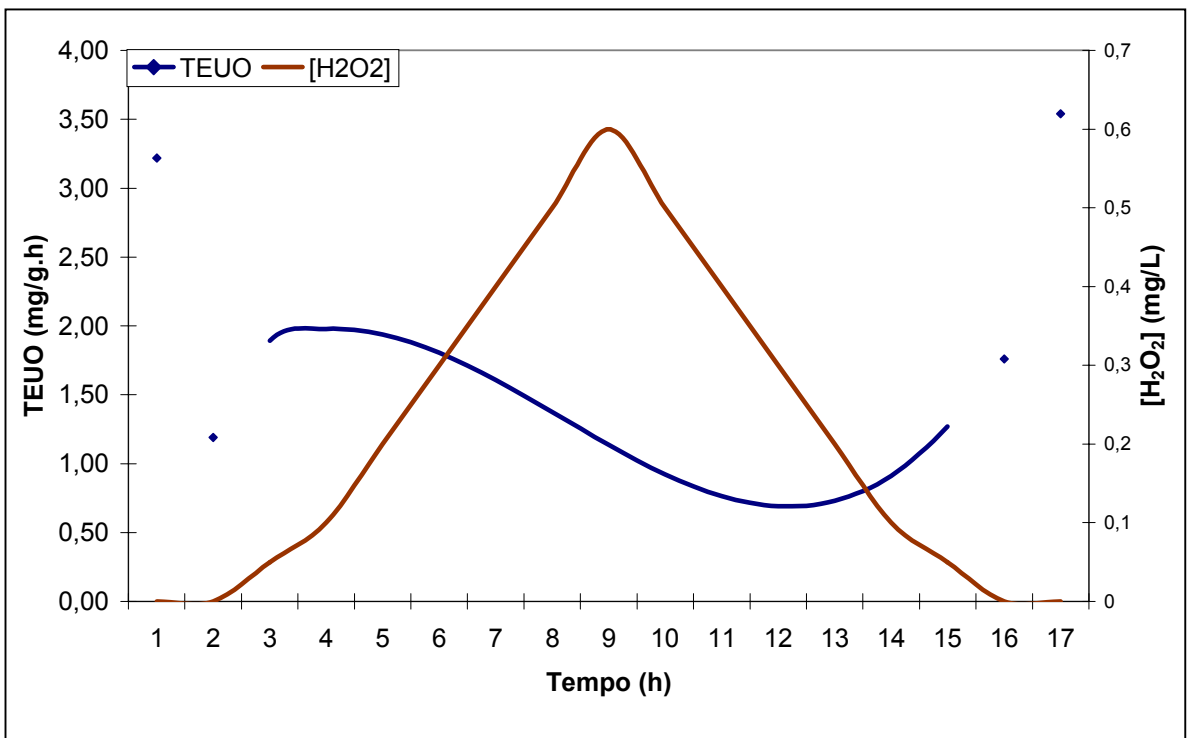


Figura 18. Variação da taxa específica de utilização de oxigênio (TEUO) durante o gradiente de H_2O_2 .

Já o índice volumétrico do lodo sofreu considerável aumento durante o teste devido à intensa dispersão do lodo proporcionada pela ação do peróxido, conforme Figura 19.

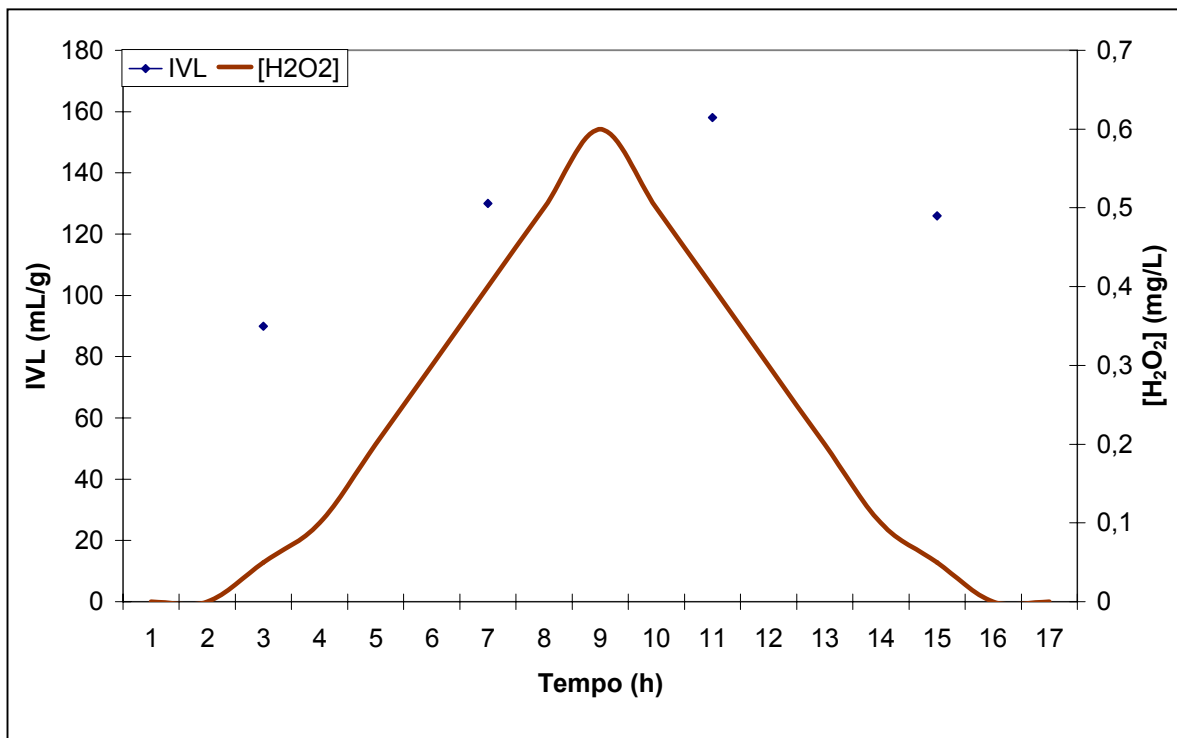


Figura 19. Variação do índice volumétrico do lodo (IVL) durante o gradiente de H_2O_2 .

5.4. Teste com gradiente de concentração de ClO_2^-

Analisando os resultados do teste com gradiente de clorito, observa-se que, durante o teste, houve diminuição dos valores de DQO solúvel do efluente tratado, com uma posterior elevação, como é mostrado na Figura 20.

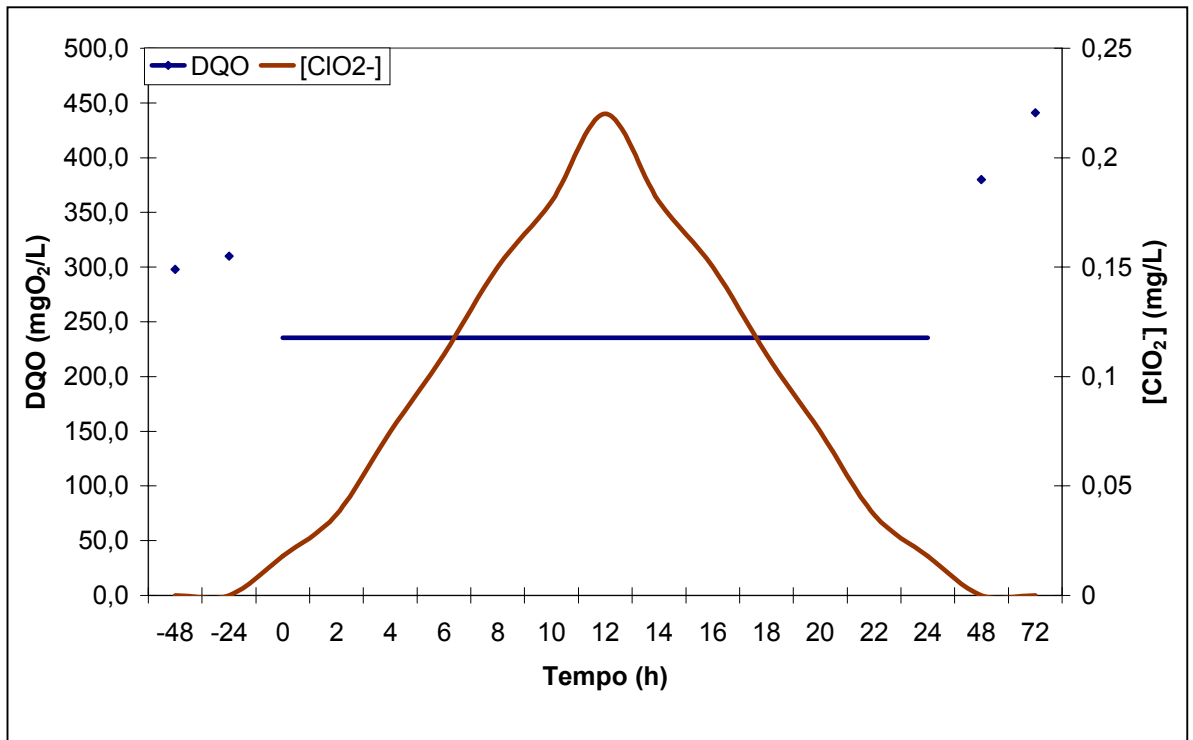


Figura 20. Variação da demanda química de oxigênio (DQO) solúvel durante o gradiente de ClO_2^- .

Entretanto, na Figura 21, nota-se que a eficiência de remoção de DQO solúvel sofreu uma grande elevação durante o teste, quando comparada com valores anteriores e posteriores a este. Isso sugere que o gradiente de clorito não tem ação sobre a microbiota, quanto a eficiência de remoção de DQO mesmo sendo responsável por grandes perdas de lodo.

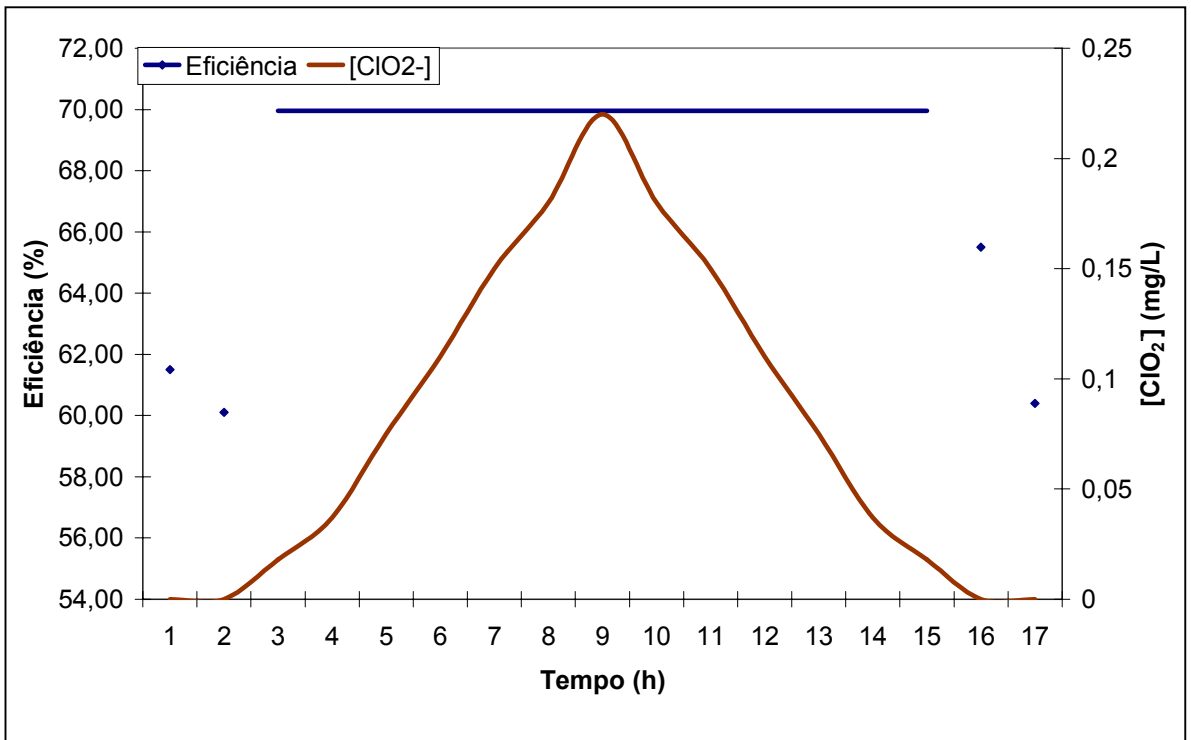


Figura 21. Variação da eficiência de remoção de DQO solúvel durante o gradiente de ClO_2^- .

A perda de lodo no decantador secundário, também, foi um fato marcante no teste com clorito, como é mostrado na Figura 22. O arraste iniciou-se bem no início do teste, cessando após o término deste.

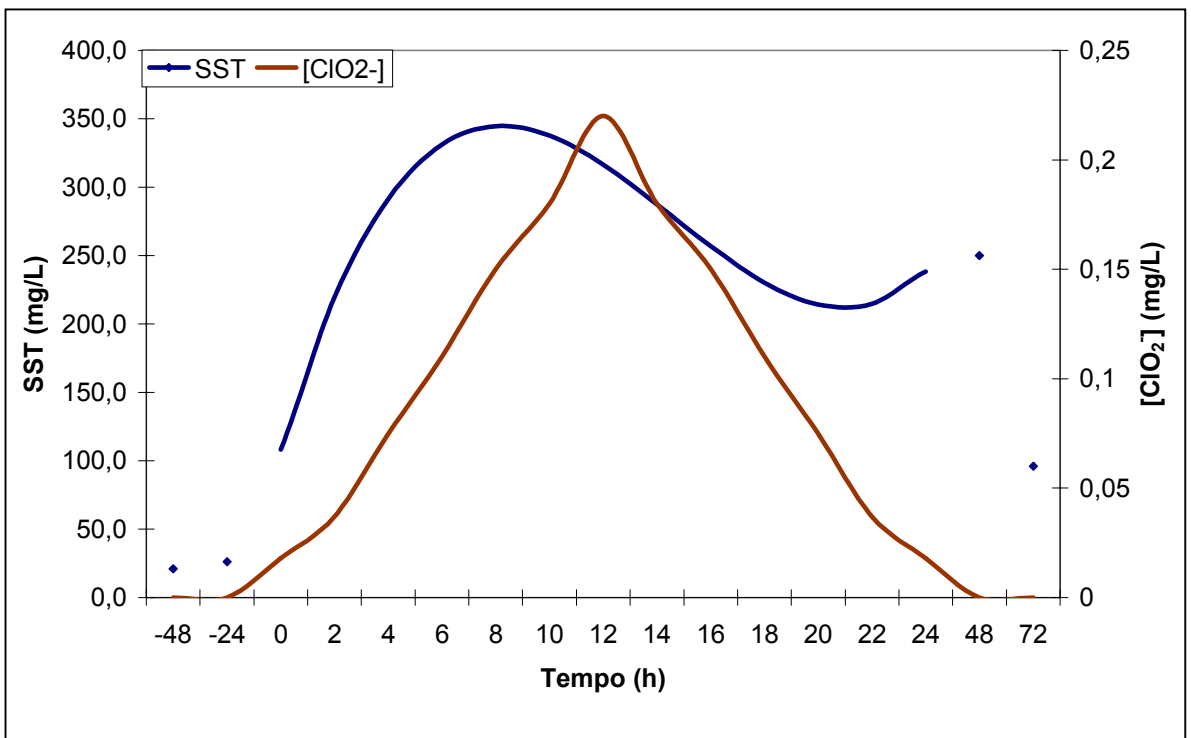


Figura 22. Variação da concentração de sólidos suspensos totais (SST) durante o gradiente de ClO_2^- .

A taxa de consumo de oxigênio também sofreu influência do gradiente de clorito, como pode ser observado na Figura 23. Os valores de TEUO sofreram queda, durante a dosagem do oxidante, e elevação após o término do teste, indicando o efeito danoso do clorito sobre a microbiota.

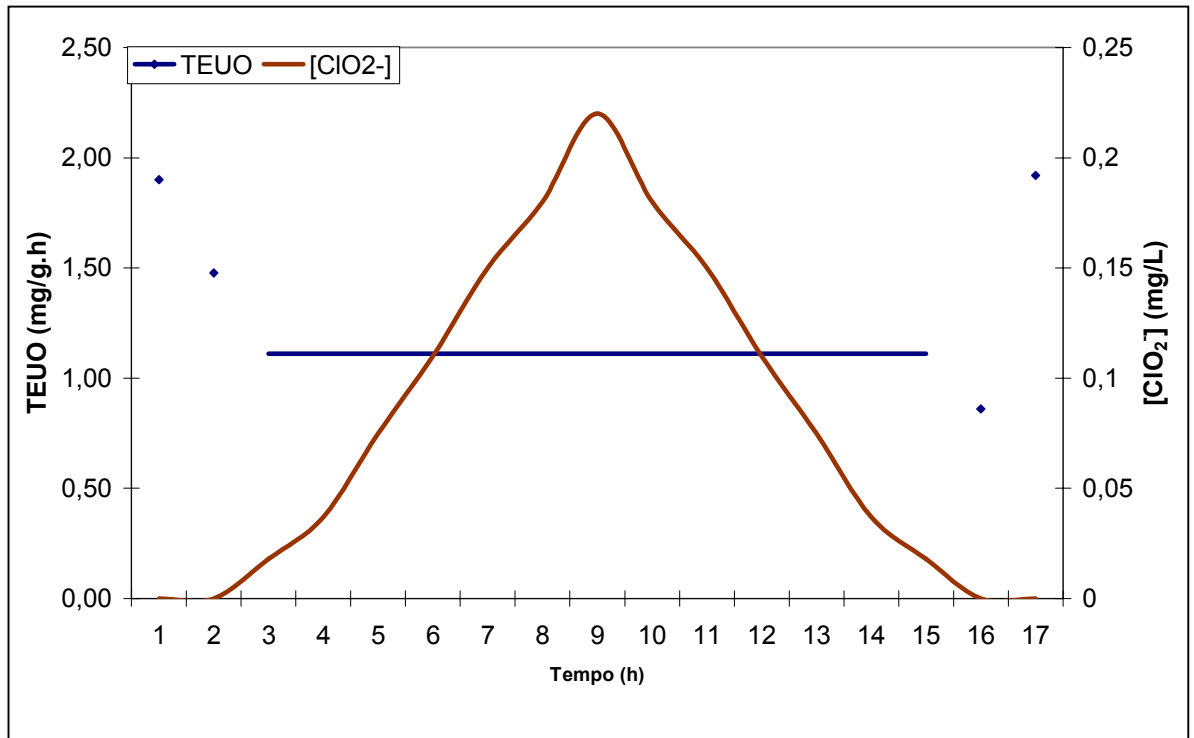


Figura 23. Variação da taxa específica de utilização de oxigênio (TEUO) durante o gradiente de ClO_2^- .

Os valores de IVL sofreram elevação durante o teste, mostrada na Figura 24, provavelmente devido à morte de filamentosas.

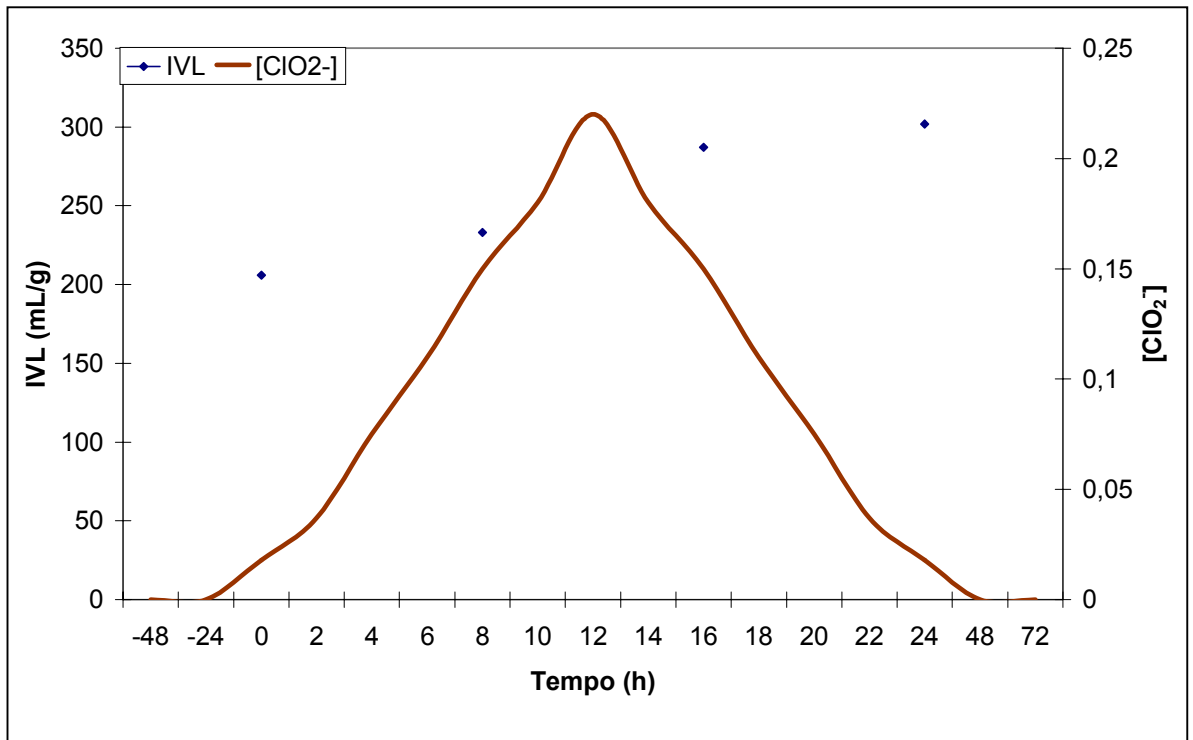


Figura 24. Variação do índice volumétrico do lodo (IVL) durante o gradiente de ClO_2^- .

6. Conclusões

Os testes com peróxido de hidrogênio mostraram a influência deste oxidante sobre a microbiota de um sistema de lodos ativados, quanto à remoção de DQO, sendo que, nos testes com concentração constante, observa-se uma relação entre o aumento na concentração de oxidante e a remoção, em que uma maior concentração proporcionou menor remoção. Os testes com clorito à concentração constante não apresentaram esta relação. Nos testes com gradiente de concentração, a influência do peróxido sobre a remoção de DQO volta a ser observada, principalmente após a dosagem de maior concentração – 0,6 mmol/L – apesar da grande variação nos valores. O mesmo, novamente, não foi observado no teste com gradiente de clorito, o que sugere que a ação do peróxido de hidrogênio sobre a remoção de DQO é mais marcante.

Com relação ao arraste de lodo, todos os testes demonstraram que os residuais de oxidantes promovem grandes perdas de massa nos decantadores secundários, tornando os efluentes tratados bastante turvos. No teste com concentração constante de peróxido, também observou-se relação entre o aumento da concentração e a perda de lodo, principalmente no teste com gradiente de peróxido, que proporcionou a maior perda observada (700 mg/L de SST). Já nos testes com clorito, não foi possível estabelecer nenhuma relação entre a concentração e o arraste de lodo, apesar da ocorrência de grandes perdas. Em todos os testes foram observados os efeitos deletérios na formação do floco biológico.

As análises de TEUO mostram a atividade microbiana através do consumo de oxigênio dissolvido e, conseqüentemente de matéria orgânica, perante a presença e variação das concentrações de residuais de oxidantes. Em alguns casos, foi possível estabelecer relação entre a presença de oxidantes e o consumo de oxigênio, podendo-se observar uma diminuição da taxa de consumo, quando se aplicou o oxidante. Entretanto, como observado para os outros parâmetros, devido à grande variação dos valores de TEUO, não foi possível ajustar modelos matemáticos aos dados de todos os testes, o que impediu o estabelecimento de relação entre a concentração de oxidante e TEUO.

As análises de IVL indicaram, principalmente, a influência da diminuição da quantidade de bactérias filamentosas, proporcionando variações distintas para cada teste e, até mesmo, para cada concentração, já que o lodo biológico utilizado possuía uma relação de bactérias filamentosas e formadoras de floco diferente para cada teste.

Apesar das grandes variações observadas nos dados obtidos, ainda foi possível ajustar alguns modelos matemáticos aos mesmos. Entretanto, às vezes, a correlação entre os dados e os modelos era incontestavelmente baixa, mas fornecia uma boa indicação da tendência, o que era o objetivo das análises estatísticas.

Em geral, observou-se que os residuais de oxidantes devem ser evitados nos efluentes enviados aos reatores de um sistema de tratamento biológico de efluentes, principalmente de lodos ativados, pois, causam grandes perdas de massa microbiana, tornando os flocos dispersos e leves, podendo causar diminuições nas eficiências de remoção de matéria orgânica.

7. Bibliografia

APHA, AWWA, WPCF. **Standard Methods for Water and Wastewater Examination**. 14^a edição. Washington, 1998.

BAKER, E. R. Using chlorine dioxide for slime control in alkaline paper machine systems. **Tappi Journal**, v. 64, n. 8, p. 91-93, 1981.

BROWERS, A. R.; GADDIPATI, P.; ECKENFELDER, W. W.; MONSEN, R. M. Treatment of toxic or refractory wastewaters with hydrogen peroxide. **Water Science and Technology**, v. 21, p. 477-486, 1989.

CETESB. Microbiologia de lodos ativados. **Apostila de Cursos e Treinamentos Práticos Especializados**, São Paulo, 1999.

CHIARI, C.; MAGGIAN, I.; SCHIRCH, P. O tratamento microbiocida dos circuitos de água branca com peróxido de hidrogênio. **O Papel**, n. 8, p. 37-43, agosto de 1990.

COLE, C. A.; STAMBERG, J. P.; BISHOP, D. F. Hydrogen peroxide cures filamentous growth in activated sludge. **Journal WPCF**, v. 45, n. 5, p. 829-836, 1973. (Citado por LARICH & DUFF, 1997).

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp Bleaching: principles and practice**. Atlanta, Georgia, E.U.A., 868 p., 1996.

FOELKEL, C.; GALLARDO, V. R.; STENZEL, L.; GOÇALVES, S.; ALMEIDA, R.; CARDOSO, S. M.; CUNHA, M. S.; FERREIRA, G. W. **Acute toxicity of the sixteen most usually found chemicals in bleaching plant effluents**. *Transparências*.

FUCHS, A.; STAUDINGER, G. Characterizing the clarification of the supernatant of activated sludges. **Water Research**, v. 33, n. 11. p. 2527-2534, 1999.

GRADY, C. P. L.; LIM, H. C. **Biological wastewater treatment – Theory and Applications**, New York, Marcel Dekker Inc., 1980, p. 963.

GUWY, A. J.; HAWKES, F. R.; MARTIN, S. R.; HAWKES, D. R.; CUNNAH, P. A technique for monitoring hydrogen peroxide concentration off-line and on-line. **Water Research**, v. 34, n. 8, p. 2191-2198, 2000.

JENKINS, D.; RICHARD, M. G.; DAIGGER, G. T. **Manual on the causes and control os activated sludge bulking and foaming**. 2 ed. Lewis Publishers. 1993.

LARISCH, B. C.; DUFF, S. J. B. Effect of DTPA and EDTA on activated sludge reactors treating bleached kraft mill effluent. In: INTERNATIONAL ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1999, Nashville. **Proceedings...** Oregon: 1999, v. 1, p. 401-413.

LARISCH, B. C.; DUFF, S. J. B. Effect of H₂O₂ on characteristics and biological treatment of TCF bleached pulp mill effluent. **Water Research**, v. 31, n. 7, p. 1694-1700, 1997.

LARISCH, B. C.; DUFF, S. J. B. Effect of H₂O₂ and DTPA on the characteristics and treatment of TCF (Totally Chlorine-Free) and ECF (Elementally Chlorine-Free) kraft pulping effluents. **Water Science Technology**, v. 35, n. 2-3, p. 163-171, 1997.

LEDAKOWICZ, S.; GONERA, M. Optimization of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2511-2516, 1999.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering**, California: McGraw-Hill, 1979, 920 p.

MIDDLETON, F. M. **Advanced Wastewater Treatment Technology**. In: Water Renovation and Reuse. New York: Academic Press, 1977, 463 p.

NELSON, P. J.; STAUBER, J. L.; GUNTHORPE, L.; DEAVIN, J. G.; MUNDAY, B. L.; KRASSOI, R. Toxicity testing of effluents from ECF and TCF bleaching of eucalypt kraft pulps.

PEDAHZUR, R.; SHUVAL, H. I.; ULITZUR, S. Silver and hydrogen peroxide as potential drinking water disinfectants: their bactericidal effects and possible modes of action. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 11-12, p. 87-93, 1997.

RAMALHO, R. S. **Introduction to wastewater treatment**, New York, Academic Press Inc., 1983, 580 p.

REGAZZI, A. Teste para verificar a identidade de modelos de regressão e a igualdade de alguns parâmetros num modelo polinomial ortogonal. **Revista Ceres**, v. 40, n. 228, p. 176-195, 1993.

ROBITAILLE, M. A. Hydrogen peroxide: a versatile bleaching agent. **Pulp and Paper Canada**, v. 89, n. 12, p. 411-414, 1988.

SAWYER, C. N. Milestones in the development of the activated sludge process. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 37, n. 2, p. 151, 1965.

SAX, N. I. **Industrial Pollution**, New York: Van Nostrand Reinhold, 1974, 702 p.

SCHNELL, A.; SABOURIN, M. J.; SKOG, S.; GARVIE, M. Chemical characterization and biotreatability of effluents from an integrated alkaline-peroxide mechanical pulping/machine finish coated (APMP/MFC) paper mill. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 2-3, p. 7-14, 1997.

SCHROEDER, E. D. **Water and Wastewater Treatment**, California: McGraw-Hill, 1977, 370 p.

THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY, M.; FORSTER, C. F. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 275-286, 2001.

VON SPERLING, M. **Lagoas de Estabilização**, Belo Horizonte: SEGRAC, 1996, 134 p.

VON SPERLING, M. **Lodos Ativados**, Belo Horizonte: SEGRAC, 1997, 414 p.

WINKLER, M. Biological treatment of wastewater, West Sussex – England – Ellis Horwood Limited, p. 301, 1981.

ANEXOS

ANEXO A

Dados

Tabela 1. Dados dos testes com peróxido à concentração constante de 0,05 mmol/L

Tempo (horas)	DQOent. (MgO₂/L)	DQOsaí (MgO₂/L)	Eficiência (%)	SST (Mg/L)	TEUO (Mg/g.h)	IVL (ML/g)	IDB
-48	845	298	65	13	2,16	-	-
-24	758	334	56	25	2,16	-	-
0	822	329	60	25	2,91	99	387
2	822	337	60	124	3,14	-	-
4	822	294	59	96	3,43	-	-
6	822	326	64	112	3,56	-	-
8	770	340	58	124	3,57	109	365
10	770	281	56	124	3,38	-	-
12	770	381	64	128	3,38	-	-
14	770	351	51	120	2,90	-	-
16	941	329	63	116	2,65	79	319
18	941	333	65	120	2,22	-	-
20	941	346	65	116	2,31	-	-
22	941	356	63	108	2,49	-	-
24	941	280	62	116	1,49	79	245
48	538	347	36	62	1,08	-	-
72	537	457	15	64	1,86	-	-

Tabela 2. Dados dos testes com peróxido de hidrogênio à concentração constante de 0,025 mmol/L

Tempo (horas)	DQOent. (MgO₂/L)	DQOsaí (MgO₂/L)	Eficiência (%)	SST (Mg/L)	TEUO (Mg/g.h)	IVL (ML/g)	IDB
-48	927	346	63	14	2,13	-	-
-24	794	326	59	27	2,61	-	-
0	657	265	60	27	1,16	263	288
2	-	-	-	87	-	-	-
4	657	225	66	77	1,67	-	-
6	657	207	68	83	0,77	-	-
8	839	265	68	83	1,26	343	302
10	839	176	79	90	1,61	-	-
12	839	255	70	93	1,50	-	-
14	839	141	83	87	1,25	-	-
16	841	192	77	93	1,15	278	230
18	841	209	75	90	1,08	-	-
20	841	154	82	90	0,93	-	-
22	841	198	76	113	0,84	-	-
24	841	149	82	90	1,00	252	172
48	559	313	44	62	1,45	-	-
72	460	363	21	64	1,33	-	-

Tabela 3. Dados dos testes com clorito à concentração constante de 0,018 mmol/L

Tempo (horas)	DQOent. (MgO ₂ /L)	DQOsaí (MgO ₂ /L)	Eficiência (%)	SST (Mg/L)	TEUO (Mg/g.h)	IVL (ML/g)	IDB
-48	656	282	57	29	2,20	-	-
-24	929	247	73	30	2,58	-	-
0	929	247	73	30	2,40	226	432
2	929	307	67	192	1,79	-	-
4	929	297	68	228	2,85	-	-
6	929	256	72	236	3,12	-	-
8	929	317	66	116	3,36	259	773
10	801	274	66	224	2,87	-	-
12	801	243	70	148	1,81	-	-
14	801	257	68	148	2,46	-	-
16	801	256	68	240	1,85	330	556
18	801	218	73	196	1,62	-	-
20	801	337	58	200	0,97	-	-
22	801	203	75	148	1,77	-	-
24	801	310	61	64	1,23	392	422
48	792	216	73	30	1,98	-	-
72	830	257	69	7	2,40	-	-

Tabela 4. Dados dos testes com clorito à concentração constante de 0,009 mmol/L

Tempo (horas)	DQOent. (MgO₂/L)	DQOsaí (MgO₂/L)	Eficiência (%)	SST (Mg/L)	TEUO (Mg/g.h)	IVL (ML/g)	IDB
-48	460	363	21	50	1,51	-	-
-24	673	259	62	25	2,30	-	-
0	598	343	43	25	2,48	346	203
2	598	199	67	207	1,81	-	-
4	598	264	56	243	-	-	-
6	598	233	61	200	1,97	-	-
8	663	275	59	263	2,06	286	208
10	663	232	65	223	1,88	-	-
12	663	221	67	233	1,59	-	-
14	663	271	59	220	1,19	-	-
16	881	256	71	323	1,52	301	129
18	881	262	70	323	1,50	-	-
20	881	243	72	217	1,30	-	-
22	881	317	64	203	1,37	-	-
24	881	228	74	213	2,05	241	59
48	713	341	52	113	2,44	-	-
72	713	286	60	67	2,66	-	-

Tabela 5. Dados dos testes com gradiente de peróxido de hidrogênio

Tempo (horas)	DQOent. (MgO₂/L)	DQOsaí (MgO₂/L)	Eficiência (%)	SST (Mg/L)	TEUO (Mg/g.h)	IVL (ML/g)	IDB
-48	497	308	48	18	3,22	-	-
-24	697	230	67	48	1,19	-	-
0	838	271	68	14	1,68	90	205
2	838	332	60	156	2,00	-	-
4	838	325	61	144	2,24	-	-
6	838	373	56	188	2,36	-	-
8	691	326	53	172	1,27	130	192
10	691	330	52	136	0,78	-	-
12	691	342	51	100	1,18	-	-
14	691	478	31	136	0,78	-	-
16	691	375	46	128	1,01	158	250
18	799	325	59	132	0,87	-	-
20	799	328	59	280	0,94	-	-
22	799	323	60	330	0,66	-	-
24	799	288	64	690	1,27	126	192
48	894	322	64	124	1,76	-	-
72	917	477	48	270	3,54	-	-

Tabela 6. Dados dos testes com gradiente de clorito

Tempo (horas)	DQOent. (MgO₂/L)	DQOsaí (MgO₂/L)	Eficiência (%)	SST (Mg/L)	TEUO (Mg/g.h)	IVL (ML/g)	IDB
-48	775	298	62	21	1,90	-	-
-24	776	310	60	26	1,48	-	-
0	775	233	70	21	0,90	206	326
2	775	240	69	350	1,38	-	-
4	775	297	62	315	1,32	-	-
6	775	222	71	290	1,54	-	-
8	728	221	70	335	1,41	233	404
10	728	221	70	330	1,38	-	-
12	728	245	66	265	1,27	-	-
14	728	229	69	290	0,50	-	-
16	843	190	77	280	0,79	287	330
18	843	189	78	230	1,49	-	-
20	843	217	74	255	0,60	-	-
22	843	299	65	215	1,10	-	-
24	843	257	70	215	0,80	302	289
48	1086	380	65	150	0,86	-	-
72	1113	441	60	96	1,92	-	-

ANEXO B

Modelos Estadísticos

Testes com peróxido de hidrogênio a concentrações constantes

Quadro 1. Equações de regressão ajustadas para DQO em função do tempo

Concentração	Equações ajustadas	R ² (%)	F
0,05 mmol/L	$\hat{Y}=329,5$	-	-
0,025 mmol/L	$\hat{Y}=203,0$	-	-
Comum	$\hat{Y}=268,7$	-	-
F(Ho: as duas equações são idênticas)			73,31**

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

Quadro 2. Equações de regressão ajustadas para eficiência de remoção de DQO em função do tempo

Concentração	Equações ajustadas	R ² (%)	F
0,05 mmol/L	$\hat{Y}=60,8$	-	-
0,025 mmol/L	$\hat{Y}=73,8$	-	-
Comum	$\hat{Y}=67,0$	-	-
F(Ho: as duas equações são idênticas)			30,85**

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

Quadro 3. Equações de regressão ajustadas para SST em função do tempo

Concentração	Equações ajustadas	R ² (%)	F
0,05 mmol/L	$\hat{Y}=64,91+8,841658X-0,305444X^2$	53,8	5,82*
0,025 mmol/L	$\hat{Y}=52,82+4,999500X-0,139860X^2$	58,2	6,95*
Comum	$\hat{Y}=58,87+6,920579X-0,222652X^2$	39,5	7,52**
F(Ho: as duas equações são idênticas)			5,15**

* Significativo ao nível de 5% de probabilidade.

** Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

Quadro 4. Equações de regressão ajustadas para TEUO em função do tempo

Concentração	Equações ajustadas	R ² (%)	F
0,05 mmol/L	$\hat{Y}=3,0761-0,0087340*X-0,006225^{**}X^2$	85,9	30,54 ⁺⁺
0,025 mmol/L	$\hat{Y}=1,185$	-	-

*, ** Significativo aos níveis de 5% e 1% de probabilidade, respectivamente, pelo teste t.

⁺⁺ Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo teste F.

Testes com clorito a concentrações constantes

Quadro 5. Equações de regressão ajustadas para DQO em função do tempo

Concentração	Equações ajustadas	R ² (%)	F
0,018 mmol/L	$\hat{Y}=270,9$	-	-
0,009 mmol/L	$\hat{Y}=257,2$	-	-
Comum	$\hat{Y}=264,1$	-	-
F(Ho: as duas equações são idênticas)			0,77ns

ns= não significativo ao nível de 5% de probabilidade.

Quadro 6. Equações de regressão ajustadas para eficiência de remoção de DQO em função do tempo

Concentração	Equações ajustadas	R ² (%)	F
0,018 mmol/L	$\hat{Y}=68,1$	-	-
0,009 mmol/L	$\hat{Y}=54,4615+0,769231X$	51,8	11,85 ^{**}

^{**} Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

Quadro 8. Equações de regressão ajustadas para TEUO em função do tempo

Concentração	Equações ajustadas	R ² (%)	F
0,018 mmol/L	$\hat{Y}=1,9896+0,343696*X-0,035125*X^2+0,000824^{***}X^3$	70,8	7,27 ⁺⁺
0,009 mmol/L	$\hat{Y}=2,3900-0,107448*X+0,003239^{***}X^2$	57,0	5,97 ⁺

*, *** Significativo aos níveis de 5% e 1% de probabilidade, respectivamente, pelo teste t.

⁺, ⁺⁺ Significativo aos níveis de 5% e 1% de probabilidade, respectivamente, pelo teste F.

Teste com gradiente de peróxido de hidrogênio

Quadro 9. Equações de regressão ajustadas para DQO, eficiência de remoção de DQO, SST e TEUO em função do tempo

Parâmetro	Equações ajustadas	R ² (%)	F
DQO	$\hat{Y}=339,7$	-	-
Eficiência	$\hat{Y}=69,4912-3,523551^{**}X+0,140072^{**}X^2$	60,3	7,59 ⁺⁺
SST	$\hat{Y}=20,1978+67,113720^{**}X-8,154595^{**}X^2+0,269648^{**}X^3$	95,8	69,1 ⁺⁺
TEUO	$\hat{Y}=1,8933+0,078533^{ns}X-0,000620^{***}X^2$	71,7	7,59 ⁺⁺

ns = não significativo ao nível de 10% pelo teste t.

^{**}, ^{***} Significativo aos níveis de 1% e 10% de probabilidade, respectivamente, pelo teste t.

⁺⁺ Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo teste F.

Teste com gradiente de clorito

Quadro 13. Equações de regressão ajustadas para DQO, eficiência de remoção de DQO, SST e TEUO em função do tempo

Parâmetro	Equações ajustadas	R ² (%)	F
DQO	$\hat{Y}=235,4$	-	-
Eficiência	$\hat{Y}=69,95$	-	-
SST	$\hat{Y}=108,2280+66,224588^{**}X-5,609703^{**}X^2+0,128169^{*}X^3$	62,2	4,93 ⁺
TEUO	$\hat{Y}=1,11$	-	-

^{*}, ^{**} Significativo aos níveis de 5% e 1% de probabilidade, respectivamente, pelo teste t.

⁺ Significativo ao nível de 5% de probabilidade pelo teste F.