

**DANIEL REIS MEDEIROS**

**Tratamento de Efluentes do Branqueamento da Polpa  
Celulósica por Processos Oxidativos Avançados  
Baseados em Ozônio**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia – Área: Hidráulica e Saneamento.

**ORIENTADOR: Prof. Tit. Eduardo Cleto Pires**

**SÃO CARLOS**

**2008**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

G488t Medeiros, Daniel Reis  
Tratamento de efluentes do branqueamento da polpa celulósica por processos oxidativos avançados baseados em ozônio / Daniel Reis Medeiros ; orientador Eduardo Cleto Pires. -- São Carlos, 2008.


Tese (Doutorado-Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2008.

1. Ozônio. 2. Processos oxidativos avançados. 3. Branqueamento. 4. Celulose. 5. Efluentes. 6. Biodegradabilidade. 7. Recalcitrância. 8. Distribuição do peso molecular. I. Título.

**FOLHA DE JULGAMENTO**

Candidato: Engenheiro **DANIEL REIS MEDEIROS**

Tese defendida e julgada em 08/08/2008 perante a Comissão Julgadora:

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

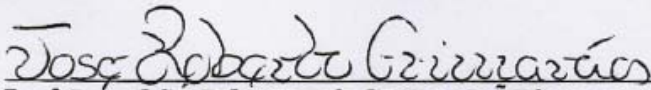
Aprovado

  
Prof.ª Dr.ª **SILVIA CLAUDIA SEMENSATO POVINELLI**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

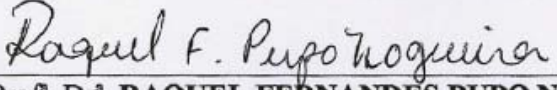
APROVADO

  
Prof. Dr. **NIVALDO APARECIDO CORREA**  
(Escola de Engenharia de São Carlos/USP)

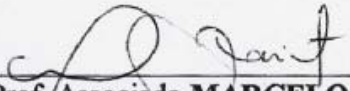
Aprovado


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

APROVADO

  
Prof.ª Dr.ª **RAQUEL FERNANDES PUPO NOGUEIRA**  
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP/Campus de Araraquara)

APROVADO

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

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

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires, pela oportunidade proporcionada, pela orientação dispensada ao longo do doutorado e pelo incentivo na busca de soluções;

Ao Prof. Dr. Madjid Mohseni, pelo acolhimento na University of British Columbia e pela confiança em mim depositada;

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

Ao Department of Chemical and Biological Engineering da UBC pelo suporte;

À Capes e ao CNPq, pelas bolsas de estudo concedidas;

À Fapesp e ao Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), pelos recursos financeiros para a pesquisa;

Às empresas Howe Sound Pulp and Paper e Catalyst Paper pelo fornecimento das amostras de efluentes para a realização desta pesquisa;

À Rose, Sá e Pavi, pela disposição em ajudar;

A todos os técnicos e funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento, pela colaboração dispensada;

Aos participantes das bancas de qualificação deste trabalho, Prof. Dr. Luiz Antonio Daniel, Dra. Andréa Paula Buzzini, Profa. Dra. Raquel Pupo Nogueira e Profa. Dra. Silvia Cláudia Povinelli, pelas sugestões e correções realizadas, e em especial ao Prof. Dr. Marcelo Zaiat, por ocupar a função de orientador nesta etapa final de meu trabalho;

Aos colegas e amigos do SHS, Tatiana Rodriguez, Diego Botelho, Gabriel D'arrigo de Brito Souto, Luciano Novaes, Hallan Fontana, Antônio Pedro de Oliveira

Neto, Eduardo Lucena de Amorim, Monique Toledo Salgado, Cláudia Megda, Thiago Momenti, Karina Querne de Carvalho, Glauce Guimarães Pereira, Ricardo Bidoni e demais colegas, pelo companheirismo e ajuda nos momentos difíceis;

Aos colegas e amigos Siva Sarathy, Esteban Duran, Gustavo Imoberdorf, Kenji Okamoto, Julien Lejeune, Jana Schmidtova, John Ruffel, Diana Britch, Chunfeng Zhou, Guillaume Fortin e demais amigos da UBC pelo acolhimento e suporte durante minha inesquecível passagem por Vancouver;

Aos amigos Anselmo Boschi, Thiago Pardo e Ariani Di Felippo, pelo carinho a mim dispensado e pelo caloroso acolhimento em São Carlos;

Aos meus pais, Otair J. Medeiros e Cleusa R. Medeiros, por me proporcionarem todo o necessário para a realização de meus sonhos;

A meus irmãos, Marjorie e Vicente, pelo carinho, mesmo que à distância;

A meu grande amor, Isa Mara, por não deixar que os obstáculos encontrados em nossa vida fossem grandes o suficiente para ofuscar o nosso amor e, por acima de tudo, não poupar esforços para que estejamos sempre juntos.

## Resumo

MEDEIROS, D.R. (2008). *Tratamento de efluentes do branqueamento da polpa celulósica por processos oxidativos avançados baseados em ozônio*. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

O impacto da oxidação com ozônio na transformação de compostos orgânicos de elevada massa molar (HMW) para o aumento da biodegradabilidade dos efluentes da indústria de celulose e papel foi investigado sob diferentes doses de ozônio. Os experimentos foram realizados utilizando-se os efluentes primário e de extração alcalina de duas indústrias de celulose sob dois valores iniciais de pH (12 e 7). Utilizou-se um reator em escala de laboratório equipado com um difusor de bolhas finas para a aplicação do ozônio. Os resultados revelaram o potencial da aplicação de ozônio como uma etapa de tratamento anterior ao processo biológico convencional. Para o efluente primário, a aplicação de  $0,70 \text{ mgO}_3/\text{mL}_{\text{efluente}}$  elevou a razão  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  de 0,18 para 0,35 e foi alcançada uma remoção de cor na ordem de 87 %. Para o efluente de extração alcalina da indústria Howe Sound, a razão  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  foi elevada de 0,07 para 0,15 (pH inicial 12) e para 0,20 (pH inicial 7) e obteve-se uma remoção de cor por volta de 44 % com a aplicação de  $0,80 \text{ mgO}_3/\text{mL}_{\text{efluente}}$ . Para o efluente de extração alcalina da indústria Catalyst Paper, obteve-se uma remoção de cor por volta de 78 % e a razão  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  foi elevada de 0,07 para 0,16 após a aplicação de uma dose de ozônio de  $0,80 \text{ mgO}_3/\text{mL}_{\text{efluente}}$ . Essas modificações foram alcançadas por uma redução nas frações de elevada massa molar durante a aplicação de ozônio. Para o efluente primário, observou-se uma elevada redução da faixa de maior massa molecular ( $> 2 \text{ kDa}$ ) após a aplicação de  $0,72 \text{ mgO}_3/\text{mL}_{\text{efluente}}$ . Alcançaram-se 85 % e 61 % de remoção da faixa superior a 5 kDa para os efluentes de extração alcalina da indústria Howe Sound sob pH inicial 7 e 12, respectivamente, com a aplicação de cerca de  $0,72 \text{ mgO}_3/\text{mL}_{\text{efluente}}$ . A faixa de maior massa molar ( $> 10 \text{ kDa}$ ) dos efluentes de extração alcalina da indústria Catalyst Paper foi removida com a aplicação de aproximadamente  $0,80 \text{ mgO}_3/\text{mL}_{\text{efluente}}$ . O papel do

ozônio molecular disponível sob pH neutro parece ser de fundamental importância quando o objetivo é a redução dos compostos de elevada massa molecular.

Palavras-chave: ozônio; processos oxidativos avançados; branqueamento; celulose; efluentes; biodegradabilidade; recalcitrância; massa molar; peso molecular.

## Abstract

MEDEIROS, D.R. (2008). *Treatment of pulp and paper bleaching effluents by means of ozone advanced oxidation processes*. Ph.D. Thesis. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

The impact of ozone oxidation in transforming high molecular weight (HMW) organic compounds in order to improve the biodegradability of pulp and paper effluents was investigated under different ozone doses. The experiments were conducted upon a primary treated effluent and an alkaline bleach plant effluent taken from two pulp mills. The effluents were investigated under different initial pH (7 and 12). Ozone was applied using a semi-batch reactor equipped with fine bubble difuser. The results showed the potential for using ozone as a pre-treatment to the conventional biological process. Applying 0.70 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>ww</sub> to the primary treated effluent enhanced the ratio of BOD<sub>5</sub>/COD from 0.18 to 0.35 and decreased the colour by 87 %. The ratio of BOD<sub>5</sub>/COD was increased from 0.07 to 0.15 (initial pH 12) and to 0.20 (initial pH 7) and colour was reduced by 44 % after applying 0.80 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>ww</sub> to the alkaline bleach effluent from Howe Sound's mill. A similar behavior was observed after 0.80 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>ww</sub> was applied to the alkaline bleach effluent from Catalyst's mill. The ratio of BOD<sub>5</sub>/COD was increased from 0.07 to 0.16 and the effluent colour decreased by 78 %. These changes were primarily driven by reductions of the HMW fractions of the effluent during ozonation. Organics with molecular range higher than 2 kDa were completely removed from the primary treated effluent. Aproximately 85 % and 61 % of the organics higher than 5 kDa were removed from the Howe Sound's alkaline bleach effluent under initial pH 7 and 12, respectively, after applying 0.72 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>ww</sub>. Organic compounds with molecular weight higher than 10 kDa were completely removed from the Catalyst's alkaline bleach effluent after applying 0.80 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>ww</sub>. Molecular ozone available under neutral conditions seems to play an important role when the removal of high molecular weight organic compounds is the main objective.



Keywords: ozone; advanced oxidation processes; bleaching; pulp; effluents; biodegradability; recalcitrancy; molecular weight distribution; molecular mass.

## Lista de Figuras

Figura 1 – Produção brasileira de celulose e papel. ....	6
Figura 2 – Matriz energética da indústria de celulose e papel no Brasil de 1970 a 2006.....	7
Figura 3 – Fluxo de materiais de uma indústria de celulose e papel. ....	9
Figura 4 – Poluentes originados pelas diferentes etapas de fabricação da celulose e papel.....	11
Figura 5 – Contribuição dos compostos de elevada massa molar (HMW) de diferentes efluentes para DQO e AOX.....	13
Figura 6 – Características dos efluentes de diferentes processos de fabricação de papel e celulose..	15
Figura 7 – Número de publicações dos principais POA para o período 1975-2000.....	19
Figura 8 – Conceito de integração de processos químicos e biológicos.....	22
Figura 9 – Publicações a partir do ano de 1996 sobre a aplicação de diferentes processos oxidativos ao tratamento de efluentes industriais..	23
Figura 10 – Esquema das reações primárias do ozônio com vários orgânicos presentes em efluentes.....	25
Figura 11 – Perfis de concentração de ozônio em sistemas gás-líquido nas camadas de fronteira líquida.....	31
Figura 12 – Indústria Howe Sound Pulp and Paper.....	46
Figura 13 – Indústria Catalyst Pulp and Paper.....	46
Figura 14 - Esquema do sistema de ozonização. ....	49
Figura 15 – Sistema de ozonização no interior da capela com detalhe do reator à direita. ....	49
Figura 16 – Gráfico relacionando a produção de ozônio (g/h ou g/m <sup>3</sup> ) com a vazão de alimentação de ar seco (L/min) para o gerador de ozônio modelo RMU16-16. ....	50
Figura 17 – Instrumentação para análise de HPSEC com detalhe para a coluna de separação.....	59
Figura 18 – Cromatograma típico obtido a partir do uso da técnica de HPSEC.....	60
Figura 19 - Correção da Linha de Base com a utilização do software PeakFit. ....	61
Figura 20 - Imagem do software PeakFit com o ajuste dos picos ao cromatograma original.....	63
Figura 21 – Faixas de massa molecular aparente obtidas após a deconvolução com o PeakFit....	64
Figura 22 – Resultados da análise de cor para os diferentes efluentes pesquisados. Efluente bruto e parcela solúvel. ....	69
Figura 23 – Alcalinidade Total para os diferentes efluentes pesquisados. Efluente bruto e parcela solúvel.....	69
Figura 24 - Resultados da análise de COT para os diferentes efluentes pesquisados. Efluente bruto e parcela solúvel.....	70
Figura 25 - Resultados da análise de DQO para os diferentes efluentes pesquisados. Efluente bruto e parcela solúvel.....	71
Figura 26 - Resultados da análise de DBO <sub>5</sub> para os diferentes efluentes pesquisados. Efluente bruto e parcela solúvel.....	72

Figura 27 - Resultados da razão $DBO_5/DQO$ para os diferentes efluentes pesquisados. Efluente bruto e parcela solúvel.....	73
Figura 28 – Ozônio residual em função do tempo de ozonização de uma amostra com água destilada. ....	75
Figura 29 – Ozônio residual em função do tempo de ozonização do efluente HP7.....	76
Figura 30 – Ozônio residual em função do tempo de ozonização do efluente HA7.....	78
Figura 31 – Ozônio residual em função do tempo de ozonização do efluente HA12.....	79
Figura 32 – Ozônio residual em função do tempo de ozonização para os efluentes HP7, HA7 e HA12.....	80
Figura 33 – Ozônio residual em função do tempo de ozonização do efluente CA7.....	82
Figura 34 – Ozônio residual em função do tempo de ozonização do efluente CA12.....	83
Figura 35 – Ozônio residual em função do tempo de ozonização dos efluentes CA7 e CA12. ....	83
Figura 36 – Variação do pH e da alcalinidade total em função da dose de ozônio consumida do efluente HP7. ....	86
Figura 37 - Variação da cor em função da dose de ozônio consumida do efluente HP7.....	87
Figura 38 – Relação entre a remoção de cor e o consumo de ozônio para o efluente HP7.....	87
Figura 39 - Variação dos valores de COT e DQO em função da dose de ozônio consumida do efluente HP7. ....	88
Figura 40 - Variação dos valores de $DBO_5$ e DQO em função da dose de ozônio consumida do efluente HP7. ....	89
Figura 41 - Variação da razão $DBO_5/DQO$ em função da dose de ozônio consumida do efluente HP7. ....	89
Figura 42 - Variação do pH e da alcalinidade total em função da dose de ozônio consumida do efluente HA12.....	91
Figura 43 - Variação do pH e da alcalinidade total em função da dose de ozônio consumida do efluente HA7.....	92
Figura 44 - Variação da cor em função da dose de ozônio consumida dos efluentes HA12 e HA7. ....	94
Figura 45 – Relação entre a remoção de cor e o consumo de ozônio para o efluente HA12.....	95
Figura 46 – Relação entre a remoção de cor e o consumo de ozônio para o efluente HA7.....	95
Figura 47 – Variação do COT em função da dose de ozônio consumida para os efluentes HA12 e HA7.....	96
Figura 48 – Variação da DQO em função da dose de ozônio consumida para os efluentes HA12 e HA7.....	97
Figura 49 - Variação da $DBO_5$ em função da dose de ozônio consumida para os efluentes HA12 e HA7.....	98
Figura 50 - Variação da razão $DBO_5/DQO$ em função da dose de ozônio consumida para os efluentes HA12 e HA7. ....	99
Figura 51 - Variação do pH e da alcalinidade total em função da dose de ozônio consumida do efluente CA12.....	101
Figura 52 - Variação do pH e da alcalinidade total em função da dose de ozônio consumida do efluente CA7. ....	101
Figura 53 - Variação da cor em função da dose de ozônio consumida dos efluentes CA12 e CA7. ....	102

Figura 54 - Relação entre a remoção de cor e o consumo de ozônio para o efluente CA12. ....	103
Figura 55 - Relação entre a remoção de cor e o consumo de ozônio para o efluente CA7. ....	103
Figura 56 - Variação do COT em função da dose de ozônio consumida para os efluentes CA12 e CA7. ....	104
Figura 57 - Variação da DQO em função da dose de O <sub>3</sub> consumida para os efluentes CA12 e CA7. ....	105
Figura 58 - Variação da DBO <sub>5</sub> em função da dose de ozônio consumida para os efluentes CA12 e CA7. ....	106
Figura 59 - Variação da razão DBO <sub>5</sub> /DQO em função da dose de ozônio consumida para os efluentes CA12 e CA7. ....	106
Figura 60 – Cromatogramas obtidos a partir da análise de HPSEC dos diferentes efluentes estudados. ....	107
Figura 61 – Tempo de retenção obtido para cada um dos compostos padrões utilizados. ....	108
Figura 62 – Relação entre o tempo de retenção e a massa molar: regressão exponencial. ....	109
Figura 63 – Diferentes faixas de massa molar adotadas para o efluente HP7. ....	110
Figura 64 - Diferentes faixas de massa molar adotadas para o efluente HA7. ....	110
Figura 65 - Diferentes faixas de massa molar adotadas para o efluente HA12. ....	111
Figura 66 - Diferentes faixas de massa molar adotadas para o efluente CA7. ....	111
Figura 67 - Diferentes faixas de massa molar adotadas para o efluente CA12. ....	112
Figura 68 – Distribuição da massa molar em função da dose de ozônio consumida para o efluente HP7. Dose de ozônio em mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> . ....	113
Figura 69 - Distribuição das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente HP7. ....	114
Figura 70 - Redução das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente HP7. ....	116
Figura 71 - Distribuição da massa molar em função da dose de ozônio consumida para o efluente HA7. Dose de ozônio em mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> . ....	117
Figura 72 - Distribuição das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente HA7. ....	117
Figura 73 - Redução das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente HA7. ....	119
Figura 74 - Distribuição da massa molar em função da dose de ozônio consumida para o efluente HA12. Dose de ozônio em mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> . ....	119
Figura 75 - Distribuição das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente HA12. ....	120
Figura 76 - Redução das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente HA12. ....	122
Figura 77 – Variação da hidrofocidade do efluente HA. ....	125
Figura 78 - Distribuição da massa molar em função da dose de ozônio consumida para o efluente CA7. Dose de ozônio em mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> . ....	126
Figura 79 - Distribuição das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente CA7. ....	126
Figura 80 - Redução das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente CA7. ....	128

Figura 81 - Distribuição da massa molar em função da dose de ozônio consumida para o efluente CA12. Dose de ozônio em $\text{mgO}_3/\text{mL}_{\text{efluente}}$ .....	129
Figura 82 - Distribuição das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente CA12. ....	130
Figura 83 - Redução das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente CA12. ....	131
Figura 84 – Variação da hidrofobicidade do efluente CA.....	133
Figura 85 – Remoção de cor e variação das faixas de massa molar $> 2,5 \text{ kDa}$ e $< 2,5 \text{ kDa}$ em função da dose de ozônio consumida para o efluente HA7.....	134
Figura 86 - Remoção de cor e variação das faixas de massa molar $> 5 \text{ kDa}$ e $< 5 \text{ kDa}$ em função da dose de ozônio consumida para o efluente CA7.....	135
Figura 87 – Aumento da razão $\text{DBO}_5/\text{DQO}$ e variação das faixas de massa molar $> 2,5 \text{ kDa}$ e $< 2,5 \text{ kDa}$ em função da dose de ozônio consumida para o efluente HA7. ....	136
Figura 88 - Aumento da razão $\text{DBO}_5/\text{DQO}$ e variação das faixas de massa molar $> 5 \text{ kDa}$ e $< 5 \text{ kDa}$ em função da dose de ozônio consumida para o efluente CA7. ....	136
Figura 89 – Custo estimado de geração de ozônio para remoção de cor dos efluentes HA7 e HA12.....	139
Figura 90 – Custo estimado de geração de ozônio para aumento da biodegradabilidade dos efluentes HA7 e HA12.....	139
Figura 91 - Custo estimado de geração de ozônio para remoção de cor dos efluentes CA7 e CA12. ....	140
Figura 92 - Custo estimado de geração de ozônio para aumento da biodegradabilidade dos efluentes HA7 e HA12.....	141

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Potencial de redução em Volts de alguns oxidantes em meio ácido..	20
Tabela 2 – Mecanismo de decomposição do ozônio em água pura a 20 °C segundo Buhler, Staehelin, & Hoigné (1984).	27
Tabela 3 – Mecanismo de decomposição do ozônio em água pura sob condições alcalinas a 20 °C segundo Tomiyasu, Fukutomi, & Gordon (1985).	28
Tabela 4 – Características iniciais dos efluentes estudados.	48
Tabela 5 – Cálculo da dose de ozônio consumida para o efluente HP7.	76
Tabela 6 - Cálculo da dose de ozônio consumida para o efluente HA7.	78
Tabela 7 - Cálculo da dose de ozônio consumida para o efluente HA12.	79
Tabela 8 - Cálculo da dose de ozônio consumida para o efluente CA7.	82
Tabela 9 - Cálculo da dose de ozônio consumida para o efluente CA12.	83
Tabela 10 – Variação dos diferentes parâmetros investigados para o efluente HP7.	85
Tabela 11 - Variação dos diferentes parâmetros investigados para o efluente HA12.	90
Tabela 12 - Variação dos diferentes parâmetros investigados para o efluente HA7.	90
Tabela 13 - Variação dos diferentes parâmetros investigados para o efluente CA12.	100
Tabela 14 - Variação dos diferentes parâmetros investigados para o efluente CA7.	100
Tabela 15 – Distribuição em % das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente HP7.	115
Tabela 16 - Distribuição em % das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente HA7.	118
Tabela 17 - Distribuição em % das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente HA12.	121
Tabela 18 - Distribuição em % das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente CA7.	127
Tabela 19 - Distribuição em % das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente CA12.	130

## Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

•OH	Radical Hidroxila
AOX	Adsorbable Organic Halogens
CA	Efluente de Extração Alcalina da indústria Catalyst Paper
CA12	Efluente de Extração Alcalina da indústria Catalyst Paper com pH inicial igual a 12
CA7	Efluente de Extração Alcalina da indústria Catalyst Paper com pH inicial igual a 7
$C_{G, in}$	Concentração de ozônio no gás de alimentação
$C_{G, out}$	Concentração de ozônio na saída do reator
$C_L$	Concentração de ozônio residual na fase líquida
COT	Carbono Orgânico Total
CPPA	Canadian Pulp and Paper Association
Da	Dalton
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ECF	Elemental Chlorine Free
HA	Efluente de Extração Alcalina da indústria Howe Sound
HA12	Efluente de Extração Alcalina da indústria Howe Sound com pH inicial igual a 12
HA7	Efluente de Extração Alcalina da indústria Howe Sound com pH inicial igual a 7
HMW	High Molecular Weight
HP	Efluente Primário da indústria Howe Sound

HP7	Efluente Primário da indústria Howe Sound com pH inicial igual 7
HPSEC	High Performance Size Exclusion Chromatography
KHP	Hidrogenoftalato de Potássio
LMW	Low Molecular Weight
MDL	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
$M_n$	Número Médio da Massa Molecular
$M_w$	Peso Médio da Massa Molecular
POA	Processos Oxidativos Avançados
PSA	Pressure Swing Adsorption
PSS	Poliestireno Sulfonado
$Q_{G, in}$	Vazão do gás de alimentação
$Q_{G, out}$	Vazão do gás na saída do reator
SEC	Size Exclusion Chromatography
SS	Sólidos Suspensos
ST	Sólidos Totais
TCF	Total Chlorine Free
U.C.	Unidade de Cor
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UV	Ultravioleta
$V_L$	Volume de trabalho do reator
VOC	Volatile Organic Compound
WAO	Wet Air Oxidation
$\Delta O_3$	Quantidade de ozônio utilizada
$\varrho$	Polidispersidade



# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução e Justificativa</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Objetivos</b> .....	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>5</b>
3.1.	A indústria de Papel e Celulose .....	5
3.1.1.	Efluentes da indústria de papel e celulose .....	8
3.1.2.	Tratamento dos efluentes da indústria de papel e celulose .....	15
3.2.	Processos oxidativos avançados .....	18
3.2.1.	Processos oxidativos avançados baseados em Ozônio .....	24
3.2.1.	Geração e aplicação do ozônio.....	27
3.2.2.	Aplicação de ozônio para o tratamento de efluentes industriais .....	32
3.3.	Distribuição da massa molar.....	37
<b>4</b>	<b>Material e Métodos</b> .....	<b>44</b>
4.1.	Águas residuárias .....	44
4.2.	Sistema de oxidação .....	48
4.2.1.	Aplicação de ozônio .....	53
4.3.	Análises .....	55
4.4.	Distribuição da massa molar.....	58
4.4.1.	Cálculo das áreas dos cromatogramas .....	61
4.5.	Planejamento e análises estatísticas.....	64
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão</b> .....	<b>67</b>
5.1.	Caracterização das águas residuárias.....	67
5.2.	Consumo de ozônio .....	73
5.3.	Eficiência da aplicação de ozônio .....	84
5.3.1.	Efluente primário (HP7).....	84
5.3.2.	Efluente de extração alcalina (HA) .....	89
5.3.3.	Efluente de extração alcalina (CA).....	99
5.4.	Modificações da massa molar dos compostos orgânicos .....	106
5.4.1.	Equação que relaciona o tempo de eluição com a massa molar.....	108
5.4.2.	Determinação das faixas de massa molar.....	109
5.4.3.	Distribuição da massa molar.....	112
5.5.	Relação entre biodegradabilidade e modificações na massa molar .....	133

5.6.	Estimativa inicial de custos de operação do sistema estudado.....	137
<b>6</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>142</b>
<b>7</b>	<b>Recomendações .....</b>	<b>145</b>
<b>8</b>	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>147</b>
ANEXOS.....		155

# 1 Introdução e Justificativa

Os efluentes gerados pela indústria de celulose apresentam, de forma geral, elevada coloração devido à presença de grandes quantidades de compostos clorados derivados de lignina de elevada massa molar (HMW) (Pokhrel & Viraraghavan, 2004) e também grande quantidade de compostos orgânicos biorrefratários que contribuem para sua baixa biodegradabilidade. Dahlman *et al.* (1995) mostraram que a fração de compostos de elevada massa molar contribuem com cerca de 60 % da DQO (demanda química de oxigênio) total presente no efluente gerado pela etapa de extração alcalina. Além disso, estudos recentes mostram o potencial mutagênico e carcinogênico de efluentes do branqueamento de diversas indústrias brasileiras (Rosa, 1997).

Apesar de lidarem com um efluente com as características apresentadas anteriormente, a maioria das indústrias de papel e celulose tem adotado processos biológicos como lodos ativados, lagoas aeradas e processos anaeróbios para o tratamento final das águas residuárias. Esse tipo de tratamento tem se mostrado eficiente na redução de compostos orgânicos biodegradáveis e sólidos suspensos. Porém, o tratamento biológico, quando aplicado como única alternativa de tratamento, é incapaz de eliminar a matéria orgânica recalcitrante de difícil biodegradação (Welander *et al.*, 1997) e sua aplicação, de forma isolada, talvez não seja suficiente para satisfazer os crescentes limites para emissão de efluentes.

Considerando-se essas limitações, diferentes estratégias de tratamento como a combinação de processos avançados com processos biológicos poderiam ser adotados para a melhoria da qualidade do efluente produzido pelas indústrias de papel e celulose. Os processos oxidativos avançados (POA) estão entre essas promissoras tecnologias capazes de remover diversos poluentes encontrados em efluentes industriais.

Estudos demonstram que a oxidação de compostos refratários resulta em aumento da biodegradabilidade, diminuindo o tempo necessário para a biorremediação (Scott & Ollis, 1995; Mantzavinos & Psillakis, 2004). Em particular, a oxidação com ozônio como pré-tratamento seguido por processos biológicos tem sido estudado para o tratamento de diversos efluentes industriais, incluindo os gerados pela indústria de celulose (Mao & Smith, 1995; Wang *et al.*, 2004; Balcioglu *et al.*, 2006). Esses estudos mostraram que o uso de ozônio como pré-tratamento resultou em um aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>) e da remoção de cor, embora pouco ou nenhuma redução na demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT) tenha sido observada.

Além disso, estudos revelam que a oxidação com o ozônio pode converter compostos orgânicos de elevada massa molecular (HMW – high molecular weight) em compostos de baixa massa molecular (LMW – low molecular weight), resultando em aumento da biodegradabilidade (Bijan & Mohseni, 2005; Morais *et al.*, 2007). Compostos de baixa massa molecular tendem a ser mais hidrofílicos resultando em maior biodisponibilidade, enquanto que a presença de compostos de elevada massa

molecular leva a uma maior recalcitrância devido à natureza aromática e hidrofóbica da matéria orgânica (Kerk *et al.*, 2004).

A massa molar é uma das propriedades fundamentais que necessita ser medida para o entendimento das características físicas e químicas dos compostos orgânicos. A análise de sua distribuição pode revelar a resposta e o comportamento de diferentes frações durante o processo de oxidação (Wang *et al.*, 2006). Diferentes métodos têm sido adotados para o estudo da distribuição da massa molar de efluentes como o fracionamento por membranas e a cromatografia por exclusão de tamanho.

Neste trabalho, realizou-se uma série de experimentos com o uso de ozônio para o tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose e investigou-se o efeito dessa oxidação sobre a qualidade dos efluentes e seu impacto sobre a distribuição da massa molar dos compostos orgânicos.

## 2 Objetivos

O objetivo principal desta pesquisa foi a quantificação das modificações causadas pelo ozônio sobre as diferentes faixas de massa molar dos compostos orgânicos presentes nos efluentes da indústria de papel e celulose e sua comparação com as modificações da qualidade desses efluentes.

Como objetivos específicos, investigou-se o uso potencial de ozônio no tratamento de efluentes do tratamento primário e de extração alcalina do processo de branqueamento da polpa celulósica, avaliando-se as dosagens, os tempos de aplicação, as concentrações e os mecanismos preferenciais de reação (oxidação direta ou indireta). Além disso, a remoção de cor e o aumento da biodegradabilidade dos efluentes também foram investigadas e comparadas às mudanças observadas na distribuição da massa molar.

### **3 Revisão Bibliográfica**

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica acerca do tema tratamento de efluentes industriais com o uso de processos oxidativos avançados baseados em ozônio. Será dado destaque ao uso dessa tecnologia ao tratamento de águas residuárias geradas pela atividade de fabricação da polpa celulósica. Inicialmente, será feita uma breve revisão sobre a indústria do papel e celulose no Brasil e no mundo em termos de sua importância sócio-econômica e sua relação com o meio ambiente. Os diferentes tipos de efluentes gerados por essa indústria serão posteriormente discutidos juntamente com as estratégias de tratamento comumente adotadas. A seguir, apresenta-se uma revisão contemplando os processos oxidativos avançados aplicados a efluentes industriais, destacando-se os principais tipos de processos adotados e suas aplicações. A aplicação do ozônio será apresentada de forma isolada, destacando-se suas características principais e os mecanismos de reação envolvidos na sua aplicação. Por fim, o estudo da distribuição do peso molecular dos compostos orgânicos presentes em efluentes será discutido levando-se em consideração as diferentes metodologias adotadas e as interpretações de seus resultados.

#### **3.1. A indústria de Papel e Celulose**

O setor de celulose e papel brasileiro encerrou o ano de 2007 com uma produção anual de 11,8 milhões de toneladas de celulose e de 8,7 milhões de toneladas de papéis de diversos tipos, indicando um crescimento de 5,5 % e 2,8 %,

respectivamente, em relação aos resultados obtidos no ano anterior (Figura 1). Atualmente, o setor conta com 220 empresas em 450 municípios localizados em 17 Estados do país e exporta, aproximadamente, US\$ 4,7 bilhões (previsão para 2007). O Brasil é o sexto produtor mundial de celulose e líder na produção de celulose de eucalipto. Estima-se um aumento de 8,5 % na produção de celulose durante o ano de 2008 com reflexos diretos na exportação e balança comercial brasileira (Bracelpa, 2007).

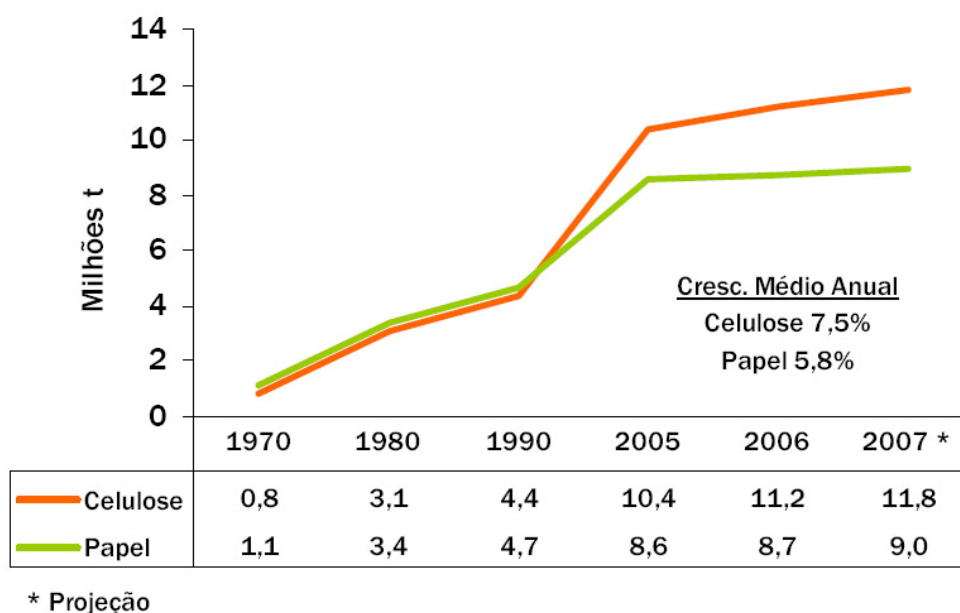
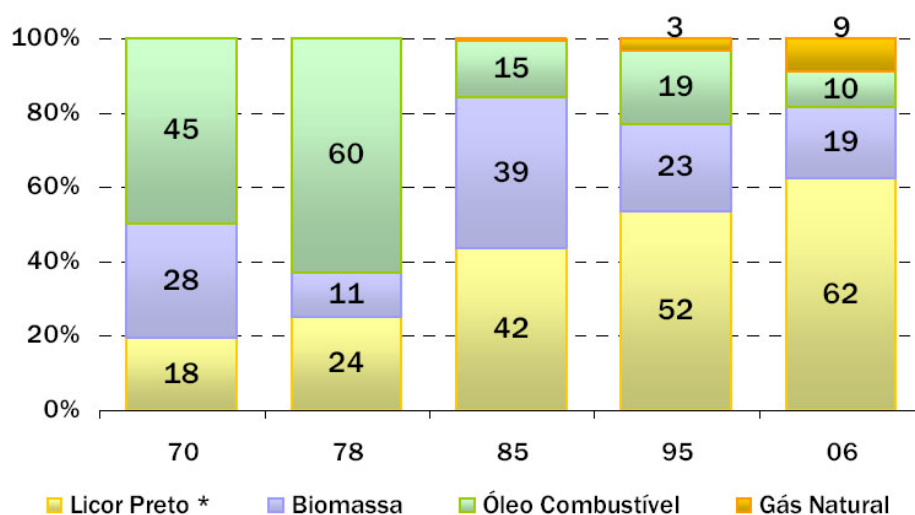


Figura 1 – Produção brasileira de celulose e papel. (Bracelpa, 2007).

Em termos mundiais, o setor produziu cerca de 190 milhões de toneladas de celulose liderados pelos EUA e Canadá (RISI, 2008). A China tem se apresentado não apenas como um grande mercado consumidor, mas também como o terceiro maior produtor mundial de celulose e segundo maior produtor de papel.



De 1970 até o presente momento, notou-se uma importante mudança no setor em relação à matriz energética adotada, indicando a grande preocupação dessa atividade com o reaproveitamento de resíduos e substituição de fontes mais poluidoras. Em 1970, cerca de 18 % da energia utilizada pela indústria de celulose e papel no Brasil provinha do uso do licor negro, um subproduto da extração da lignina. No ano de 2006, o uso dessa fonte de energia corresponde a 62 % da matriz energética do setor. Atualmente, o uso de óleo combustível como fonte de energia não passa dos 10 % e outras fontes como a biomassa e o gás natural já fazem parte dessa matriz (Figura 2).



Fonte: Balanço Energético Nacional  
\* Subproduto (Biomassa)

Figura 2 – Matriz energética da indústria de celulose e papel no Brasil de 1970 a 2006. (Bracelpa, 2007).

A área de florestas plantadas para fins industriais no Brasil chega a 1,7 milhão de hectares e o setor ainda é responsável pela preservação de outros 2,8 milhões de hectares de florestas. Esses números têm chamado a atenção de países europeus como

uma oportunidade para implantação de iniciativas de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), conforme definido pelo Protocolo de Kyoto, uma vez que há a possibilidade de seqüestro de CO<sub>2</sub> presente na atmosfera. O manejo adequado dessas áreas de florestas aliado a maior utilização de biomassa na matriz energética tem sido apontado como um importante fator na redução das emissões dos gases de efeito estufa do setor.

Apesar dos grandes avanços tecnológicos apresentados pelo setor nas últimas décadas como o uso de equipamentos e processos que diminuem a demanda por água e a substituição de oxidantes durante o processo de branqueamento, a indústria de celulose e papel ainda é uma das maiores consumidoras de água e os efluentes resultantes de suas atividades estão entre os mais tóxicos ao meio ambiente. De acordo com Thompson *et al.* (2001), o consumo de água pode chegar a 60 m<sup>3</sup> por tonelada de papel produzido, mesmo com a adoção de técnicas operacionais mais modernas e eficientes.

### **3.1.1. Efluentes da indústria de papel e celulose**

O tipo de matéria-prima utilizada para a fabricação do papel, a fonte energética adotada, os aditivos químicos empregados, o processo de cozimento para extração da lignina utilizado, a seqüência e o processo de branqueamento escolhido, todos esses diferentes ingredientes trarão como resultado um efluente único, porém com diversas características semelhantes.

O elevado consumo de água deve-se não somente ao seu uso direto no processo como também a sua utilização para resfriamento. O grande número de

compostos químicos empregados como corantes, agentes de dispersão, biocidas, surfactantes, branqueadores, deixam o processo como parte do efluente final e são responsáveis por sua elevada toxicidade. Na Figura 3 pode-se observar o fluxo de materiais adotados durante o processo de uma indústria típica de celulose e papel.

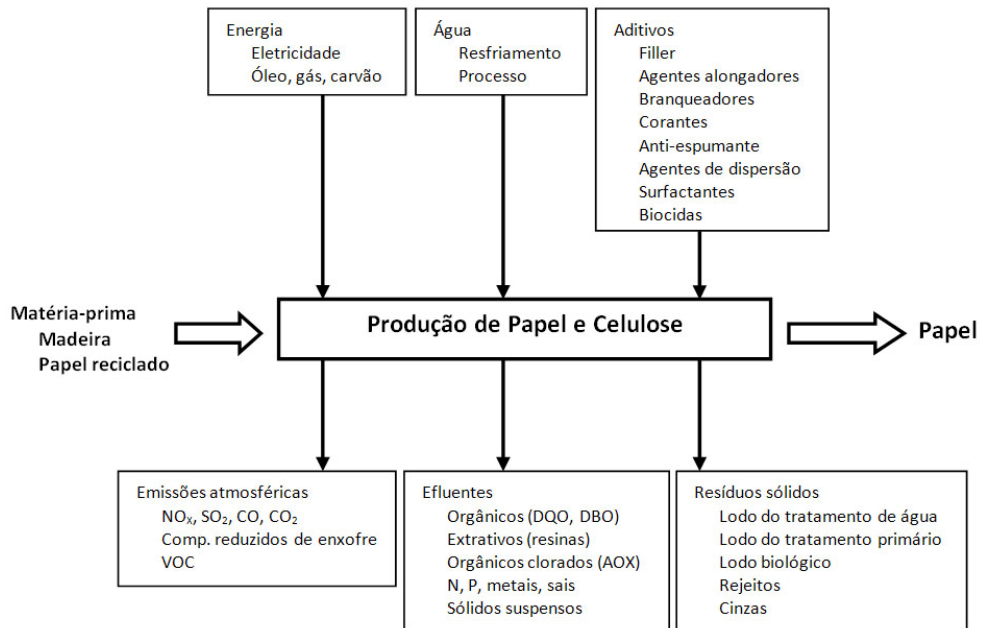


Figura 3 – Fluxo de materiais de uma indústria de celulose e papel. Adaptado de Latorre *et al.*, (2005).

A polpação é o processo inicial onde ocorrem as primeiras reações com os componentes da madeira. Nesse processo, as ligações da estrutura da madeira são rompidas, suas fibras separadas dando origem à polpa. Pode ser realizada por um processo mecânico, químico, térmico ou por uma combinação desses. Atualmente, o processo mais utilizado é o Kraft, um processo químico fortemente alcalino. Nele, a madeira é cozida em um reator com hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S). Durante a polpação, a deslignificação provoca também a degradação dos

carboidratos existentes na madeira. Deste modo, para que a degradação excessiva da celulose seja evitada, o processo deve ser encerrado em um ponto onde ainda exista lignina residual nas fibras. Essa lignina residual – responsável pela coloração escura da polpa Kraft – será removida posteriormente no processo de branqueamento (Gullichsen & Fogelholm, 2000).

O processo de polpação é responsável pela geração de um efluente chamado de licor negro. Esse efluente representa apenas entre 10 e 15 % do total de efluentes gerados, mas contribui com aproximadamente 95 % da carga total de poluentes (Rangan, 1987). Nas indústrias de maior porte, esse licor não é encaminhado para tratamento, mas queimado para a geração de energia e tratado para a recuperação de produtos químicos, diminuindo consideravelmente o impacto associado a esse estágio de produção. Nas indústrias menores, entretanto, esse licor muitas vezes deve ser tratado devido aos custos associados ao processo de recuperação. Buzzini & Pires (2002) estudaram o tratamento do licor negro diluído pelo uso de reator UASB e alcançaram remoções de DQO na ordem de 80 %.

A polpa gerada no processo de deslignificação é posteriormente encaminhada ao processo de pré-branqueamento realizado com a aplicação de oxigênio. Nessa etapa, a quantidade de lignina residual presente na polpa é reduzida, diminuindo a quantidade de produtos químicos utilizados no processo de branqueamento (IPT, 1988).

No processo de branqueamento, as propriedades ópticas das fibras são alteradas pela remoção dos componentes capazes de absorver luz visível ou pela

redução de sua capacidade de absorver a luz (Smook, 1992). A lignina remanescente é removida pelo uso de cloro elementar sob condições ácidas e extração alcalina. Esses tratamentos são responsáveis pela maior porção de compostos organoclorados gerados no processo de branqueamento (Kringstad & Lindstrom, 1984). Na Figura 4, apresenta-se um diagrama com os poluentes originados pelas diferentes etapas de fabricação da celulose e papel.

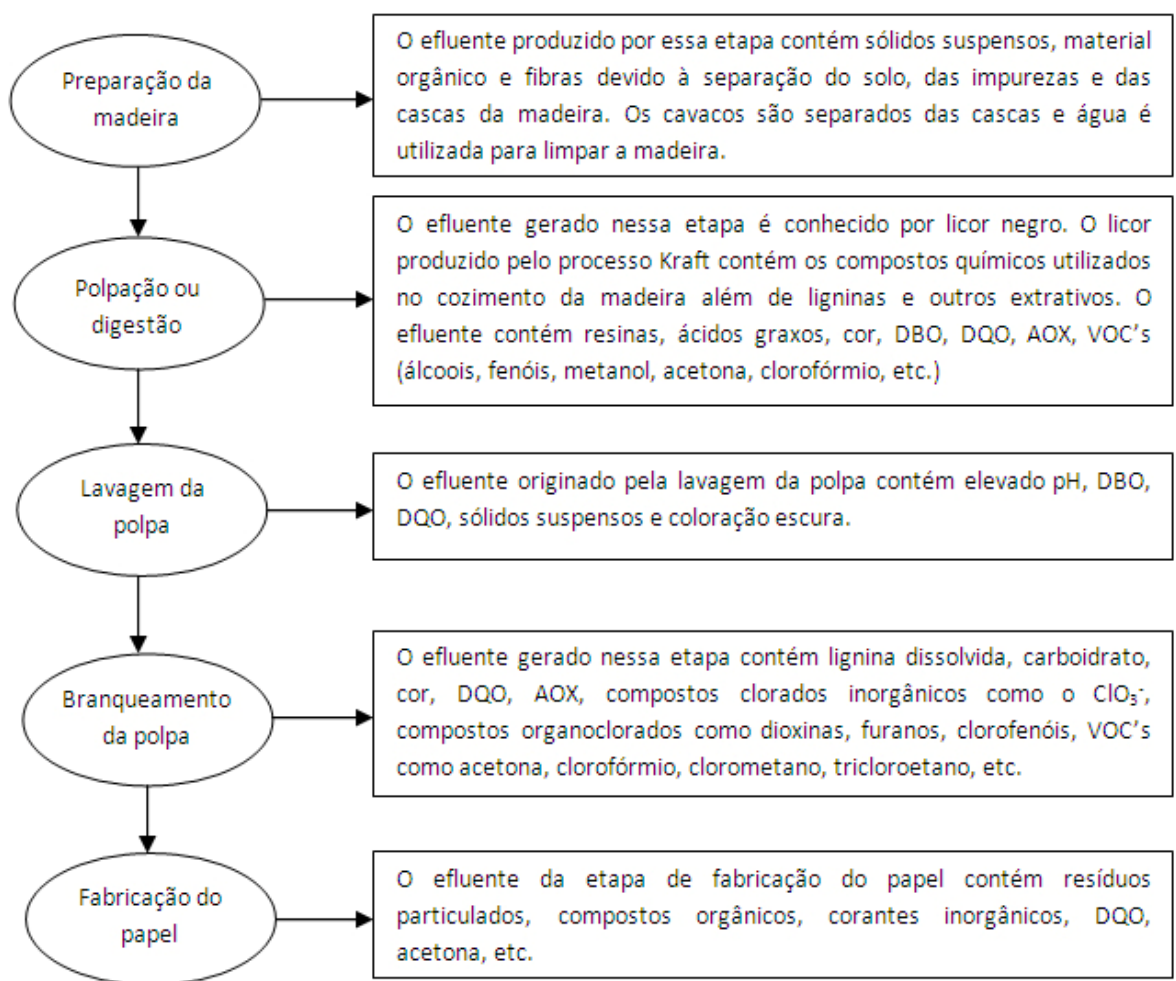


Figura 4 – Poluentes originados pelas diferentes etapas de fabricação da celulose e papel. Adaptado de Pokhrel & Viraraghavan (2004).

Nas últimas duas décadas, a demanda por processos de branqueamento menos agressivos ao ambiente levou à adoção de processos onde o cloro elementar foi substituído por dióxido de cloro – processo conhecido como Elemental Chlorine Free (ECF) – ou totalmente substituído por outros oxidantes como oxigênio, ozônio e peróxido de hidrogênio – processo chamado Total Chlorine Free (TCF). Porém, a utilização de oxidantes que contenham cloro em sua composição ainda é essencial para uma produção econômica de uma polpa com as características desejáveis, principalmente em indústrias pequenas (Wang *et al.*, 2004).

Os efluentes resultantes do processo de branqueamento da polpa celulósica contêm, via de regra, porções e resíduos dos principais componentes da madeira: celulose, hemicelulose, lignina e extrativos. Além desses compostos, outros formados durante o processamento da madeira como os organoclorados também farão parte dos efluentes. Grande parte dos compostos recalcitrantes de elevada massa molecular e de difícil biodegradação são formados durante esse processo. Dahlman *et al.* (1995) estudaram diversos efluentes da indústria de celulose e papel e concluíram que os compostos de elevada massa molecular (HMW) contribuíam com cerca de 60 % da DQO do efluente gerado pela etapa de extração alcalina do branqueamento (Figura 5).

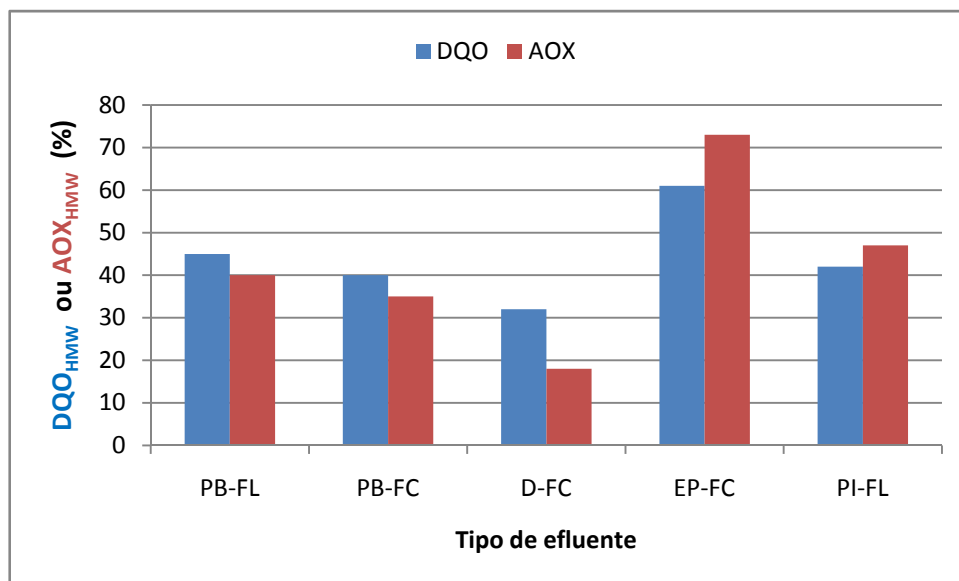


Figura 5 – Contribuição dos compostos de elevada massa molar (HMW) de diferentes efluentes para DQO e AOX. PB: planta de branqueamento; D: estágio dióxido de cloro; EP: estágio extração alcalina; PI: planta industrial; FL: fibra longa; FC: fibra curta. Adaptado de Dahlman *et al.* (1995).

De forma geral, os compostos fenólicos de baixa massa molecular (LMW) são biodegradáveis (Colberg, 1988), incluindo-se monômeros e clorofenóis derivados da degradação da lignina durante o branqueamento. Lettinga *et al.* (1991) estudaram o tratamento anaeróbio de compostos organoclorados. Seus experimentos alcançaram uma remoção de 86 % de todos os organoclorados com peso molecular inferior a 1000 Da. A fração de organoclorados superior a 1000 Da (considerada de elevada massa molecular) é pouco afetada pelo tratamento biológico, e a remoção de DQO geralmente não ultrapassa os 35 % (Welander, 1988). Porém, para outros autores, os fragmentos de lignina e taninos de elevada massa molecular simplesmente não são biodegradáveis em ambientes anaeróbios (Vidal *et al.*, 2001; Lettinga *et al.*, 1991).

Do ponto de vista do ambiente aquático receptor desses efluentes, a fração de baixo massa molecular relativa ( $< 1$  kDa) e, em particular, os compostos clorados capazes de penetrar nas células biológicas, devem ser considerados como os mais tóxicos aos organismos aquáticos. Entretanto, os compostos de elevada massa molecular ( $> 1$  kDa) podem ser potencialmente perigosos devido à sua degradação a compostos de menor massa molecular no corpo d'água receptor (Vidal *et al.*, 2001). Diversos autores reportam a presença de poluentes tóxicos em peixes ou efeitos tóxicos nesses animais como stress respiratório, mutagenicidade, danos ao fígado e até efeitos letais quando expostos a efluentes da celulose (Erisction & Larsson, 2000; Schnell *et al.*, 2000).

As características do efluente produzido na etapa de branqueamento serão definidas pela seqüência adotada. Essa seqüência de branqueamento terá um real impacto sobre a matéria orgânica presente e sobre a coloração do efluente e terá um efeito indireto sobre os compostos de elevada massa molecular (Dahlman *et al.*, 1995). Efluentes compostos originados pelo branqueamento TCF (Total Chlorine Free) apresentaram concentração de DQO entre duas e três vezes maiores do que efluentes compostos do branqueamento ECF (Elemental Chlorine Free) (Cates *et al.*, 1995). Por outro lado, o efluente do branqueamento TCF apresentou uma coloração entre 30 % e 38 % menor do que a encontrada para o efluente do branqueamento ECF, ratificando a importância do processo de branqueamento adotado em relação à qualidade do efluente obtido. Na Figura 6 pode-se observar as características dos efluentes gerados por diferentes processos de fabricação de celulose e papel.



Processo	pH	ST (mg/L)	SS (mg/L)	DBO <sub>5</sub> (mg/L)	DQO (mg/L)	Cor (Pt-Co)
<b>Fábricas grandes</b>	11	5250	1233	983	2530	Preta
<b>Fábricas pequenas</b>	12	15120	4890	2628	6145	Preta/marrom
<b>Termo-mecânica</b>	4,7	-	91	1100	2440	-
<b>Kraft</b>	8,2	8260	3620	-	4112	4668
<b>Kraft – não branqueada</b>	8,2	1200	150	175	-	250
<b>Branqueamento</b>	2,5	2285	216	140	-	-
<b>Fabricação Papel</b>	7,8	1844	760	561	953	Preta

Figura 6 – Características dos efluentes de diferentes processos de fabricação de papel e celulose. Adaptado de Pokhrel & Viraraghavan (2004).

### 3.1.2. Tratamento dos efluentes da indústria de papel e celulose

A redução na geração de efluentes pode ser maximizada pela adoção de modificações em processos internos de fabricação. Dube *et al.* (2000) reportam uma redução de 60 % na DBO do efluente de uma indústria canadense devido a mudanças internas no processo. Porém, o tratamento dos efluentes por diversos processos externos é essencial e, considerando-se a variedade de poluentes gerados pelas indústrias, os métodos de tratamento também variam (Pokhrel & Viraraghavan, 2004).

O tratamento biológico é o processo mais utilizado para a remediação das águas residuárias geradas pela indústria de celulose e papel. Os processos mais comuns são o de lodos ativados e de lagoas aeradas. A adoção de tratamento anaeróbio tem crescido nos últimos anos devido, principalmente, ao baixo custo operacional e à menor geração de lodo quando comparado ao tratamento aeróbio.

Knudsen *et al.* (1994) obtiveram elevadas reduções de DBO e DQO solúvel de efluentes misturados de uma indústria de celulose e papel pela adoção de um processo de lodos ativados em dois estágios. Elevadas remoções de cor, DBO, DQO, compostos fenólicos e sulfetos foram obtidas por Chandra (2001) com o uso de microorganismos como *Pseudomonas putida*, *Citrobacter* sp., e *Enterobacter* sp. no processo de lodos ativados aplicado ao tratamento de efluentes do branqueamento. Juana & Ruonala (1991) obtiveram remoções na ordem de 90 % para DBO<sub>7</sub>, 70 % para DQO, 40-60 % para AOX e 60-95 % para clorofenóis pelo uso desse processo aeróbio.

Segundo Stuthridge & McFarlane (1994), a obtenção de 70 % de remoção em AOX em uma lagoa aerada foi alcançada em uma seção do tratamento com um curto tempo de residência onde os efluentes do estágio de cloração foram misturados com os efluentes comuns da fábrica. O simples efeito da mistura foi responsável por 15-46 % da remoção. Welander *et al.* (1997) apontam remoções de DQO na ordem de 30-40 % em lagoas em escala real e de 60-70 % em lagoas em escala piloto.

As pesquisas que envolvem a aplicação de técnicas anaeróbias de tratamento também têm crescido. Os processos anaeróbios são mais indicados para o tratamento de efluentes com alta carga orgânica. De acordo com Pokhrel & Viraraghavan (2004), antes dos anos 1980, o tratamento de efluentes da celulose e papel por meios de tratamento anaeróbio era limitado, uma vez que a maioria dos efluentes originados pelas fábricas eram muito pouco concentrados (300 – 2000 mg/L de DBO). Entre os processos anaeróbios mais comuns adotados, destacam-se o filtro anaeróbio, lagoas anaeróbias, reatores anaeróbios de manta de lodo (UASB) e contactores anaeróbios. Chen & Horan (1998) obtiveram remoções de 66 % para DQO e de 73 % para

sulfatos com o uso de reator UASB em escala de bancada com tempo de retenção hidráulica de 6 horas. Eficiência de remoção de DQO na ordem de 80 % foi constantemente obtida por Thompson *et al.* (2001) porém, a DQO residual ficou em torno de 800 mg/L, indicando a necessidade de tratamento adicional. Buzzini *et al.* (2005) investigaram a degradação de compostos clorados com o uso de reatores UASB em escala de bancada, alcançando remoções entre 71 e 99 %.

Os processos aeróbios e anaeróbios utilizados no tratamento dos efluentes da indústria da celulose e papel apresentam uma deficiência que tem sido superada pelo uso de tratamento por fungos: baixa remoção de cor. Diversos autores têm demonstrado a capacidade de diferentes espécies de fungos na remoção de cor de efluentes Kraft. Taseli & Gokcay (1999) utilizaram a espécie *Penicillium* sp. no tratamento de um efluente do branqueamento e obtiveram remoções em torno de 50 % para AOX e cor a partir de um reator com tempo de contato de dois dias. Choudhury *et al.* (1998) utilizaram a espécie de fungos *Pleurotus ostreatus* e alcançaram remoções de 77 % de lignina, 76,8 % de DBO<sub>5</sub>, 60 % de DQO e 80 % de cor. Wingate *et al.* (2005) alcançaram remoções de cor na ordem de 50 % com um tempo de contato de quatro dias pelo uso de fungos *Phanerochaete chrysosporium*.

Considerando-se as limitações apresentadas por cada um dos diferentes processos de tratamento, a utilização de um sistema híbrido ou integrado aparece como alternativa interessante para uma complementação das deficiências. Tezel *et al.* (2001) estudaram a seqüência de tratamento anaeróbio/aeróbio aplicada ao efluente de uma indústria de celulose e papel na Turquia e obtiveram remoções de 91 % de DQO e 58 % de AOX. A baixa capacidade dos processos biológicos em remover cor e

eliminar os compostos recalcitrantes de elevada massa molecular pode ser solucionada pelo uso de um tratamento integrado ou complementar com reconhecida eficiência em relação a esses parâmetros.

Uma alternativa que tem sido explorada recentemente é o uso integrado de processos biológicos e processos oxidativos avançados (POA) no tratamento de efluentes industriais. Considerando-se o processo biológico como a principal unidade de tratamento, os POA podem ser aplicados após o tratamento biológico – na remoção de um composto tóxico específico ou desinfecção de efluentes domésticos, por exemplo – junto ao tratamento biológico – para a redução na produção de lodo no processo de lodos ativados – ou então aplicados anteriormente ao processo biológico. Sua utilização antecedendo o tratamento biológico tem despertado bastante atenção, uma vez que tem se alcançado aumentos na biodegradabilidade do efluente pela utilização desses processos o que facilitaria o tratamento biológico posterior (Wang *et al.*, 2004).

### **3.2. Processos oxidativos avançados**

O tratamento de efluentes orgânicos realizado de uma forma ambientalmente aceitável e a um custo razoável é um tópico de grande importância. Não resta dúvida de que os processos biológicos continuarão a ser utilizados para o tratamento da maioria dos efluentes, uma vez que satisfazem as duas condições anteriormente apresentadas. Entretanto, esses processos nem sempre geram resultados satisfatórios, especialmente quando aplicados ao tratamento de alguns efluentes industriais contendo compostos inibidores, tóxicos ou resistentes ao tratamento biológico. Assim

sendo, os processos oxidativos avançados aparecem como uma opção viável para o tratamento de efluentes recalcitrantes ao tratamento biológico.

O uso de técnicas avançadas de oxidação tem sido objeto de pesquisa por cerca de 30 anos. O desenvolvimento desses processos tem sido estimulado pelas legislações ambientais cada vez mais restritivas, pela contaminação de corpos d'água com pesticidas e outros micropoluentes e pelos exigentes limites de emissão outorgados às indústrias. Na Figura 7 tem-se o número de publicações dedicadas aos diferentes processos oxidativos entre os anos de 1975 e 2000, onde se percebe o crescente interesse na investigação dessas técnicas.

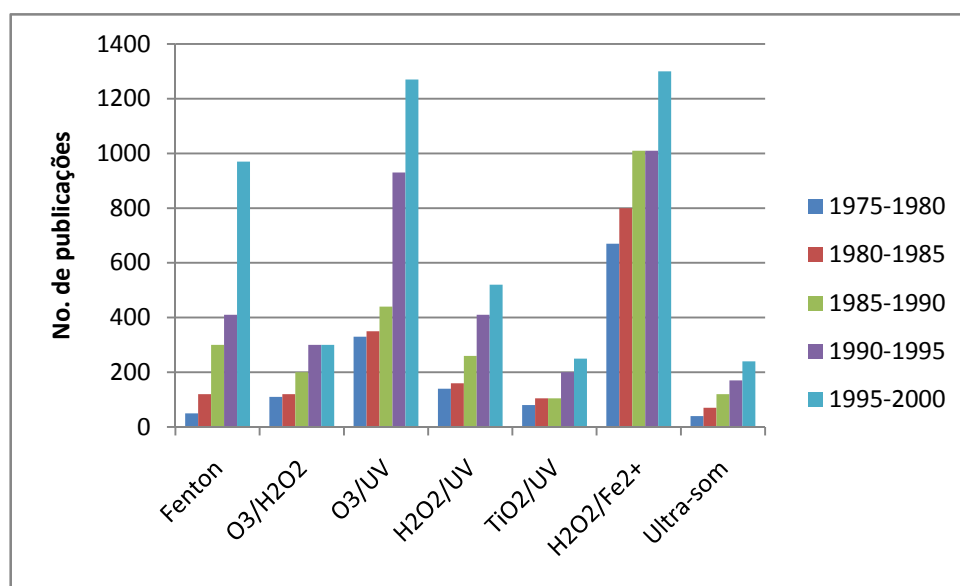


Figura 7 – Número de publicações dos principais POA para o período 1975-2000. Adaptado de Suty *et al.* (2004).

Os processos oxidativos avançados (POA) são definidos como processos que geram radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) em quantidade suficiente capaz de oxidar a maioria dos compostos químicos complexos presentes em efluentes (Glaze *et al.*, 1987). Os radicais

hidroxila possuem um elevado potencial redox (Tabela 1) e apresentam maiores velocidades de reação quando comparados com oxidantes convencionais como peróxido de hidrogênio ou permanganato de potássio. Além disso, esses radicais reagem com a maioria dos compostos orgânicos e diversos compostos inorgânicos de forma não-seletiva (von Gunten, 2003).

Tabela 1 – Potencial de redução em Volts de alguns oxidantes em meio ácido. (Pera-Titus *et al.*, 2004).

<i>Oxidante</i>	<i>Potencial redox (V)</i>
Flúor (F <sub>2</sub> )	3,03
Radical hidroxila (•OH)	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio (O <sub>3</sub> )	2,07
Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,77
Permanganato de potássio (KMnO <sub>4</sub> )	1,67
Ácido hipobromoso (HBrO)	1,59
Dióxido de cloro (ClO <sub>2</sub> )	1,50
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl <sub>2</sub> )	1,36
Bromo (Br <sub>2</sub> )	1,09

Entre as desvantagens do uso dos processos oxidativos avançados, Suty *et al.* (2004) apontam a reatividade dos radicais hidroxila com compostos redutores presentes nas águas, a produção de subprodutos com maior hidrofiliabilidade do que os originais, além do pouco conhecimento sobre a toxicidade desses subprodutos e os custos de implantação e operação.

Dependendo do objetivo específico do tratamento, bem como as características do efluente e o potencial oxidativo do processo avançado utilizado, esses processos podem ser utilizados tanto para uma completa mineralização dos

poluentes e sua conversão em água, dióxido de carbono e sais minerais ou para uma remoção parcial de alguns compostos específicos e sua conversão à compostos intermediários. Geralmente, a adoção de processos oxidativos avançados objetivando a mineralização completa do efluente não é interessante sob o ponto de vista econômico. Uma alternativa a essa completa oxidação é o uso de POA para a conversão inicial dos compostos orgânicos biorrecalcitrantes a intermediários de fácil biodegradação, seguida pela oxidação biológica.

De fato, macromoléculas orgânicas como polímeros solúveis são simplesmente muito grandes para permearem as paredes celulares. A oxidação química leva à quebra dessas macromoléculas em compostos intermediários menores como os ácidos orgânicos de cadeia curta capazes de permearem essas paredes. As moléculas menores são mais biodegradáveis do que as moléculas originais, uma vez que é sabido que a velocidade de oxidação biológica geralmente aumenta com a diminuição do tamanho molecular. Por outro lado, a oxidação completa desses intermediários à água e dióxido de carbono pode se tornar bastante difícil, considerando-se que a velocidade de cisão das ligações químicas C-C decresce com a diminuição do tamanho molecular (Mantzavinos & Psillakis, 2004).

Quando essas duas observações são colocadas conjuntamente de forma qualitativa, o conceito da integração de processos químicos e biológicos pode ser ilustrado de forma esquemática na Figura 8. Como se percebe, parece existir um ponto a partir do qual o tratamento biológico se torna mais atraente do que o processo oxidativo químico em termos de velocidade de reação.

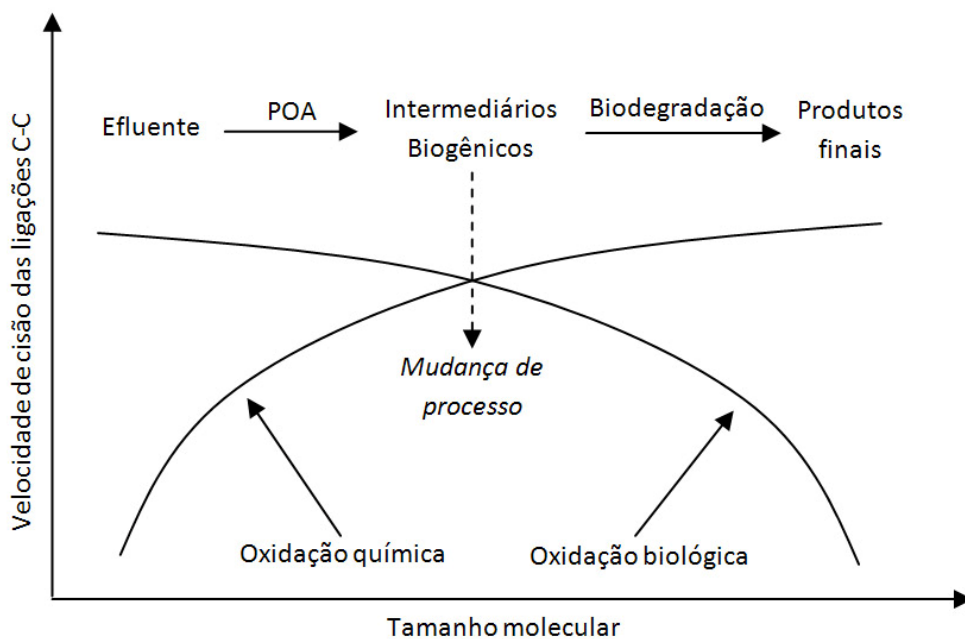


Figura 8 – Conceito de integração de processos químicos e biológicos. Adaptado de Mantzavinos & Psillakis (2004).

Para uma oxidação efetiva dos compostos orgânicos biorrefratários, os radicais hidroxila devem ser gerados *in situ* a partir de reações químicas ou fotoquímicas devido à sua instabilidade. Essa geração pode ser acelerada pela combinação de alguns agentes oxidativos como o ozônio ( $O_3$ ), o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), radiação ultravioleta (UV) e sais de ferro ( $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ ). Dentre as combinações mais comuns, Catalkaya & Kargi (2007) destacam: UV/ $H_2O_2$ ,  $H_2O_2/Fe^{2+}$  (reagente Fenton), UV/ $H_2O_2/Fe^{2+}$  (foto-Fenton),  $O_3/H_2O_2$  e  $O_3/UV$ .

Os principais processos oxidativos avançados aplicados ao tratamento de efluentes industriais têm sido o ozônio e sua combinação com o  $H_2O_2$ , a combinação UV/ $H_2O_2$  e aqueles que fazem uso do reagente Fenton. Dentre as atividades industriais onde esses processos têm sido aplicados para o tratamento dos efluentes, podem ser citadas as atividades de extração do azeite de oliva, atividades do setor



vinícola, setor têxtil e também o setor de papel e celulose. Os setores vinícola e de extração de azeite de oliva têm utilizado os POA para a remoção de compostos fenólicos presentes em seus efluentes. Para o setor têxtil, a ênfase tem sido a remoção de cor. No caso das indústrias de celulose, algumas tecnologias envolvidas em processos oxidativos avançados já têm sido utilizadas na etapa de branqueamento, como o ozônio e o peróxido de hidrogênio.

Mantzavinos & Psillakis (2004) realizaram uma revisão bibliográfica a respeito dos diferentes processos oxidativos aplicados ao tratamento de efluentes industriais entre os anos de 1996 e 2004 (Figura 9) e concluíram que o processo mais comum adotado nas pesquisas foi o ozônio (37 % dos casos), seguido por oxidação por ar úmido (WAO) e fotocatalise.

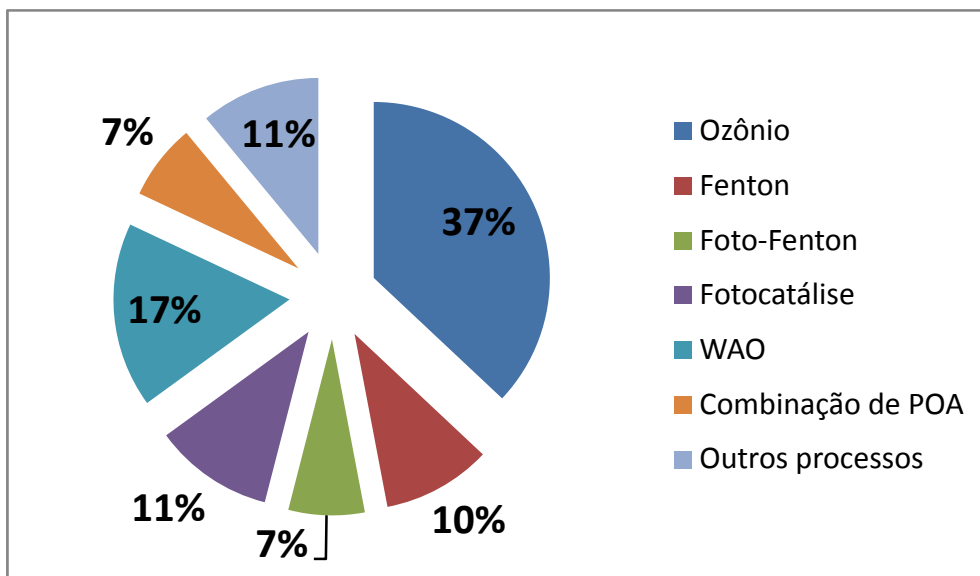


Figura 9 – Publicações a partir do ano de 1996 sobre a aplicação de diferentes processos oxidativos ao tratamento de efluentes industriais. WAO: wet air oxidation. Adaptado de Mantzavinos & Psillakis (2004).

### 3.2.1. Processos oxidativos avançados baseados em Ozônio

O ozônio é um oxidante com elevado potencial redox (2,07 V) capaz de reagir com a maioria das espécies contendo ligações duplas como C=C, C=N e N=N. Devido a esse elevado potencial redox, a molécula de ozônio possui elevada capacidade para reagir com uma série de compostos por meio desse tipo de reação. Essa reatividade é particularmente importante no caso de algumas espécies inorgânicas como Fe<sup>2+</sup> e I<sup>-</sup>. Entretanto, na maioria dessas reações não há transferência explícita de elétrons, mas sim transferência de oxigênio da molécula de ozônio para o outro composto (Beltrán, 2004).

Em alguns casos, radicais livres são formados a partir dessas reações. Esses radicais se propagam através de mecanismos elementares até a formação de radicais hidroxila. Por essa razão, as reações do ozônio em meio líquido podem ser classificadas como reações diretas e indiretas. As reações diretas são aquelas em que há o ataque eletrofílico do ozônio molecular. Essa reação ocorre com compostos que contêm ligações do tipo C=C, grupos funcionais específicos (OH, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>) e átomos que apresentam densidade de carga negativa (N, P, O e S) (Almeida *et al.*, 2004). As reações indiretas são aquelas entre o radical hidroxila, formado pela decomposição do ozônio ou por outra reação direta do ozônio, e os compostos presentes no meio líquido. Essa reação é não-seletiva e o ataque a compostos orgânicos é considerado de 10<sup>6</sup> a 10<sup>9</sup> vezes mais rápido do que os realizados por agentes oxidantes comuns (Freire *et al.*, 2001). Para Beltrán (2004), a reação direta do ozônio é o passo inicial que leva à reação indireta pelo radical •OH. Dependendo da aplicação específica do ozônio, cada uma das espécies oxidantes pode assumir

diferentes graus de importância. Enquanto processos de desinfecção ocorrem predominantemente via ozônio molecular, processos de oxidação da matéria orgânica podem ocorrer tanto por intermédio do ozônio molecular quanto pelo radical hidroxila (von Gunten, 2003). Na Figura 10 pode-se observar uma ilustração esquemática das reações primárias do ozônio com compostos orgânicos.

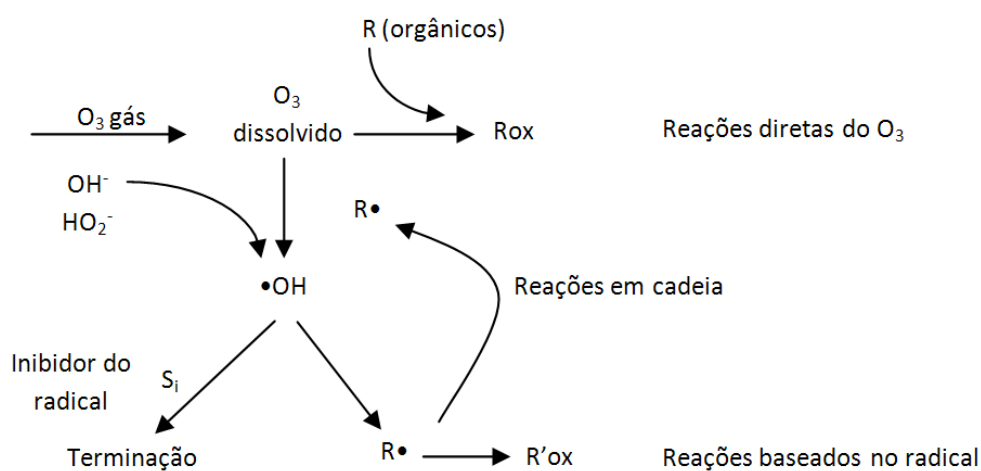


Figura 10 – Esquema das reações primárias do ozônio com vários orgânicos presentes em efluentes. Adaptado de Mao & Smith (1995).

O mecanismo de decomposição do ozônio em água tem sido extensivamente estudado e, atualmente, o mecanismo geralmente mais aceito é o de Buhler *et al.* (1984)- apresentado na Tabela 2 - porém, quando o pH é elevado, o mecanismo proposto por Tomiyasu *et al.* (1985) é considerado o mais representativo (Tabela 3).

Existem outras reações que levam à decomposição ou à estabilização do ozônio em água. Dessa forma, substâncias de natureza diferentes também podem contribuir para o surgimento ou inibição de radicais livres. Essas substâncias são conhecidas como iniciadores, inibidores e promotores da decomposição do ozônio

(Stachelin & Hoigné, 1985). Os iniciadores são aquelas substâncias, como o íon hidroperóxido (a forma iônica do peróxido de hidrogênio), que reagem diretamente com o ozônio para formar o radical íon superóxido, conforme Reação 1.



O radical íon superóxido é a chave na propagação das espécies de radicais livres pois ele reage rapidamente com o ozônio para gerar radicais livres, como o radical íon ozonide (Reação 2) que eventualmente leve à formação do radical hidroxila (Beltrán, 2004). Os promotores são aquelas substâncias que, através de sua reação com os radicais hidroxila, propagam a cadeia de radicais para a formação do radical livre chave (radical íon superóxido). São exemplos dessas substâncias o metanol, ácido fórmico e algumas substâncias húmicas (von Gunten, 2003).



O ozônio é relativamente estável em fase gasosa seca, porém, uma vez dissolvido em água, ele se torna instável e se decompõe. Dependendo dos objetivos desejados com sua aplicação isso pode ser considerado tanto uma vantagem como uma desvantagem. Por um lado, quando o ozônio se decompõe, há a formação de radicais livres como os radicais hidroxila possibilitando a oxidação de uma série de compostos. Como já mencionado, essa reação é considerada indireta e é a forma com que a aplicação do ozônio é considerada um processo oxidativo avançado (POA).

Tabela 2 – Mecanismo de decomposição do ozônio em água pura a 20 °C segundo Buhler, Staehelin, & Hoigné (1984).

Reação	$k$	Eq. nº
Iniciação		
$O_3 + OH^- \xrightarrow{k_{i1}} HO_2 \cdot + O_2^- \cdot$	$70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(3)
Propagação		
$HO_2 \cdot \xrightarrow{k_1} O_2^- \cdot + H^+$	$7,9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	(4)
$O_2^- \cdot + H^+ \xrightarrow{k'_1} HO_2 \cdot$	$5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(5)
$O_3 + O_2^- \cdot \xrightarrow{k_2} O_3^- \cdot + O_2$	$1,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(6)
$O_3^- \cdot + H^+ \xrightarrow{k_3} HO_3 \cdot$	$5,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(7)
$HO_3 \cdot \xrightarrow{k_4} O_3^- \cdot + H^+$	$3,3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$	(8)
$HO_3^- \cdot \xrightarrow{k_5} HO \cdot + O_2$	$1,1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	(9)
$O_3 + HO \cdot \xrightarrow{k_6} HO_4 \cdot$	$2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(10)
$HO_4 \cdot \xrightarrow{k_7} HO_2 \cdot + O_2$	$2,8 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	(11)
Terminação		
$HO_4 \cdot + HO_4 \cdot \xrightarrow{k_{T1}} H_2O_2 \cdot + 2O_3$	$5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(12)
$HO_4 \cdot + HO_3 \cdot \xrightarrow{k_{T2}} H_2O_2 \cdot + O_2 + O_3$	$5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(13)

### 3.2.1. Geração e aplicação do ozônio

O ozônio pode ser produzido comercialmente sob condições controladas de descargas elétricas e utilizado para o tratamento de água e efluentes. Sua meia-vida tem sido reportada como entre 0,5 e 100 minutos, dependendo da qualidade, pH e temperatura da água (Langlais *et al.*, 1991). Por ser instável, o gás rapidamente se reverte a oxigênio molecular, não podendo ser armazenado em um cilindro. Dessa forma, sua geração dever ser realizada *in situ*. O requerimento teórico de energia específica para separar as moléculas de oxigênio para formar ozônio é 0,820 kWh/kgO<sub>3</sub>, porém o valor real é muito mais elevado (entre 10 e 20 vezes) devido à

baixa eficiência de geração (Rakness, 2005). A produção *in situ* a partir de um sistema de geração de ozônio comercial é controlada pelo ajuste da fonte de gás que contém o oxigênio e da energia aplicada ao gerador.

Tabela 3 – Mecanismo de decomposição do ozônio em água pura sob condições alcalinas a 20 °C segundo Tomiyasu, Fukutomi, & Gordon (1985).

Reação	$k$	Eq. nº
Iniciação		
$O_3 + OH^- \xrightarrow{k_8} HO_2^- + O_2$	$40 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(14)
$O_3 + HO_2^- \xrightarrow{k_{i2}} HO_2 \cdot + O_3^- \cdot$	$2,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(15)
Propagação		
$HO_2 \cdot \xrightarrow{k_9} O_2^- \cdot + H^+$	$7,9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	(16)
$O_2^- \cdot + H^+ \xrightarrow{k'_9} HO_2 \cdot$	$5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(17)
$O_3 + O_2^- \cdot \xrightarrow{k_2} O_3^- \cdot + O_2$	$1,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(18)
$O_3^- \cdot + H_2O \xrightarrow{k_{10}} HO \cdot + O_2 + OH^-$	$20\text{-}30 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(19)
$O_3^- \cdot + HO \cdot \xrightarrow{k_{11}} HO_2 \cdot + O_2^- \cdot$	$6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(20)
$O_3 + HO \cdot \xrightarrow{k_6} HO_2 \cdot + O$	$3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(21)
$HO_2^- + H^+ \xrightarrow{k_{12}} H_2O_2$	$5 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(22)
$H_2O_2 \xrightarrow{k'_{12}} HO_2^- + H^+$	$0,25 \text{ s}^{-1}$	(23)
Terminação		
$O_3 + HO \cdot \xrightarrow{k_{T3}} O_3 + OH^-$	$2,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(24)
$HO \cdot + CO_3^{2-} \xrightarrow{k_{C2}} OH^- + CO_3^- \cdot$	$4,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(25)
$CO_3^- + O_3 \xrightarrow{k_{T4}} (O_2 + CO_2 + O_2^- \cdot)$	s/d	(26)

O ozônio em fase gasosa é parcialmente solúvel em água necessitando, dessa forma, técnicas especiais de contato gás-líquido para assegurar que toda a água será exposta ao nível desejado de ozônio dissolvido. Usualmente, a ozonização de efluentes é realizada em reatores de coluna de bolhas (bubble column reactors) ou em reatores

similares. Nesse processo, a velocidade de reação global depende tanto da velocidade de transferência do ozônio presente nas bolhas de gás ao líquido e da própria velocidade de reação (Benbelkacem *et al.*, 2004).

As reações do ozônio em água e em efluentes são reações heterogêneas em série-paralelo onde um componente gasoso (ozônio) é transferido à fase líquida onde passa a reagir de forma simultânea com outras substâncias (poluentes) à medida em que ocorre sua difusão (Beltrán, 2004). Diversos processos ocorrem simultaneamente durante a aplicação de ozônio. Esses processos são: processo de convecção e mistura das fases líquida e gasosa na câmara de contato; processos de transferência de massa do ozônio; processos de auto-decomposição do ozônio; e os processos reativos de competição dos compostos presentes no meio líquido com o ozônio dissolvido (Zhou *et al.*, 1994). Além desses processos, a configuração do reator, as condições operacionais e a qualidade do efluente também influenciarão no desempenho da ozonização.

Alguns desafios têm sido observados para o projeto de contactores de ozônio como resultado das diferentes propriedades do gás. A maioria dos geradores de ozônio comerciais disponíveis produz ozônio a uma concentração na fase gasosa menor ou igual a 10 % (w/w), o que limita a quantidade de ozônio disponível para o processo de transferência de massa. Além disso, o ozônio é um gás instável e pode reagir com um grande número de compostos presentes no meio líquido. Essas reações são complexas, dificultando uma estimativa acerca do consumo de ozônio (Zhou *et al.*, 1994). Se o processo de ozonização envolve reações limitadas pela transferência de massa como remoção de cor e de AOX, a maximização do processo de transferência

de massa deve ser prioritária. Por outro lado, se a ozonização envolve reações limitadas pela velocidade de reação química como a desinfecção, por exemplo, recomenda-se a manutenção de uma concentração residual de ozônio por um período específico de tempo. Dessa forma, a utilização de múltiplas câmaras em série é mais indicada (Gamal El-Din, 2001).

Apesar de diversos estudos terem sido desenvolvidos em relação à ozonização em novas configurações de contactores que possibilitam uma maior transferência de massa (Lee *et al.*, 1999; Gamal El-Din & Smith, 2001; Bin *et al.*, 2001), ainda não é conhecida a extensão com que o aumento da transferência de massa melhora a eficiência da ozonização no tratamento de efluentes. Byun *et al.* (2004) compararam a eficiência de remoção de COT utilizando um contactor comum e um de alto desempenho em relação à transferência de massa. Concluíram que o consumo específico de ozônio no reator de alto desempenho (7,1 g O<sub>3</sub> / g COT) foi 20% melhor do que no reator de coluna de bolhas comum. Além disso, a taxa de utilização de ozônio foi superior naquele reator (máximo de 97 %) quando comparado ao contactor comum que não alcançou mais do que 74 %.

Segundo Choi & Wiesmann (2004), cinco perfis de concentração de ozônio na camada de fronteira líquida para reações gás-líquido podem ser definidos (Figura 11). O perfil I resulta de uma reação química lenta controlada pela velocidade e um baixo gradiente de concentração de ozônio é suficiente para garantir a baixa taxa de transferência de massa requerida. Esse regime cinético I se desenvolverá, normalmente, apenas para substâncias dissolvidas em concentrações bastante baixas. O perfil II pode ser causado por influência tanto da reação química quanto da



transferência de massa e pode ser observado, por exemplo, no tratamento de águas subterrâneas poluídas. No perfil III, a concentração de ozônio se reduz a zero dentro do filme líquido resultando em uma reação controlada apenas pela transferência de massa. Para coeficientes de reação maiores ou de transferência de massa menores, mais e mais ozônio é utilizado para a reação no interior desse filme e a inclinação da curva aumenta até valores bastante elevados. Novamente, a velocidade de reação é influenciada cada vez mais pela reação química, que agora aumenta a velocidade de transferência de massa. Finalmente, o ozônio reage somente na superfície da camada de fronteira (perfil V) e a cinética química novamente se torna o único fator controlador da velocidade. Vale ressaltar que para todos os perfis apresentados, especialmente para o III, IV e V, uma elevada taxa de transferência de massa é assumida.

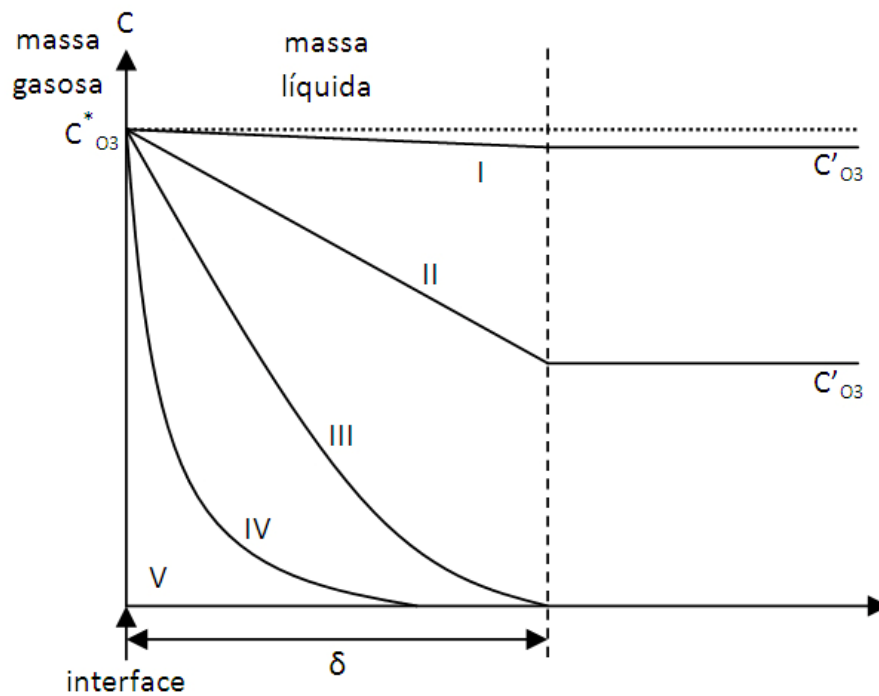


Figura 11 – Perfis de concentração de ozônio em sistemas gás-líquido nas camadas de fronteira líquida. Adaptado de Choi & Wiesmann (2004).

### 3.2.2. Aplicação de ozônio para o tratamento de efluentes industriais

O ozônio tem sido amplamente estudado para aplicação em tratamento de diversos tipos de efluentes industriais. Tem sido utilizado para diferentes funções, principalmente para aumentar a eficiência de outras unidades de tratamento como coagulação-floculação-sedimentação ou filtração por carvão ativado (Dussert & Kovacic, 1997), para remover compostos biorrefratários ou tóxicos e aumentar o desempenho das unidades de oxidação biológica (Bijan & Mohseni, 2004), ou para reduzir a quantidade de lodo gerado nas unidades biológicas (Huysmans *et al.*, 2001).

A maioria dos efluentes onde o ozônio tem sido aplicado para tratamento contém compostos fenólicos em sua composição, como os gerados por plantas de refinamento de petróleo, pelas indústrias de plásticos, celulose, têxtil, detergentes, alimentos e bebidas. Outros efluentes contendo compostos surfactantes e corantes também têm sido tratados com ozônio (Alaton *et al.*, 2002).

Segundo Beltrán (2004), diversos compostos presentes na maioria dos efluentes reagem diretamente com o ozônio em reações com constantes de velocidade extremamente elevadas, o que indicaria sua utilização na redução ou eliminação desses compostos indesejáveis. O problema na utilização de ozônio no tratamento de efluentes industriais reside na concentração elevada de compostos que reagem rapidamente com o ozônio (fenóis, corantes, alguns surfactantes) e na presença de outras substâncias (como sais, carbonatos, etc.). Se por um lado a elevada concentração desses compostos que reagem rapidamente com o ozônio faz com a taxa de ozonização seja controlada pela transferência de massa, por outro, a presença de compostos inibidores da decomposição do ozônio ou sequestradores de radicais

hidroxila reduz a taxa de ozonização quando as reações indiretas são o principal meio de remoção dos poluentes. Essa última situação ocorre quando a concentração dos compostos que reagem rapidamente com o ozônio é reduzida de tal modo que a velocidade dessas reações se torna lenta. Como resultado, a ozonização não é uma tecnologia eficiente em termos de custos se utilizada como principal processo (Marco *et al.*, 1997). Assim, seu uso é indicado apenas como um tratamento complementar, principalmente no aumento da biodegradabilidade e na redução da toxicidade (Alvares *et al.*, 2001).

Dessa forma, conclui-se que a natureza dos compostos presentes no efluente determinará o grau de reatividade com o ozônio. Sabe-se que compostos com grupos funcionais específicos como os que contêm anéis aromáticos e hidrocarbonetos não-saturados são mais suscetíveis ao ataque do ozônio, enquanto que outros compostos como os hidrocarbonetos saturados, álcoois e aldeídos podem ser considerados resistentes à ozonização. Nesses casos, as reações indiretas do ozônio terão um papel importante, embora outros fatores também terão bastante influência, como a presença de radicais hidroxila e de substâncias inibidoras e o pH do efluente (Beltrán, 2004).

Embora a reatividade do ozônio com compostos específicos presentes em efluentes industriais (como fenóis, AOX, ácido benzóico, atrazina, etc.) possa ser estimada, a classificação de um efluente industrial em termos de sua reatividade com o ozônio é bastante complicada. Entretanto, como regra geral, assume-se que elevadas concentrações de poluentes sugerem elevada reatividade com o ozônio – o que indica regime cinético rápido e reações diretas do ozônio – e baixas concentrações

geralmente significam baixa reatividade com o ozônio e, conseqüentemente, um fator que favorece o desenvolvimento de reações indiretas do ozônio (Beltrán *et al.*, 1995).

A aplicação de ozônio ao efluente da indústria de celulose e papel tem se mostrado bastante eficiente para a remoção de cor, oxidação de compostos de difícil biodegradação e diminuição da toxicidade. De acordo com Nishijima *et al.* (2003), a ozonização é capaz de converter compostos de elevada massa molecular em ácidos orgânicos de baixa massa.

A ozonização de diversos clorofenóis presentes no efluente do branqueamento da celulose foi estudado por Benitez *et al.* (2000) para determinação das constantes de velocidade das reações do ozônio com esses compostos. Concluíram que nos experimentos realizados sob condições ácidas (pH 2, 2,5 e 3) a reação direta por ozônio molecular é a única que ocorre.

Wang *et al.* (2004) estudaram a degradação de compostos organoclorados presentes no efluente de extração alcalina da etapa de branqueamento da celulose por diversos processos oxidativos avançados. Concluíram que as constantes de velocidade de descloração aumentaram de forma considerável quando o processo utilizado foi somente a ozonização e ozônio/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> quando comparados aos processos onde a radiação UV foi utilizada.

Assalin *et al.* (2004) estudaram a ozonização do efluente Kraft em função do valor inicial de pH e concluíram que a cinética de degradação para todos os parâmetros investigados (cor, fenóis e matéria orgânica dissolvida) foi mais lenta sob pH 12 do que sob pH inicial igual a 10.

Mao & Smith (1997) estudaram a remoção de cor de efluentes da indústria de celulose e papel. Seu estudo revelou que a intensidade da cor – uma propriedade intrínseca do efluente da celulose e papel – foi um fator determinante na eficiência de remoção de cor pelo ozônio. Concluíram também que os componentes cromofóricos da lignina e seus derivados competem preferencialmente por ozônio com outros orgânicos, porém a ozonização teve pouco efeito sobre a COT dos efluentes quando a dose de ozônio foi inferior a 200 mg/L.

Para os produtos da ozonização, uma teoria amplamente aceita é que o ozônio tem a capacidade de quebrar as moléculas orgânicas refratárias de grande tamanho para formar moléculas orgânicas biodegradáveis de menor tamanho (Beltran-Heredia *et al.*, 2001; Langlais *et al.*, 1991). As moléculas menores poderiam então ser utilizadas pelos microrganismos durante seus processos metabólicos.

Hostachy *et al.* (1997) utilizaram ozônio para a redução da carga orgânica do efluente da indústria de celulose e papel e observaram uma redução na toxicidade e aumento da biodegradabilidade desse efluente. O mesmo foi observado por Mobius & Cordes-Tolle (1997) os quais utilizaram um tratamento anaeróbio após a ozonização. Esse tratamento foi facilitado pelo processo de pré-ozonização.

A pré-ozonização combinada com um processo de lodos ativados para o tratamento do efluente do branqueamento da polpa Kraft foi estudada por Balcioglu *et al.* (2006). Foram obtidas remoções de DQO na ordem de 50 % com a ozonização e aumento na biodegradabilidade indicada pela relação  $DBO_5/DQO$ , que passou de 0,16 para 0,32. O pré-tratamento aumentou a eficiência do tratamento biológico final.

Os autores ainda sugerem a segregação dos efluentes do branqueamento para a redução dos custos.

Yeber *et al.* (1999) estudaram a degradação do efluente do branqueamento da polpa celulósica com baixa biodegradabilidade ( $DBO_5/DQO$  próxima a 0,3) por diversas reações de processos oxidativos avançados. Após cinco minutos de reação, a combinação ozônio/UV mostrou-se como a mais eficiente na transformação da matéria orgânica a formas mais biodegradáveis. Yu & Hu (1994) realizaram uma pré-oxidação de diversos clorofenóis com ozônio anteriormente ao tratamento por lodos ativados. Observaram melhores resultados na degradação aeróbia quando a pré-ozonização foi realizada sob condições alcalinas.

Ledakowicz & Gonera (1999) realizaram ensaios de inibição do crescimento microbiano em um sistema de lodos ativados operando com efluente sintético de uma indústria têxtil quando vários oxidantes (POA) foram aplicados como pré-tratamento. A aplicação desses oxidantes antes do tratamento biológico mostrou um efeito inibidor no crescimento microbiano de apenas 10 %, enquanto que o efluente não tratado com os oxidantes apresentou um efeito inibidor de 47 %.

Bijan & Mohseni (2005) estudaram as mudanças na biodegradabilidade e na distribuição da massa molar de compostos orgânicos presentes no efluente do branqueamento após o processo de ozonização seguido por um processo aeróbio de tratamento. Os autores observaram um aumento na biodegradabilidade dos compostos de elevada massa molar e sugeriram que esse aumento teve relação direta com a conversão desses compostos a intermediários de menor massa molar.

Momenti (2006) estudou a conjugação de diversos processos oxidativos avançados com um processo anaeróbio para o tratamento do efluente de branqueamento. O processo combinado O<sub>3</sub>/UV, realizado em meio neutro, foi considerado o mais eficiente no aumento da biodegradabilidade, alcançando um aumento de 160 %. Segundo o autor, os resultados gerais obtidos mostram a importância e a vantagem de se utilizar um POA como complemento ao tratamento biológico quando há a presença de compostos de difícil biodegradação.

### **3.3. Distribuição da massa molar**

A utilização de ozônio como uma etapa preliminar de tratamento de efluentes altamente contaminados – como os gerados na etapa de branqueamento da celulose – tem sido apontada como uma alternativa interessante para o aumento da biodegradabilidade desse efluente o que viria a facilitar o tratamento biológico posterior. Discute-se amplamente que a ozonização possui a capacidade de transformar compostos de elevada massa molar (e de difícil biodegradação) em compostos de menor massa (e mais facilmente biodegradáveis) pela quebra das moléculas orgânicas.

Contudo, a química clássica do ozônio é baseada em resultados experimentais da ozonização de águas pouco contaminadas ou de compostos específicos isolados. Para uma matriz altamente complexa como os efluentes do branqueamento da celulose, necessita-se de evidências experimentais para se verificar se, de fato, a aplicação de ozônio transforma as moléculas de elevada massa em moléculas menores

ou se há uma oxidação direta dessas moléculas grandes a produtos finais, como dióxido de carbono e água (Wang, 2004).

Juntamente com as análises de DBO<sub>5</sub>/DQO, o estudo das modificações da massa molecular dos compostos orgânicos após a aplicação de ozônio pode ser utilizada para se determinar se de fato há alguma modificação causada pelo oxidante na estrutura das moléculas presentes no efluente.

O tamanho molecular é um fator chave que controla a reatividade da matéria orgânica. Moléculas de menor massa permitem uma maior adsorção em nano-poros e tendem a ser mais hidrofílicas, resultando em maior biodisponibilidade e mobilidade, além de apresentarem uma rápida difusão, o que permite rápida adsorção a substratos minerais. Por outro lado, as moléculas de elevada massa tendem a ser mais aromáticas e mais hidrofóbicas, possuem maior potencial eletrostático e mais ligantes por molécula (Zhou *et al.*, 2000).

Para uma mistura de moléculas como no caso do efluente da indústria de celulose e papel, a distribuição da massa molecular (MWD – molecular weight distribution) é representada por diversos parâmetros, incluindo o número médio da massa molecular ( $M_n$ ), peso-médio da massa molecular ( $M_w$ ) e polidispersidade ( $\rho$ ), segundo equações 27, 28 e 29. Nelas,  $f_i$  é a frequência de uma massa molecular ( $MW$ ) característica;  $w_i$  é o peso de uma massa molecular característica de  $MW_i$ ;  $MW_i$  é a massa molecular característica da fração  $i$ ;  $N$  é o número de frações de moléculas de acordo com a massa molecular (Zhou *et al.*, 2000).

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N f_i MW_i}{\sum_{i=1}^N f_i} \quad (27)$$



$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N w_i MW_i}{\sum_{i=1}^N w_i} = \frac{\sum_{i=1}^N f_i MW_i^2}{\sum_{i=1}^N f_i MW_i} \quad (28)$$

$$\rho = \frac{M_w}{M_n} \quad (29)$$

Assim,  $M_n$  é a massa da molécula “média” na mistura. Por outro lado,  $M_w$  é a massa da molécula à qual o átomo “médio” pertence. Para uma substância pura com uma única massa molecular ( $MW$ ),  $M_n$  será igual a  $M_w$ ; enquanto que, para uma mistura de moléculas,  $M_n < M_w$  e  $\rho > 1$ . Vários métodos proporcionam diferentes medições da massa molecular. Para uma mistura polidispersa, uma medição simultânea de  $M_n$ ,  $M_w$  e  $\rho$  é importante para caracterizar a distribuição da massa molecular (Zhou *et al.*, 2000).

O estudo da distribuição da massa molecular pode ser realizado a partir de uma distribuição contínua – como no caso de permeação em gel e cromatografia por exclusão de tamanho – ou por uma distribuição discreta pelo uso de membranas de ultrafiltração com tamanhos de poros conhecidos. A distribuição contínua é obtida pelo processamento em série de amostras através de células pressurizadas contendo as referidas membranas. A distribuição da massa é calculada como a diferença em concentração mássica entre os permeados originados pelas células que contêm as membranas com diferentes valores nominais de corte (Logan & Jiang, 1990).

A determinação da massa molecular das substâncias presentes em efluentes não é uma tarefa simples pois o efluente representa uma mistura complexa de materiais orgânicos naturais e heterogêneos com estruturas diferentes e uma ampla distribuição de massas moleculares. A cromatografia por exclusão de tamanho (HPSEC – high performance size exclusion chromatography) tem sido aplicada na investigação da

distribuição da massa molecular de diversas substâncias, como no caso das substâncias húmicas (Pelekani *et al.*, 1999), lixiviado de aterro sanitário (Wang *et al.*, 2006), e efluentes da indústria de celulose e papel (Mao & Smith, 1997).

A análise da cromatografia por exclusão de tamanho (HPSEC) fornece, de forma simultânea,  $M_n$ ,  $M_w$  e  $\rho$ ; é não-destrutiva, relativamente rápida e não requer pré-tratamento da amostra, exceto filtração com membrana 0,22  $\mu\text{m}$ . Entretanto, segundo estudo realizado por Zhou *et al.* (2000), as determinações de massa molecular realizadas por essa técnica podem apresentar variabilidade de até 20% quando realizadas em laboratórios diferentes.

Diversos fatores têm influência sobre a determinação da massa molecular por HPSEC. Primeiro, para se obter bons valores de massa molecular, os compostos-padrão utilizados para a calibração do instrumento devem ter características semelhantes com os compostos presentes na amostra. Segundo, o processamento de dados do cromatograma resultante da análise de HPSEC, como a construção e recuperação da linha de base, além do corte da massa molecular também afeta os valores médios de massa (Mori *et al.*, 1996). Terceiro, as moléculas orgânicas presentes na amostra podem interagir com a fase estacionária da coluna de exclusão por tamanho, incluindo adsorção e repulsão/atração eletrostática (Chin *et al.*, 1994). Quarto, a curva de distribuição da massa molecular (formato do cromatograma) e as médias de massa molecular calculadas de cada amostra podem variar com o método de detecção utilizado pelo sistema de exclusão por tamanho de molécula (SEC). Cada tipo de detector tem suas limitações e vantagens (Zhou *et al.*, 2000).

Wang *et al.* (2006) realizaram um estudo da distribuição da massa molecular de lixiviado de aterros sanitários antes e após a aplicação de ozônio e de uma combinação entre ozônio e peróxido de hidrogênio. Essa distribuição foi realizada com o uso de membranas de ultrafiltração (método discreto) e também por HPSEC (método contínuo). Ao compararem os resultados obtidos pelas duas análises, os autores observaram inconsistências nos resultados e apontaram as seguintes razões: (a) Forma da molécula: se a molécula tiver um formato linear, ela será capaz de passar através do poro da membrana, mesmo que tenha uma massa molecular superior à massa de corte da membrana. Por outro lado, se a molécula tiver um formato esférico, ela terá um diâmetro maior e não passará pelo poro da membrana, mesmo com massa molecular inferior ao de corte. (b) Compressão da molécula: se a molécula tiver uma estrutura pouco compacta, será fácil comprimí-la sob uma pressão de 124 kpa (pressão utilizada durante a ultrafiltração). Dessa forma, a molécula será capaz de atravessar o poro da membrana mesmo que possua uma massa molecular superior do de corte, e vice-versa. Pelas explicações dadas pelos pesquisadores, o estudo da distribuição da massa molar realizada de forma discreta (com o uso de membranas) apresenta diversas desvantagens em relação ao estudo realizado por um método contínuo, como o HPSEC.

Porém, vale destacar que, apesar de apresentarem as desvantagens descritas anteriormente, o estudo da distribuição da massa molar pelo uso da técnica de HPSEC e por membranas são os melhores métodos disponíveis com as tecnologias atuais (Wang *et al.*, 2006).

Percebe-se, após a realização desta revisão bibliográfica, que o ozônio tem merecido uma atenção especial quando aplicado à remediação de efluentes que possuem algumas características semelhantes: elevada coloração, baixa biodegradabilidade, presença de compostos fenólicos e derivados de lignina. Diversas indústrias têm apresentado um crescente interesse no uso desse oxidante, dentre as quais destacam-se a têxtil, a de alimentos e a de celulose e papel. Seu uso de forma complementar a um tratamento mais econômico – como é o caso do tratamento biológico – também tem sido amplamente pesquisado. A possibilidade de se utilizar o ozônio para a geração de radicais hidroxila – o que o torna um processo oxidativo avançado –, o torna ainda mais atrativo e revela toda a sua versatilidade.

Especificamente no caso da aplicação de ozônio ao tratamento de efluentes gerados pela indústria de celulose e papel, constata-se que sua aplicação tem sido amplamente investigada principalmente quando o objetivo principal é a remoção de cor. Mais recentemente, sua utilização tem sido apontada como benéfica quando realizada anteriormente ao tratamento biológico devido ao aumento da biodegradabilidade do efluente após seu contato com o oxidante.

No Brasil, as pesquisas para o tratamento de efluentes industriais com o uso dos processos oxidativos avançados também têm crescido nos últimos anos. Diversas combinações têm sido utilizadas com destaque ao uso do reagente Fenton e à combinação UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. No Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos, especial atenção tem sido dedicada à aplicação de diferentes POA para o tratamento de efluentes da indústria da celulose em combinação com processos anaeróbios de tratamento (Ruas, 2008; Momenti, 2006).

Percebe-se uma carência em investigações aprofundadas com o uso de um determinado tipo de POA para um maior entendimento acerca dos fenômenos envolvidos durante o processo oxidativo. Essa maior compreensão possibilitaria uma aplicação mais eficiente de um determinado processo oxidativo, seja de forma isolada ou em combinação com outros processos de tratamento.

## 4 Material e Métodos

O processo de ozonização foi realizado em um reator cilíndrico de acrílico com um difusor de bolhas finas acoplado à sua base. Foram utilizadas amostras de três efluentes distintos: o efluente primário e o efluente de extração alcalina da indústria Howe Sound Pulp and Paper e o efluente de extração alcalina da indústria Catalyst Pulp and Paper. As mudanças na qualidade dos efluentes decorrentes da aplicação do ozônio foram acompanhadas por análises físico-químicas e o estudo do impacto da oxidação sobre os compostos orgânicos foi investigado a partir do uso de cromatografia por exclusão de tamanho.

A parte prática da pesquisa foi integralmente realizada no laboratório de Processos Oxidativos Avançados do Department of Chemical and Biological Engineering da University of British Columbia, localizada em Vancouver, Canadá. A seguir, apresentam-se os materiais utilizados e os procedimentos experimentais.

### 4.1. Águas residuárias

Para se investigar o efeito da aplicação de ozônio sobre o efluente da indústria de papel e celulose, foram coletadas amostras de efluentes gerados por duas indústrias localizadas na província de British Columbia, Canadá.

A indústria Howe Sound Pulp and Paper (Figura 12), localizada 55 km ao norte de Vancouver, produz cerca de 350.000 toneladas anuais de celulose Kraft extraídas, principalmente, de madeiras como a Western Hemlock (*Tsuga heterophylla*). O processo

de branqueamento adotado pela indústria é realizado em 5 estágios: (OO)DEop(DE)D, o que corresponde a um primeiro estágio com uma dupla aplicação de oxigênio, um segundo estágio com a aplicação de dióxido de cloro, um terceiro estágio de extração alcalina reforçado com oxigênio e peróxido de hidrogênio, um quarto estágio com dióxido de cloro e extração alcalina e um quinto e último estágio com a aplicação final de dióxido de cloro. O uso do oxigênio e do peróxido de hidrogênio na etapa de extração alcalina tem a função de aumentar o grau de branqueamento da polpa celulósica, diminuindo a adição de novos estágios de branqueamento (Gullichsen & Fogelholm, 2000). Pela inexistência de cloro elementar, o processo é caracterizado como ECF (Elemental Chlorine Free). Foram coletados o efluente proveniente da etapa de extração alcalina do branqueamento e o efluente gerado pelo tratamento primário (decantação primária).

Da indústria Catalyst Paper (Figura 13) foi coletado somente o efluente de extração alcalina do processo de branqueamento. A indústria localiza-se 180 km a noroeste de Vancouver e produz 190.000 toneladas por ano de celulose Kraft a partir de uma mistura de diferentes madeiras: Spruce-Pine-Fir (25 %), Cedar (7 %), Douglas Fir (25 %) e Western Hemlock (43 %). A seqüência de branqueamento adotada pela indústria é composta por 5 estágios: DopEopDED, correspondendo a um primeiro estágio com aplicação de dióxido de cloro reforçado com oxigênio e peróxido de hidrogênio, um segundo estágio de extração alcalina também reforçado com oxigênio e peróxido de hidrogênio, um quarto e quinto estágios de dióxido de cloro e um quarto estágio de extração alcalina.



Figura 12 – Indústria Howe Sound Pulp and Paper.



Figura 13 – Indústria Catalyst Pulp and Paper.



A escolha preferencial dada ao efluente de extração alcalina deve-se ao fato de sua elevada recalcitrância e à sua grande parcela de compostos de elevada massa molecular, conforme demonstrado por Dahlman *et al.* (1995) e Sagfors & Starck (1988). Segundo esses últimos, a parcela de compostos de elevada massa molecular no efluente de extração alcalina está compreendida entre 65 e 75 % e em cerca de 20 % para o efluente do estágio ácido. A baixa biodegradabilidade, indicada pela razão DBO<sub>5</sub>/DQO em torno de 0,07, e a elevada coloração desse tipo de efluente o tornam bastante interessante para um estudo de oxidação por ozônio com o intuito de aumento da parcela biodegradável. Além disso, a possibilidade de segregação dos efluentes para tratamento diferenciado também justifica o estudo de um efluente específico, neste caso, aquele que apresenta as condições mais desfavoráveis para o tratamento. O estudo do efluente gerado pelo tratamento primário se justifica pelo fato de ser o efluente que seguirá ao tratamento biológico convencional. Desta forma, com a aplicação de ozônio, este efluente poderia ter suas características modificadas com o intuito de facilitar o tratamento biológico seguinte.

Os efluentes de extração alcalina tiveram seus valores de pH ajustados para 7 e 12, gerando, desta forma, duas amostras distintas para o estudo de oxidação. Essa divisão em função do valor inicial do pH foi realizada para se investigar os diferentes mecanismos de reação do ozônio no meio líquido. O efluente primário não teve seu valor inicial de pH alterado para a pesquisa, permanecendo, assim, próximo de seu valor original igual a 7. O ajuste do pH foi realizado com soluções de NaOH e HCl.

Os efluentes foram armazenados a 4 °C assim que recebidos. Na Tabela 4 é apresentada as características iniciais dos efluentes.

Tabela 4 – Características iniciais dos efluentes estudados.

<i>Parâmetro</i>	<i>Unidade</i>	<i>Efluente</i>		
		<i>Primário (HP)</i>	<i>Alcalino (HA)</i>	<i>Alcalino (CA)</i>
pH	-	7	12	12
Alcalinidade Total	mgCaCO <sub>3</sub> /L	310	2000	1400
Cor	U.C.	1320	2750	4500
COT	mg/L	410	2000	1450
DQO	mg/L	1650	4600	3000
DBO <sub>5</sub>	mg/L	330	300	220
DBO <sub>5</sub> /DQO	-	0,17	0,07	0,07
Fração com MW > 1 kDa	%	20,8	68,2	73,7

#### 4.2. Sistema de oxidação

Para a realização do estudo de aplicação de ozônio foi montado um sistema de oxidação (Figuras 14 e 15) composto por um PSA (Pressure Swing Adsorption), um gerador de ozônio, um rotâmetro, um reator e um medidor de ozônio na fase gasosa.

Inicialmente, foi projetado e construído um reator tubular de acrílico de 7 cm de diâmetro interno e 20 cm de altura, com um volume útil total de 750 mL. Na base do reator foram instalados um difusor de bolhas finas para a dispersão do ozônio ao meio líquido e uma tubulação com válvula para a coleta de amostras. O difusor de ozônio, quando utilizada uma vazão de gás superior a 200 mL/min, foi suficiente para promover uma mistura satisfatória da amostra. Na parte superior do reator foi instalada uma tubulação para a saída do ozônio não consumido pelo meio líquido.

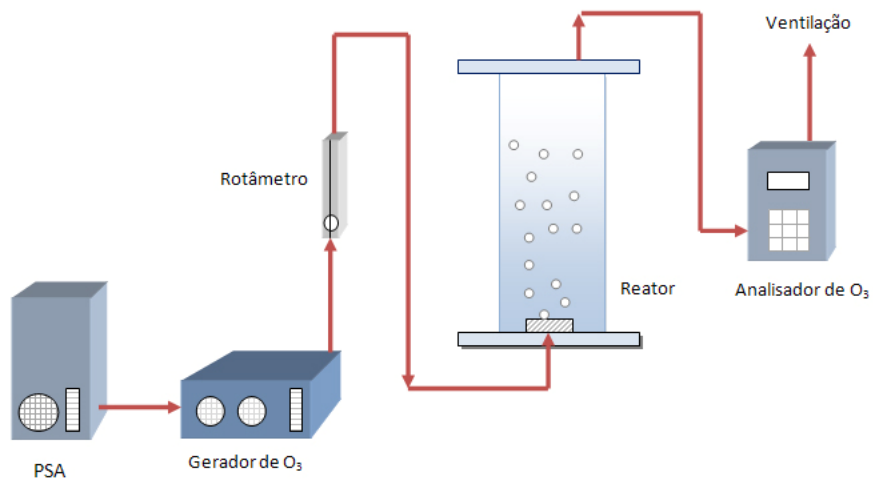


Figura 14 - Esquema do sistema de ozonização.



Figura 15 – Sistema de ozonização no interior da capela com detalhe do reator à direita.

Devido à instabilidade do ozônio – o que impede o seu armazenamento – torna-se necessário sua geração “in-situ”. Desta forma, para a produção de ozônio, utilizou-se um gerador da marca AZCO Ind. Canadá, modelo RMU16-16, o qual utiliza o método de descarga por efeito corona para produção do ozônio. O gerador

alcança uma produção máxima de 16 g/h de ozônio a partir de uma vazão de ar seco de 16 L/min, e chega a 30 g/h de ozônio a partir de oxigênio puro (Figura 16).

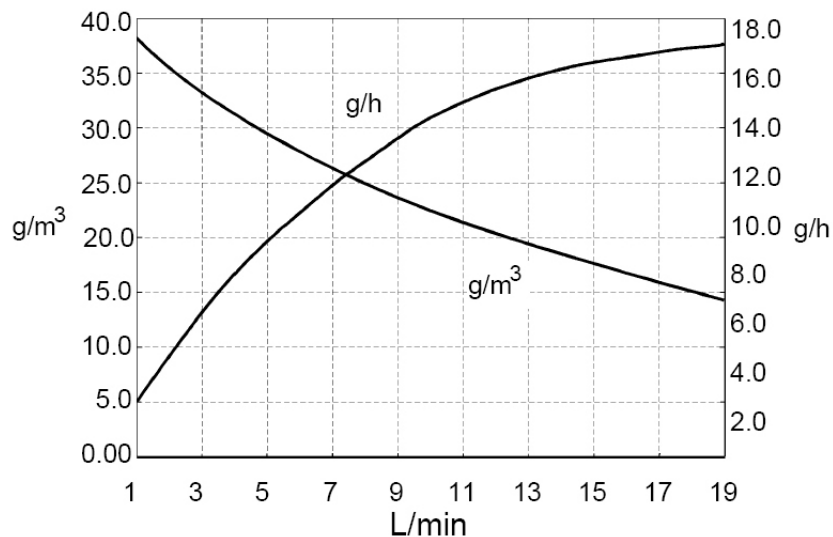


Figura 16 – Gráfico relacionando a produção de ozônio (g/h ou g/m³) com a vazão de alimentação de ar seco (L/min) para o gerador de ozônio modelo RMU16-16.

O gerador de ozônio foi calibrado anteriormente à sua utilização. A calibração foi realizada com a utilização do método de titulação iodométrica, descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998), método 2350 E. Neste método, o íon iodeto é oxidado pelo ozônio. O gás, ao passar pela solução de iodeto de potássio (KI) a 2 %, reage de forma quantitativa para formar um mol de oxigênio para cada mol de ozônio consumido. O iodo liberado a partir dessa reação é fixado com ácido sulfúrico e titulado com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), cujo volume utilizado é adotado no cálculo da dose de ozônio em mg/min, segundo a equação 30, onde dois frascos lavadores em série são empregados.

$$Dose\ O_3 [mg/min] = \frac{(A+B) \cdot N \cdot 24000}{T} \quad (30)$$

Sendo,

A = volume de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  utilizado no lavador 1 (mL)

B = volume de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  utilizado no lavador 2 (mL)

N = normalidade do tiosulfato de sódio (0,005 N)

T = tempo de ozonização (min)

Com a utilização deste método, determinou-se que o gerador de ozônio produziu gás de forma contínua a uma concentração de  $0,05 \text{ mg/mL}_{\text{ar}}$  ( $1,04 \times 10^{-3} \text{ mmol/mL}_{\text{ar}}$ ) utilizando-se uma vazão de  $500 \text{ mL}_{\text{ar}}/\text{min}$ . Vale ressaltar que este método foi utilizado somente para calibração e averiguação da concentração de ozônio produzido pelo gerador. Durante o processo de ozonização, a quantificação do ozônio não consumido (off-gas) foi realizada com o uso de um medidor de ozônio.

Utilizou-se uma unidade de Adsorção com Alternância de Pressão (PSA – Modelo AS-12, AIRSEP Corp., USA) para elevar a concentração de oxigênio no ar e remover impurezas – como poeira e óleo – anterior ao gerador de ozônio. O sistema concentrador PSA utiliza peneiras moleculares de zeólita sintética que atuam como filtros, deixando passar o oxigênio, mas impedindo a passagem de moléculas de nitrogênio e outros componentes existentes no ar, conseguindo, assim, concentrações de oxigênio de até 95 %.

O ozônio não consumido no reator pelo efluente foi quantificado e destruído por um analisador de ozônio (Modelo HA-200GTP, Hankin Ozone Systems Ltd., Canadá). O analisador opera de acordo com os seguintes princípios: 1) uma amostra de gás contendo ozônio irá absorver mais luz do que uma amostra de gás idêntica sem ozônio; 2) a quantidade de luz absorvida pelas moléculas de ozônio na amostra de gás é logaritmicamente proporcional à concentração de ozônio nesta amostra de gás.

Conseqüentemente, se a diferença entre o nível de absorção de luz de uma amostra de gás contendo ozônio e uma amostra com concentração nula de ozônio (amostra zero) pode ser medida, então, essa diferença pode ser utilizada para calcular a concentração de ozônio da amostra de gás. O instrumento utiliza um detector UV ajustado a 254 nm. O medidor de ozônio possui um microprocessador interno que computa o nível de concentração de ozônio pela aplicação da Lei de Beer-Lambert, segundo a qual, a atenuação da luz pode ser definida pela equação 31.

$$I = I_0 \cdot e^{(-xLC)} \quad (31)$$

Sendo:

$I_0$  = intensidade da luz correspondente à concentração de ozônio de referência (zero)

$I$  = intensidade da luz correspondente à concentração da amostra

$x$  = coeficiente de absorção específica

$L$  = comprimento da célula

$C$  = diferença na concentração de ozônio

Embora alguns analisadores meçam simultaneamente as concentrações da amostra pretendida e da amostra de referência (ar sem ozônio) utilizando duas células de absorção, o instrumento utilizado nesta pesquisa alterna essas medições utilizando apenas uma célula. Na primeira parte do ciclo, a amostra com ar passa através de um depurador com dióxido de manganês para remover o ozônio. O ar depurado passa à célula de absorção para estabelecer uma intensidade de luz de referência à concentração nula de ozônio ( $I_0$ ). Na segunda parte do ciclo, a amostra é redirecionada e desviada do depurador, passando diretamente à célula de absorção onde a atenuação da intensidade da luz é medida ( $I$ ). A diferença é relacionada com a

concentração de ozônio de acordo com a Lei de Beer-Lambert apresentada anteriormente.

O analisador fornece leituras da concentração de ozônio em intervalos menores do que um segundo, interrompidos a cada dois minutos para a leitura da concentração de referência. As unidades apresentadas pelo aparelho são: ppm/vol, mg/Nm<sup>3</sup>, g/Nm<sup>3</sup> e % por massa.

Utilizou-se uma tubulação de polietileno rígido da marca Dayco Imperial (modelo Poly-Flo) com características de resistência ao ozônio. Todas as conexões utilizadas (parafusos, porcas, registros) eram de aço inoxidável.

Foram utilizados 500 mL de amostra de efluente para oxidação com ozônio. Antes de cada estudo, a amostra com efluente permanecia por um dia à temperatura ambiente (23°C). O processo foi realizado em batelada a diferentes intervalos de tempo. Ao final de cada intervalo inicialmente estipulado, todo o volume de amostra era retirado para análise. Ao final de cada batelada, o reator era desmontado e limpo.

#### **4.2.1. Aplicação de ozônio**

Para dar início à aplicação de ozônio às amostras de efluente, esperou-se cerca de 30 minutos até que a concentração do gás de saída se estabilizasse. Esse tempo era determinado pela visualização do medidor de ozônio ligado à saída do gerador. Após atingir esse tempo inicial, conectava-se novamente o analisador de ozônio à saída do reator e dava-se início ao processo de ozonização.

Para a determinação da dose de ozônio aplicada durante os ensaios de oxidação, utilizaram-se os resultados coletados pelo analisador de ozônio plotados *versus* o tempo de ozonização. A curva obtida foi integrada para estimativa do ozônio total não consumido. A dose consumida de ozônio foi calculada baseada na diferença entre o ozônio aplicado e o não consumido por unidade de volume do efluente no reator. A concentração de ozônio residual na fase líquida também foi analisada e subtraída para a obtenção da dose de ozônio consumida.

A equação 32 foi utilizada para se determinar o  $\Delta O_3$ , ou seja, a quantidade de ozônio aplicada menos a quantidade de ozônio residual não utilizada que deixou o sistema, subtraindo-se também a residual de ozônio na fase líquida.

$$\Delta O_3 = \int_0^t \frac{(Q_{G,in}C_{G,in} - Q_{G,out}C_{G,out})}{V_L} dt - C_L \quad (32)$$

Sendo:

- $\Delta O_3$  = quantidade de ozônio utilizado (mg/L)
- $C_{G,in}$  = concentração de ozônio no gás de alimentação (mg/L)
- $C_{G,out}$  = concentração de ozônio no off-gás (mg/L)
- $C_L$  = concentração de ozônio residual na fase líquida (mg/L)
- $V_L$  = volume de trabalho do reator ( $m^3$ )
- $Q_{G,in}$  = vazão do gás de alimentação ( $m^3/s$ )
- $Q_{G,out}$  = vazão off-gás ( $m^3/s$ )
- $t$  = tempo de ozonização (s)

Desta forma, pôde-se obter a concentração de ozônio consumida pela amostra num dado intervalo de tempo por unidade de volume de efluente. Além disso, os gráficos da concentração de ozônio não consumido (off-gas) *versus* tempo também permitem uma comparação visual entre os comportamentos dos diferentes efluentes sob valores iniciais distintos de pH.



Para o cálculo do ozônio residual na fase líquida, empregou-se o método colorimétrico 4500-O<sub>3</sub>B descrito na Standard Methods (APHA, 1998) com modificações. Devido à coloração do efluente estudado, utilizou-se como amostra de referência (para comparação colorimétrica) a própria amostra ozonizada após a remoção de todo o ozônio dissolvido na fase líquida. Para tanto, aspergiu-se nitrogênio à amostra durante 15 minutos para garantir que todo o ozônio presente na fase líquida tivesse sido retirado.

### **4.3. Análises**

Para o estudo das mudanças da qualidade dos efluentes oxidados com ozônio foram realizadas diversas análises físico-químicas apresentadas a seguir.

Para medição do Carbono Orgânico Total (COT) foi utilizado um analisador da marca Shimadzu (modelo TOC-VCPH) equipado com um amostrador automático. Para calibração do analisador foi utilizada uma solução de KHP a diferentes concentrações de COT (entre 0 e 20 mg/L). O método utilizado é o de combustão por oxidação catalítica a 680°C. A faixa de medição do aparelho é de 0 a 25.000 mg/L com limite de detecção de 4 µg/L. Devido ao fato de que outros trabalhos demandavam o uso deste mesmo instrumento, como os que envolviam pesquisas com águas de abastecimento, optou-se por uma faixa de medição de COT bem abaixo daquela normalmente observada em efluentes (entre 0 e 20 mg/L). Desta forma, as amostras foram diluídas em até 100 vezes para ficar entre a faixa desejada e não interferir em outras medições de amostras menos concentradas.

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi medida de acordo com o Standard Methods 5220D e a Demanda Bioquímica de Oxigênio segundo o Standard Methods 5210B (APHA, 1998). No teste da DBO, utilizou-se uma sonda (YSI Incorporated, USA, modelo 52) para medição do oxigênio dissolvido. O aparelho foi calibrado para as concentrações 0 mg/L e de saturação. Para a calibração da concentração de oxigênio dissolvido igual a 0 mg/L, utilizou-se uma amostra de água destilada com sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) em excesso e cloreto de cobalto ( $\text{CoCl}_2$ ) em concentrações-traço. Esses reagentes removem todo o oxigênio presente na amostra. Para a concentração de saturação, utilizou-se 500 mL de água destilada aerada por 30 minutos à temperatura constante. Transcorrido esse tempo, colocava-se a água saturada em uma garrafa de medição de DBO e ligava-se a sonda de medição de oxigênio dissolvido. A sonda fornece também o valor da temperatura da amostra. Com o valor de temperatura fornecido e da altitude (ou pressão barométrica) do local, calibrava-se o instrumento com o valor real de oxigênio dissolvido em uma amostra saturada, segundo uma tabela de solubilidade do oxigênio presente no manual do instrumento. Para o cálculo da  $\text{DBO}_5$ , a sonda era utilizada para medição das concentrações de oxigênio dissolvido na preparação da amostra e após 5 dias de incubação. As modificações na biodegradabilidade foram determinadas pela razão  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$ .

O pH foi medido a partir de um medidor de pH (PerpHecT, modelo 330, Thermo Orion) calibrado semanalmente. A alcalinidade total foi determinada segundo o Standard Methods 2320 B (APHA, 1998). Utilizou-se valor final de pH igual a 4,5

durante a titulação para determinação da alcalinidade total, conforme sugerido pela tabela 2320:I referente a efluentes industriais do método anteriormente mencionado.

Para a determinação da cor, adotou-se o método H.5 da Canadian Pulp and Paper Association (CPPA, 1993). Neste método, compara-se a cor da amostra com a cor de uma solução padrão de platina-cobalto. Essa solução padrão possui uma coloração bastante próxima à apresentada pelos efluentes gerados pela indústria de celulose, principalmente naquelas onde o processo Kraft é adotado. A cor do efluente é expressa em Unidade de Cor (U.C.) arbitrárias. Uma U.C. é equivalente à absorção de luz (a um comprimento de onda de 465 nm) de 1 mg/L de platina na solução padrão de platina-cobalto. Neste método, o pH da amostra é ajustado para  $7,6 \pm 0,1$  e a amostra é filtrada com uma membrana com tamanho de poro igual a 0,8  $\mu\text{m}$ .

Foi realizada, também, a determinação de hidrofobicidade das amostras ozonizadas. Segundo a teoria, o ozônio possui a capacidade de converter os compostos de elevada massa molecular – e alta hidrofobicidade – em compostos de menor massa molecular e menos hidrofóbicos. Para a realização deste teste, utilizou-se uma resina (Supelite DAX, Sima-Aldrich Co.) com a propriedade de adsorver compostos hidrofóbicos. Inicialmente, a resina deve ser umedecida com metanol. Para tanto, colocou-se a resina em béquer e adicionou-se metanol em quantidade suficiente para cobrir a resina em cerca de 5 cm. Em seguida, realizou-se a mistura da resina com uma espátula por cerca de 1 minuto deixando-se, a seguir, a mistura em repouso por 15 minutos. Finalmente, substituiu-se o metanol por água destilada e misturou-se novamente. A água destilada foi continuamente trocada para a lavagem da resina até que não restassem mais resquícios do metanol. Essa lavagem foi acompanhada por

análises de COT para determinar a limpeza total da resina. Para a determinação da variação da hidrofobicidade das amostras, utilizou-se 10 mL de resina assentadas em garrafas de DBO. A resina foi coberta com 50 mL de amostra (com COT inicial conhecido) e agitada a cada 2 horas para permitir uma melhor adsorção por parte da resina. A variação da hidrofobicidade foi determinada a partir de testes de COT da amostra realizados duas vezes por dia durante 3 dias. A porcentagem de redução de COT foi utilizada para quantificar a redução da fração hidrofóbica.

#### **4.4. Distribuição da massa molar**

Para a determinação do impacto causado pela oxidação com ozônio sobre os compostos orgânicos presentes nos efluentes gerados pelas indústrias de papel e celulose, realizou-se uma análise da distribuição da massa molecular aparente (ou tamanho molecular) pelo uso da técnica de HPSEC (High Performance Size Exclusion Chromatography – Cromatografia por Exclusão de Tamanho) conforme método descrito por Pelekani *et al.* (1999). Para tanto, utilizou-se um HPLC (High Performance Liquid Chromatography) modelo Waters 1535 equipado com uma coluna Waters Protein-Pak™ 125 Å com dimensões 7,8 x 300 mm e um detector de absorvância Waters 2487 ajustado para detecção a 260 nm. Utilizou-se como eluente uma solução 0,02 M de fosfato (Fisher Scientific) com um pH igual a 6,8 e força iônica ajustada a 0,1 M com o uso de cloreto de sódio (Fisher Scientific) para redução das interações potenciais entre a fase estacionária e as moléculas da amostra. A vazão aplicada foi de 0,7 mL/min. Na Figura 17 são apresentados os instrumentos utilizados para a análise de HPSEC com um detalhe para a coluna de separação.

A massa molecular foi relacionado com o tempo de retenção a partir de uma calibração prévia com compostos padronizados de poliestireno sulfonado. Foram utilizados os seguintes padrões com valores conhecidos de massa molar: PSS7K (6200 g/mol), PSS4K (4600 g/mol) e PSS2K (1370 g/mol), da American Polymer Standards Corporation, e acetona (58 g/mol, Fisher Scientific). Os padrões foram preparados a uma concentração de 1 mg/L. Os cromatogramas obtidos para cada um dos compostos padrão foram utilizados para a determinação do tempo de retenção referente ao pico apresentado. De posse desse valor, foi realizada uma regressão e obtida uma equação relacionando a massa molar ( $y$ , g/mol) e tempo de retenção ( $x$ , min). A relação final obtida foi de  $y = 4 \cdot 10^6 e^{-0.733x}$ ,  $R^2 = 0,99$ . Essa relação foi utilizada para estimativa da massa molar aparente dos cromatogramas obtidos para as diversas amostras brutas e ozonizadas. Todas as amostras foram previamente filtradas antes de serem injetadas ao HPLC. Foram utilizados filtros com poros de  $0,45 \mu\text{m}$  (Millipore Millex). Um volume de  $250 \mu\text{L}$  foi injetado manualmente e eluído por 20 minutos.



Figura 17 – Instrumentação para análise de HPSEC com detalhe para a coluna de separação.

Um dos problemas observados durante a aplicação deste método para a determinação das diferentes faixas de massa molar foi o fato de que o cromatograma típico obtido a partir da análise de HPSEC consiste em um agregado de picos sem uma resolução muito clara (Figura 18).

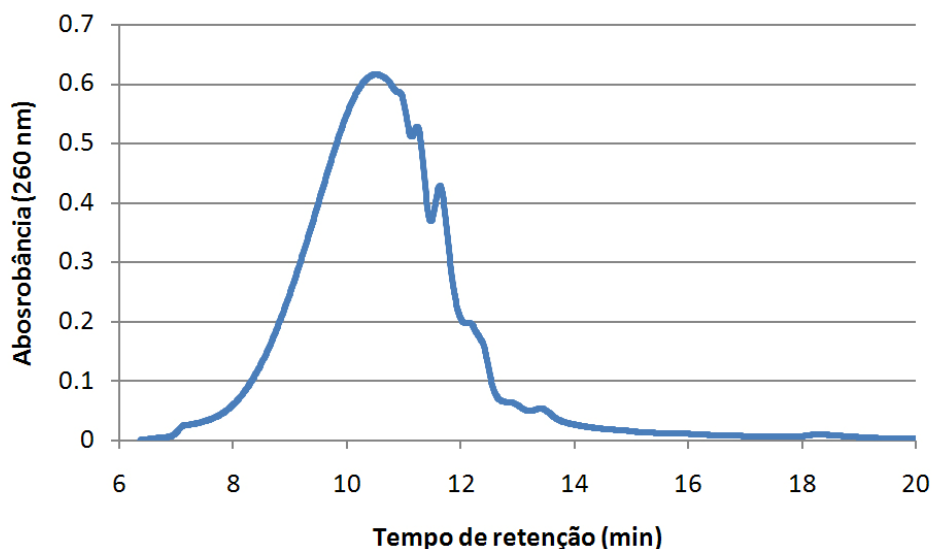


Figura 18 – Cromatograma típico obtido a partir do uso da técnica de HPSEC.

Para fins qualitativos, esse fato não seria nenhum problema, uma vez que é possível se observar as variações entre uma amostra não ozonizada e uma ozonizada por um tempo curto de 3 minutos, por exemplo. Porém, na medida em que um dos objetivos deste trabalho consiste na quantificação dessas modificações, há a necessidade de se converter essa distribuição em termos quantificáveis.

Desta forma, realizou-se uma divisão do cromatograma obtido em diferentes faixas de massa molar de acordo com o método apresentado a seguir.

#### 4.4.1. Cálculo das áreas dos cromatogramas

Para se converter a distribuição da massa molecular obtida com o método de HPSEC em termos quantificáveis, o pico agregado observado no gráfico do cromatograma foi dividido em diversos picos Gaussianos com o uso do software Systat PeakFit v4.12 de forma similar ao apresentado por Thomson *et al.* (2004). Inicialmente, os dados gerados pela análise de HPSEC de cada amostra foram importados ao software PeakFit. O passo seguinte foi a correção da linha de base do cromatograma, realizada visualmente (Figura 19).

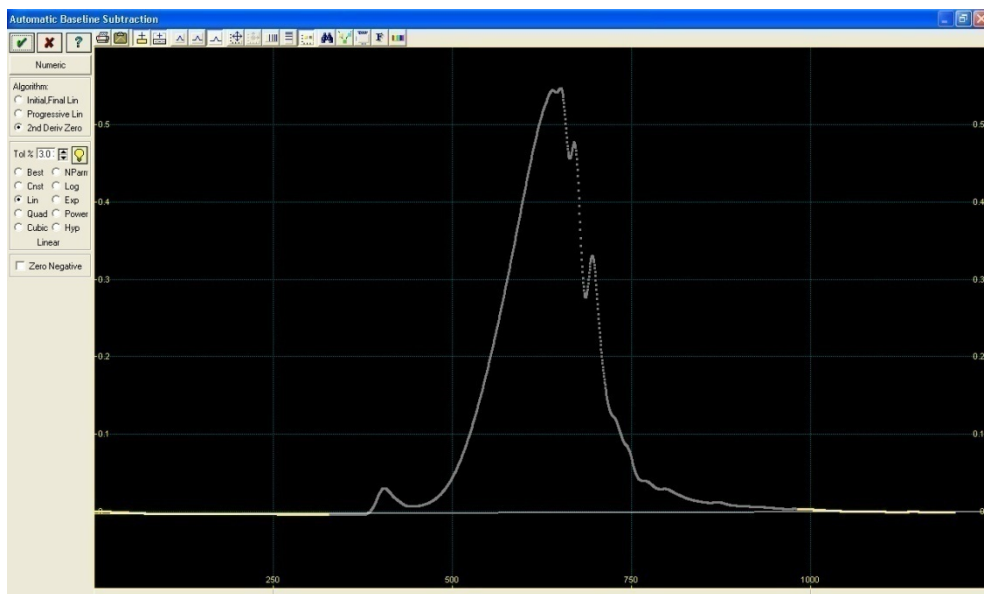


Figura 19 - Correção da Linha de Base com a utilização do software PeakFit.

Ao final, aplicou-se a função “Autofit Peak III Deconvolution” com as seguintes características: valor extremo igual a 4 para o tipo de pico e área; espessura de resposta Gaussiana de 20 segundos; filtro de domínio de frequência de 60 %; e um

valor inicial de rejeição de amplitude de 3 %. Esses parâmetros foram selecionados baseados no valor de  $R^2$  do ajuste. Diversas iterações foram aplicadas até que um valor de  $R^2 > 0,99$  para o ajuste de todos os picos tivesse sido alcançado.

Na Figura 20, pode-se observar os diferentes picos inicialmente apresentados pelo software (antes da aplicação da função de ajuste) e a soma resultante de todos os picos (em branco no gráfico superior). Observa-se, inicialmente, que essa soma gera um gráfico bastante diferente do gráfico do cromatograma inicial. Conforme a função de ajuste é aplicada, o gráfico da soma de todos os picos se aproxima do gráfico real até se chegar a um ajuste aceitável (onde o  $R^2$  é superior a 0,99) como se observa no gráfico inferior (b) da Figura 20.

Após ser obtido o ajuste desejado, diversos arquivos com extensão *.txt* são gerados pelo programa. Nesses arquivos encontram-se os diferentes picos obtidos e seus respectivos valores de área e tempo de retenção médio. De posse desses valores, e com a equação de regressão obtida a partir dos compostos padrão, calcula-se, para cada um dos picos obtidos para cada amostra analisada, o valor correspondente de massa molecular, chamado de massa molecular aparente.



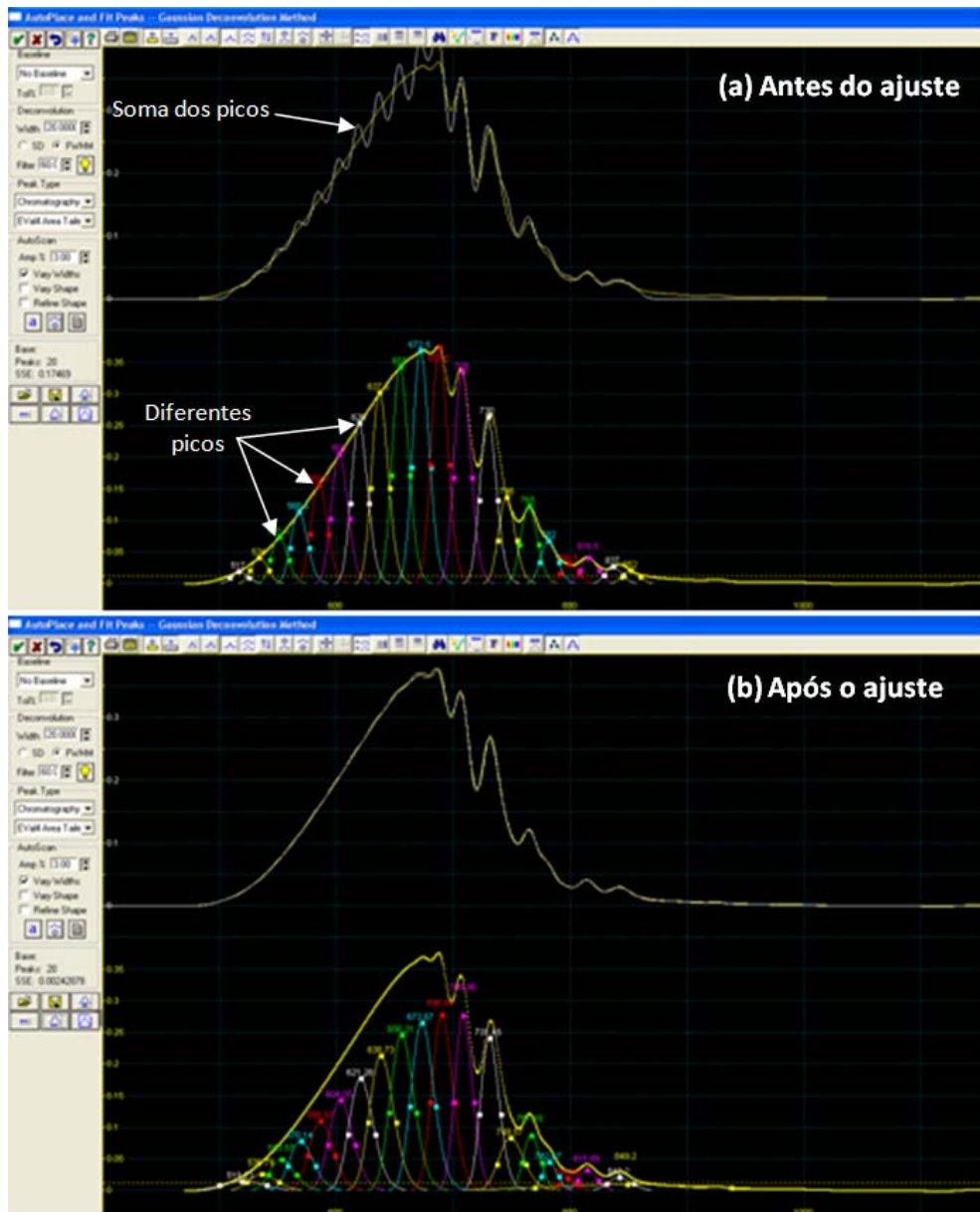


Figura 20 - Imagem do software PeakFit com o ajuste dos picos ao cromatograma original.

Assim, aquele cromatograma original (Figura 18) com os picos sem uma resolução nítida, pode ser transformado em um cromatograma “equivalente” com diversos picos que, quando somados, formam o pico agregado “calculado” originalmente e que representa o pico original agregado. Após a deconvolução com o software, o cromatograma da Figura 18 passa a apresentar 25 picos diferentes (Figura

21). Sabendo-se a massa molecular aparente de cada pico, agora pode-se dividir o cromatograma em faixas de massa molecular de interesse para o estudo do impacto causado pelo ozônio. No exemplo apresentado, os picos foram divididos em 4 faixas de massa molecular aparente: F1: > 5000 Da, F2: 5000-2500 Da, F3: 1000-2500 Da e F4: < 1000 Da.

O valor da área de cada pico, ou os valores das áreas dos picos pertencentes a uma faixa de massa molecular aparente, foram utilizados na quantificação das mudanças ocorridas para cada amostra submetida ao processo de ozonização.

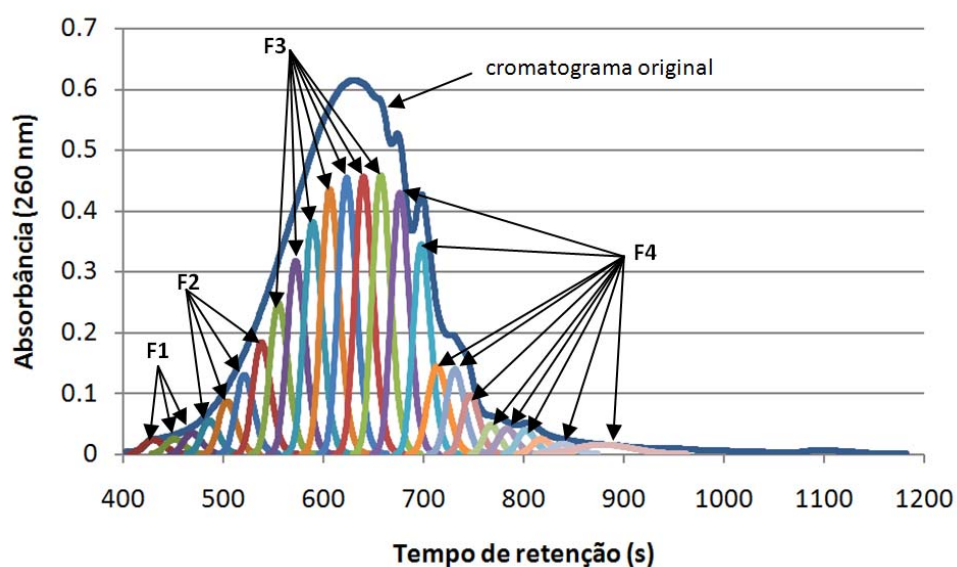


Figura 21 – Faixas de massa molecular aparente obtidas após a deconvolução com o PeakFit.

#### 4.5. Planejamento e análises estatísticas

Foram investigados os efluentes primário e de extração alcalina da indústria Howe Sound Pulp and Paper e o efluente de extração alcalina da indústria Catalyst Paper. Para a aplicação de ozônio, 5 amostras de efluentes foram geradas:

- a) HP7: efluente primário da indústria Howe Sound Pulp and Paper com pH inicial igual a 7;
- b) HA7: efluente de extração alcalina da indústria Howe Sound Pulp and Paper com pH inicial igual a 7;
- c) HA12: efluente de extração alcalina da indústria Howe Sound Pulp and Paper com pH inicial igual a 12;
- d) CA7: efluente de extração alcalina da indústria Catalyst Paper com pH inicial igual a 7;
- e) CA12: efluente de extração alcalina da indústria Catalyst Paper com pH inicial igual a 12.

Inicialmente, foram realizados 10 ensaios de ozonização para cada amostra. O tempo de aplicação de ozônio variou conforme o tipo de amostra investigada. Para a amostra HP7, aplicou-se ozônio durante 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 45, 60 e 90 minutos. Para a amostra HA7, o ozônio foi aplicado nos tempos 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 45 minutos. Para a amostra HA 12, os tempos de aplicação foram 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 e 60 minutos. Para a amostra CA7, os tempos de aplicação de ozônio foram 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 45 minutos. Para a amostra CA12, o ozônio foi aplicado nos tempos 2, 4, 9, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 45 minutos. Ao final de cada tempo de ozonização, a amostra era completamente retirada do reator, o reator era limpo e uma nova amostra era inserida para uma nova aplicação de ozônio.

A seguir, aplicou-se ozônio novamente a essas amostras, porém em intervalos de tempo menores, compreendidos entre 1 e 5 minutos. Ao final, realizou-se uma repetição dos ensaios iniciais escolhendo-se 5 tempos diferentes.

Para o planejamento dos ensaios de oxidação com o ozônio para as amostras com variação de pH inicial (HA7 e HA12, CA7 e CA12), utilizou-se o software estatístico MiniTab 15.1 (Lead Technologies Corp.). Realizou-se um planejamento fatorial multinível com dois fatores (pH inicial e tempo de ozonização) com duas repetições. Foram utilizados 2 níveis para o fator pH inicial e 10 níveis para o tempo de ozonização, totalizando 40 ensaios para cada uma das amostras. O software realiza uma randomização dos ensaios e apresenta uma seqüência aleatória para as análises.

Para fins de comparação entre as amostras de um mesmo efluente, porém com um valor de pH inicial diferente, foi realizado o estudo da análise de variância ANOVA com um intervalo de confiança de 95 %.

Para o estudo da distribuição do peso molecular, os ensaios foram realizados em duplicata. Cada desconvolução apresentada é a média das desconvoluções realizadas nos cromatogramas obtidos pela análise de HPSEC de amostras em duplicata. Foi estimado como sendo aceitável um desvio padrão máximo ao redor de 5 % entre as desconvoluções das amostras em duplicata.

## 5 Resultados e Discussão

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com a aplicação de ozônio aos efluentes primário e de extração alcalina de duas indústrias de papel e celulose. Inicialmente, será feita uma caracterização das águas residuárias utilizadas nesta pesquisa. A seguir, apresenta-se o comportamento do ozônio não consumido em função do tipo de efluente e do valor inicial de pH e o cálculo da dose consumida de ozônio. A eficiência da aplicação de ozônio é discutida logo a seguir, apresentando-se as mudanças ocasionadas pelo processo de oxidação sobre a qualidade dos efluentes. Na parte final, o estudo sobre as modificações da massa molar dos compostos orgânicos presentes nos efluentes investigados será apresentado e discutido, finalizando este capítulo.

### 5.1. Caracterização das águas residuárias

Foram investigadas 3 diferentes águas residuárias nesta pesquisa. Os efluentes primário e de extração alcalina da indústria Howe Sound Pulp and Paper (HP e HA) e o efluente de extração alcalina da indústria Catalyst Paper (CA).

Em termos gerais, os efluentes de extração alcalina das duas indústrias pesquisadas apresentaram características semelhantes, destacando-se sua elevada coloração e baixa biodegradabilidade. Essas características tornam esse efluente bastante interessante para um estudo de oxidação por ozônio uma vez que, segundo

diversos estudos, a aplicação desse oxidante possibilita o aumento de biodegradabilidade e a remoção de cor de efluentes industriais.

O efluente primário (HP), por sua vez, apresentou características mais brandas quando comparado ao efluente de extração alcalina. Esse fato já era esperado, uma vez que esse efluente resulta da mistura de todos os efluentes produzidos durante a etapa de branqueamento da polpa celulósica (ácidos e alcalinos), além de passar por uma unidade de tratamento como a decantação primária. Nessa unidade, a mistura dos efluentes é neutralizada e a quantidade de matéria em suspensão é reduzida.

A Figura 22 representa os diferentes valores para cor (em unidades de cor, U.C.) em função do tipo de efluente. As análises foram feitas para o efluente bruto e para sua parcela solúvel após passar por filtros com poros de 0,45 µm. Nessa figura, pode-se observar a elevada coloração do efluente CA (cerca de 4500 U.C.) quando comparada ao efluente HA (2700 U.C.) e ao efluente HP (1300 U.C.). De forma geral, a cor é percebida inicialmente como um problema estético, especialmente em casos onde o corpo receptor possui fluxo baixo ou variável. Entretanto, a cor também pode ser responsável por outros problemas, como a diminuição da penetração de luz no corpo d'água, podendo causar uma redução nas taxas de fotossíntese e afetar a produtividade do meio aquático (Wingate *et al.*, 2005). A intensidade da cor do efluente se dá em função do tipo de matéria-prima adotada e do processo de branqueamento da polpa. As diferenças nas colorações dos efluentes HA e CA devem-se, principalmente, aos diferentes tipos de madeira utilizadas em cada indústria e à seqüência de branqueamento adotada.

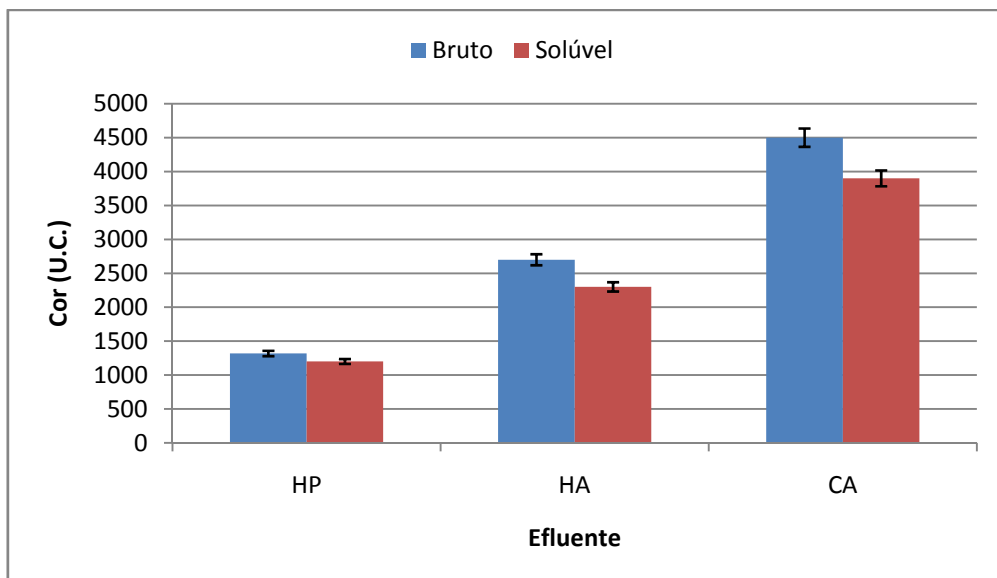


Figura 22 – Resultados da análise de cor para os diferentes efluentes pesquisados. Efluente bruto e parcela solúvel (HP: primário Howe Sound; HA: alcalino Howe Sound; CA; alcalino Catalyst Paper).

Os valores de alcalinidade total obtidos para os efluentes estudados podem ser observados na Figura 23. O efluente HA bruto apresentou valores na ordem de 1800 mgCaCO<sub>3</sub>/L, enquanto que os efluentes CA e HP apresentaram valores iguais a 1100 e 300 mgCaCO<sub>3</sub>/L, respectivamente.

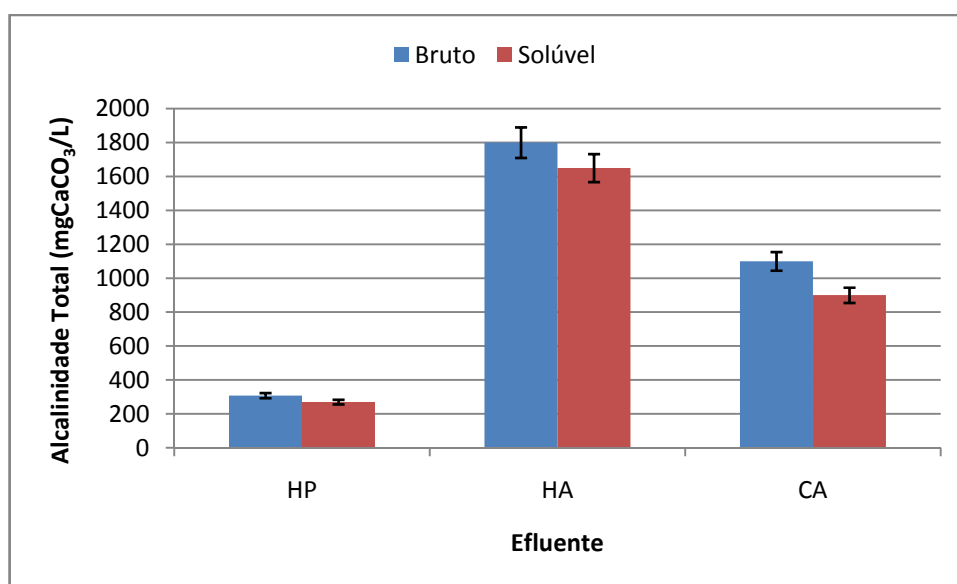


Figura 23 – Alcalinidade Total para os diferentes efluentes pesquisados. Efluente bruto e parcela solúvel (HP: primário Howe Sound; HA: alcalino Howe Sound; CA; alcalino Catalyst Paper).

Os principais poluentes orgânicos responsáveis pelo Carbono Orgânico Total (COT) e pela Demanda Química de Oxigênio (DQO) presentes nos efluentes do branqueamento da polpa celulósica podem ser divididos em cinco categorias, segundo Fontanier *et al.* (2006): carboidratos (glicose, galactose, arabinose, xilose, manose), extrativos (resinas e ácidos graxos, esteróis, triglicerídeos), lignanos (polímeros de lignina de baixa massa molecular), lignina e seus derivados fenólicos, e compostos de baixa massa molecular como os ácidos acético, fórmico e oxálico. Os resultados das análises de COT e DQO podem ser visualizados nas Figuras 24 e 25, respectivamente.

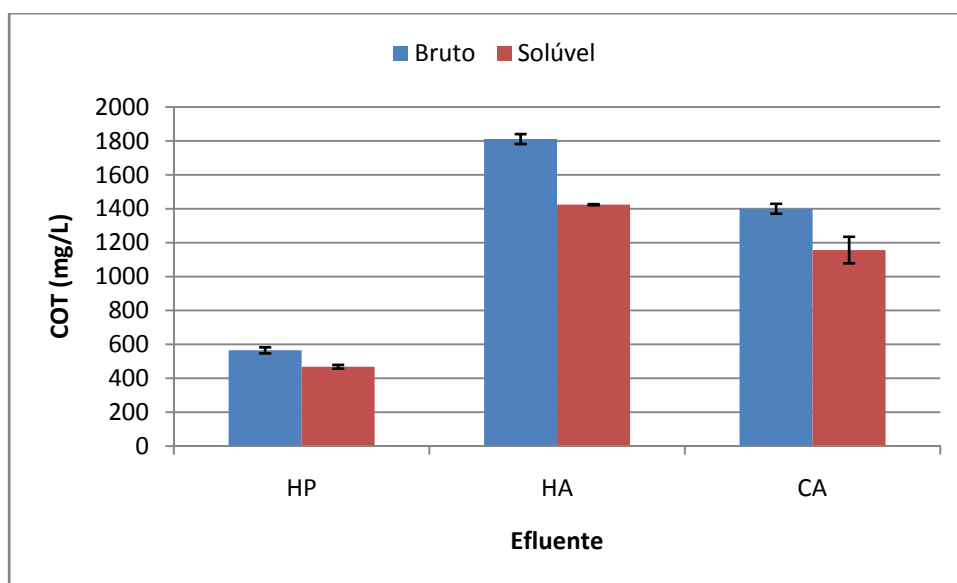


Figura 24 - Resultados da análise de COT para os diferentes efluentes pesquisados. Efluente bruto e parcela solúvel (HP: primário Howe Sound; HA: alcalino Howe Sound; CA; alcalino Catalyst Paper).



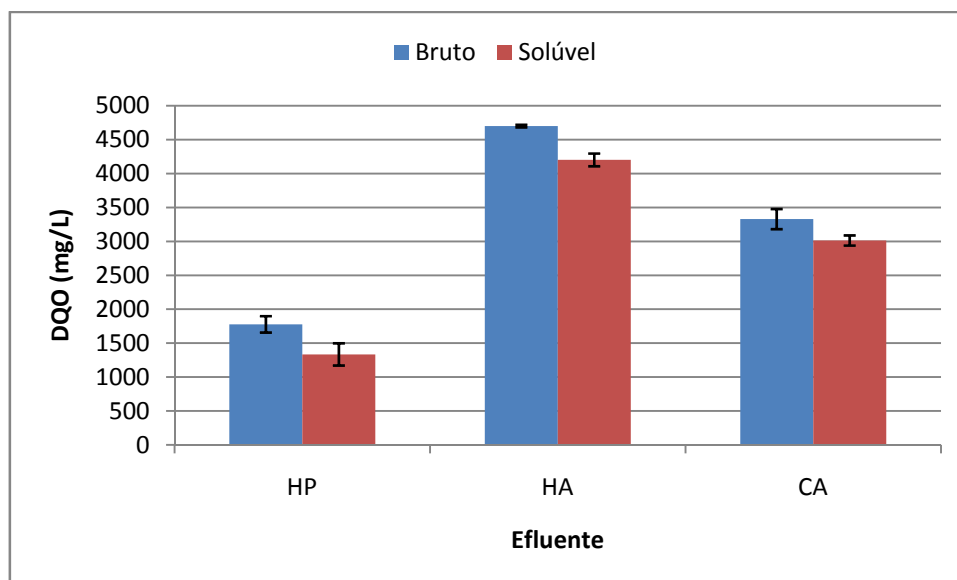


Figura 25 - Resultados da análise de DQO para os diferentes efluentes pesquisados. Efluente bruto e parcela solúvel (HP: primário Howe Sound; HA: alcalino Howe Sound; CA; alcalino Catalyst Paper).

Valores na ordem de 4600 mg/L de DQO e 1800 mg/L de COT foram observados para o efluente HA. O efluente CA, diferentemente do observado para a cor, apresentou valores menores de DQO e COT do que o efluente HA. Os valores de DQO para os efluentes CA e HP foram 3300 e 1700 mg/L, respectivamente. Para COT, os efluentes CA e HP apresentaram valores de 1400 e 550 mg/L, respectivamente.

A análise de  $DBO_5$  pode apresentar alguns problemas quando realizada em certos tipos de efluentes industriais. Uma das maiores dificuldades reside na obtenção de um inóculo apropriado para o teste. O risco de morte ou inibição dos microrganismos causada pela toxicidade do efluente, principalmente no caso do originado pela extração alcalina deve ser sempre considerado. Nessa pesquisa foram testados, inicialmente, dois inóculos diferentes: o lodo de descarte do processo de

lodos ativados de uma das indústrias fornecedoras do efluente e o lodo de descarte de uma planta piloto de lodos ativados da Universidade de British Columbia que tratava o esgoto doméstico do campus.

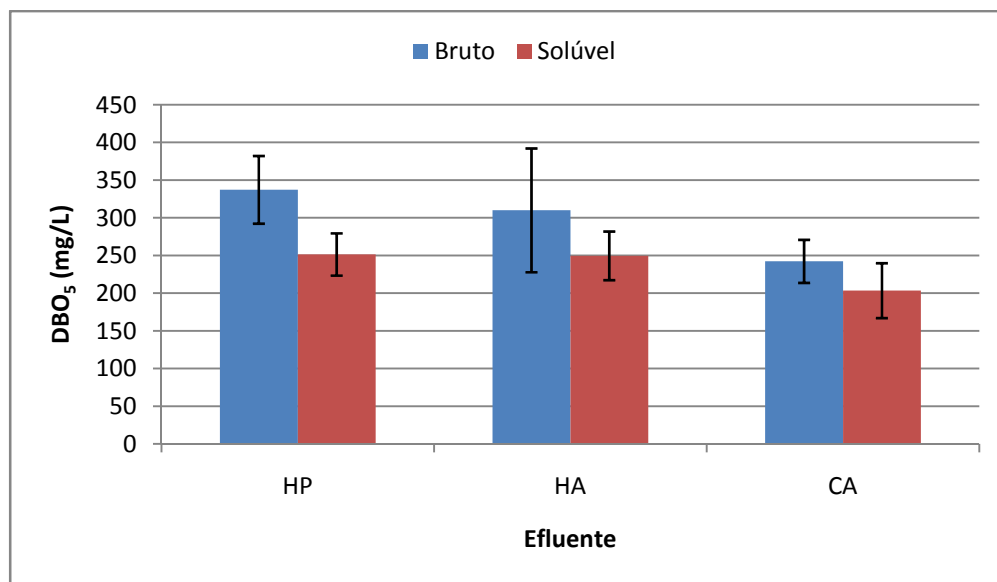


Figura 26 - Resultados da análise de  $DBO_5$  para os diferentes efluentes pesquisados. Efluente bruto e parcela solúvel (HP: primário Howe Sound; HA: alcalino Howe Sound; CA; alcalino Catalyst Paper).

Como resultado dessa comparação, não foram observadas diferenças significativas nos resultados de  $DBO_5$  obtidos com a utilização dos dois diferentes inóculos. Dessa forma, preferiu-se utilizar o lodo proveniente da estação piloto de tratamento por encontrar-se mais próxima ao laboratório, sendo, assim, de mais fácil acesso.

O efluente proveniente do tratamento primário, HP, apresentou o maior valor de  $DBO_5$  entre todos os efluentes pesquisados alcançando cerca de 330 mg/L, conforme a Figura 26. Os efluentes HA e CA apresentaram valores de  $DBO_5$  de 310 e 240 mg/L, respectivamente.

Quanto à biodegradabilidade do efluente, indicada pela razão  $DBO_5/DQO$  (Figura 27), o efluente HP apresentou a maior parcela biodegradável entre os efluentes pesquisados, com um valor em torno de 0,18, seguido pelo efluente CA que alcançou 0,07 e pelo efluente HA com um valor de 0,06. Na comparação entre os efluentes de extração alcalina, o efluente HA apresenta a maior recalcitrância devido ao seu alto valor de DQO quando comparado ao efluente CA.

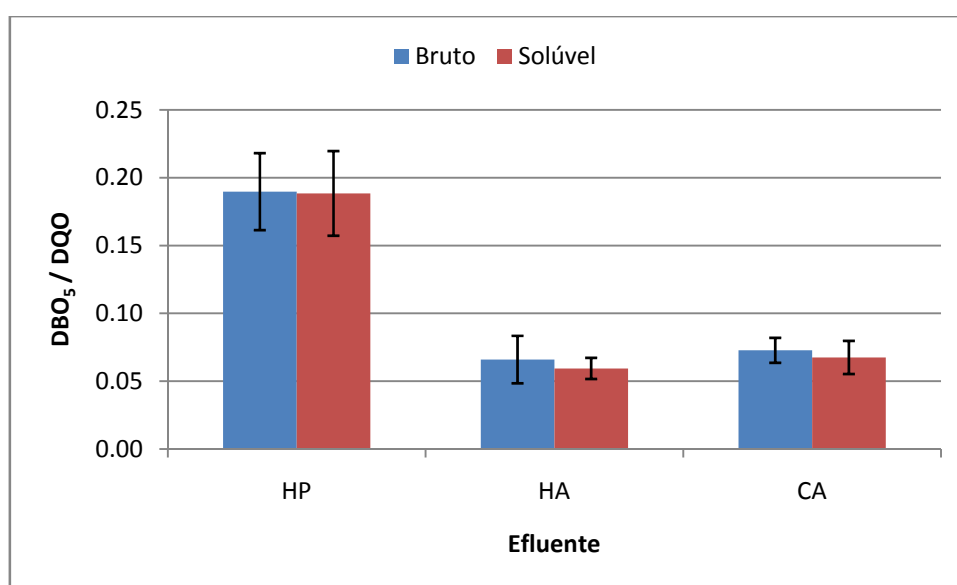


Figura 27 - Resultados da razão  $DBO_5/DQO$  para os diferentes efluentes pesquisados. Efluente bruto e parcela solúvel (HP: primário Howe Sound; HA: alcalino Howe Sound; CA; alcalino Catalyst Paper).

## 5.2. Consumo de ozônio

O processo de ozonização pode ser considerado como dinâmico por natureza devido aos processos inter-relacionados que ocorrem simultaneamente durante a aplicação de ozônio, especialmente no tratamento de águas residuárias bastante reativas como no caso de efluentes da indústria de papel e celulose. Dentre esses processos, destacam-se os processos físicos de transferência de massa, as reações

competitivas entre o ozônio e os contaminantes presentes no efluente e o processo de auto-decomposição do ozônio (Gamal El-Din & Smith, 2002).

Três situações distintas podem ocorrer quando o ozônio é aplicado de forma contínua em um reator tubular ao entrar em contato com o meio líquido: 1) uma parcela do ozônio é utilizada para a reação com os compostos orgânicos e inorgânicos presentes, sendo responsável pela degradação ou conversão desses compostos e/ou o ozônio se dissocia para gerar radicais hidroxila (ozônio consumido); 2) parte do ozônio fica dissolvido no meio líquido e não reage com os compostos presentes (ozônio dissolvido); e 3) parte do ozônio que não reagiu com os compostos nem ficou dissolvido no meio líquido deixa o reator pela parte superior (ozônio não-consumido ou off-gas).

Desta forma, deve-se calcular a quantidade de ozônio que de fato foi consumida pelo efluente, desconsiderando-se tanto a parcela que ficou dissolvida no meio líquido quanto a parcela que deixou a coluna pela parte superior. O cálculo do ozônio consumido ou da dose de ozônio aplicada ao efluente é realizado segundo a equação n° 32, explicada no capítulo 3.

$$\Delta O_3 = \int_0^t \frac{(Q_{G,in}C_{G,in} - Q_{G,out}C_{G,out})}{V_L} dt - C_L \quad (32)$$

O acompanhamento da concentração do ozônio não-consumido (residual) ao longo da aplicação do ozônio foi realizado pelo uso de um medidor “on line”. Os gráficos obtidos a partir dessa análise foram utilizados tanto para a quantificação do ozônio não-consumido – como parte do cálculo da concentração do ozônio

consumido – como também para uma análise qualitativa acerca do comportamento da curva produzida em função do tipo de efluente e de seu valor inicial de pH.

Inicialmente, aplicou-se ozônio a uma amostra de água destilada com volume igual ao das amostras de efluente. Na Figura 28, pode-se observar a evolução da curva do ozônio residual na fase gasosa em função do tempo de ozonização. Percebe-se que, a partir dos 6 minutos de aplicação de ozônio, o gás passa a ficar saturado no meio líquido e iguala-se a concentração de entrada de ozônio.

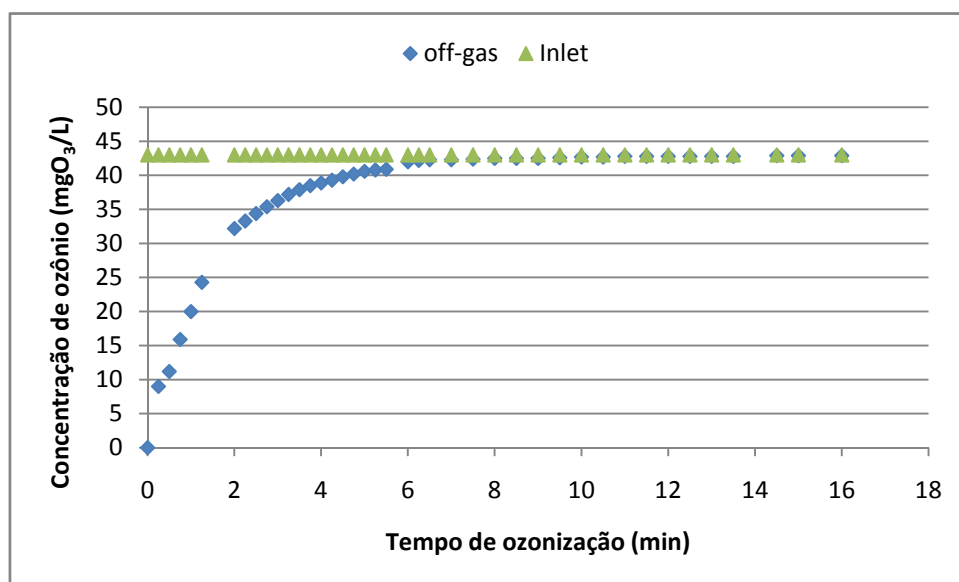


Figura 28 – Ozônio residual em função do tempo de ozonização de uma amostra com água destilada.

Para o efluente HP7 (Figura 29), observa-se que, mesmo com uma aplicação por 90 minutos, não há a saturação do efluente com o ozônio. Presume-se que esta curva tenda a alcançar a linha reta da concentração de entrada com a diminuição dos compostos que reagem com o ozônio.

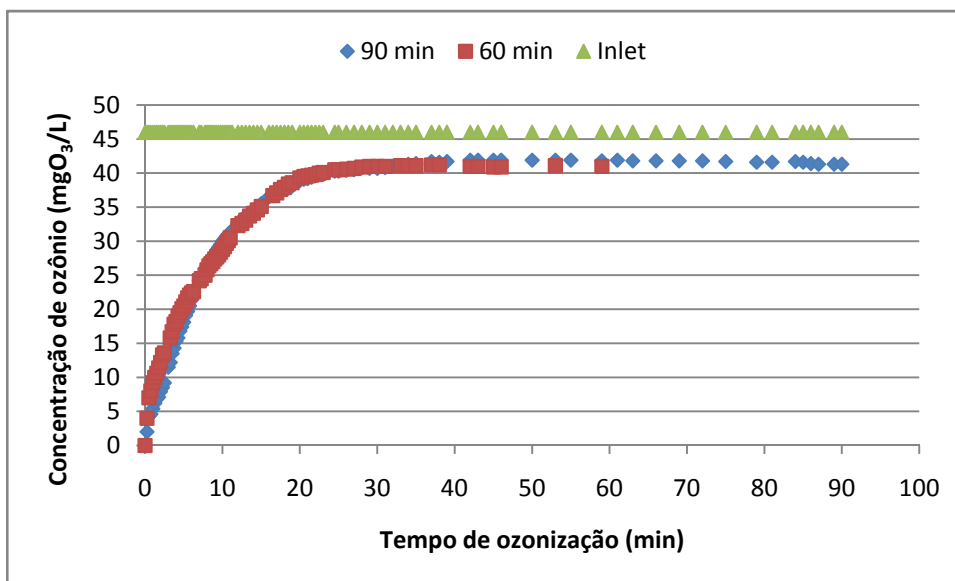


Figura 29 – Ozônio residual em função do tempo de ozonização do efluente HP7.

Os valores da dose de ozônio consumido pelo HP7 a partir dos diferentes tempos de ozonização podem ser verificados na Tabela 5. A concentração de ozônio dissolvido no meio líquido, quando detectada, permaneceu sempre inferior a 0,5 mg/L em todos os estudos realizados independentemente da amostra de efluente pesquisada. Dessa forma, seu valor não chegou a interferir no cálculo da dose de ozônio consumida de maneira significativa.

Tabela 5 – Cálculo da dose de ozônio consumida para o efluente HP7.

<i>Tempo de ozonização (min)</i>	<i>Ozônio aplicado (mgO<sub>3</sub>)</i>	<i>Ozônio não-consumido (mgO<sub>3</sub>)</i>	<i>Ozônio consumido (mgO<sub>3</sub>)</i>	<i>Dose consumida (mgO<sub>3</sub>/ mL<sub>efluente</sub>)</i>
3	70	10	60	0,12
5	116	25	91	0,18
10	233	88	145	0,29
15	349	172	177	0,35
20	466	266	200	0,40
25	582	366	216	0,43
30	698	469	229	0,46
45	1047	784	263	0,53
60	1397	1123	274	0,55
90	2095	1735	360	0,72

Quando o mesmo efluente é submetido ao processo de ozonização sob diferentes valores iniciais de pH, a dinâmica de absorção do gás torna-se diferente para cada um dos casos. O comportamento da curva do ozônio não-consumido (residual) foi bastante distinto para as amostras HA7 e HA12. Essa diferença fica bastante clara ao se observar as Figuras 30 e 31.

Na Figura 30, para o caso do efluente HA7, observa-se que desde o início do processo de aplicação de ozônio há a liberação de ozônio não-consumido, diferentemente do observado para o efluente HA12 (Figura 31), onde, durante os primeiros 5 minutos, nenhum ozônio residual no sistema via *off-gas* foi detectado. Para o caso do efluente com pH inicial igual a 12, todo o ozônio aplicado durante esses primeiros minutos foi consumido pelo efluente, seja pela reação com os contaminantes seja pela sua auto-decomposição. O ozônio não-consumido passa a ser detectado na amostra com pH inicial 12 a partir dos 5 minutos devido à acumulação de compostos menos reativos com o ozônio. O valor do pH influencia de forma significativa a decomposição do ozônio no meio líquido. Valores de pH superiores a 8 aumentam sua decomposição (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2003).

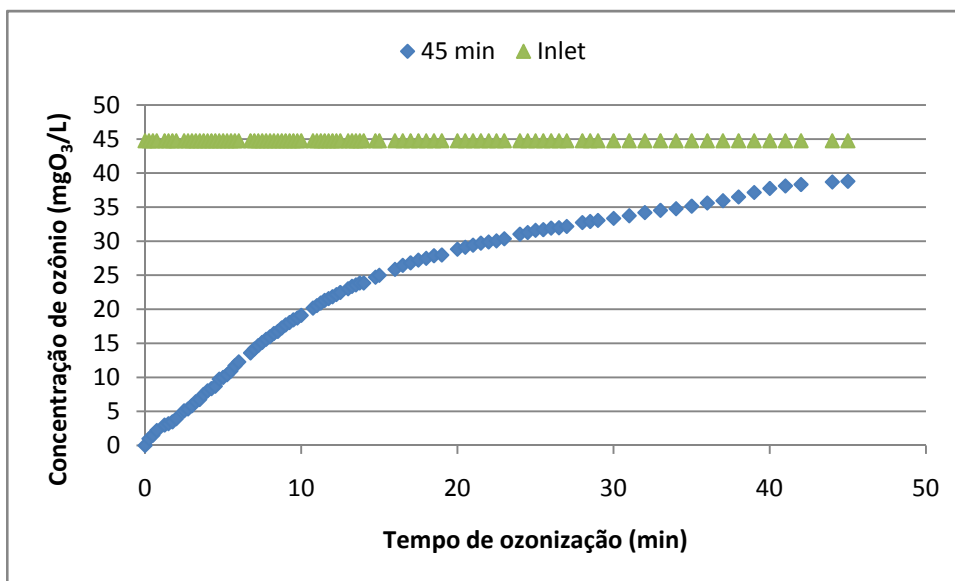


Figura 30 – Ozônio residual em função do tempo de ozonização do efluente HA7.

Nas Tabelas 6 e 7, apresentam-se os valores obtidos para a dose consumida de ozônio em função do tempo de aplicação do gás para os efluentes HA7 e HA12, respectivamente. A aplicação de ozônio por um tempo de 10 minutos levou a uma dose consumida de 0,34 mgO<sub>3</sub>/mL de efluente para a amostra HA7 e a uma dose de 0,44 mgO<sub>3</sub>/mL de efluente para HA12. Para um tempo de aplicação de 45 minutos, essa diferença torna-se ainda mais importante: 0,78 mgO<sub>3</sub>/mL de efluente e 1,28 mgO<sub>3</sub>/mL de efluente para HA7 e HA12, respectivamente.

Tabela 6 - Cálculo da dose de ozônio consumida para o efluente HA7.

<i>Tempo de ozonização (min)</i>	<i>Ozônio aplicado (mgO<sub>3</sub>)</i>	<i>Ozônio não-consumido (mgO<sub>3</sub>)</i>	<i>Ozônio consumido (mgO<sub>3</sub>)</i>	<i>Dose consumida (mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>)</i>
3	67	5	62	0,12
5	111	13	98	0,20
10	223	51	172	0,34
15	334	107	227	0,45
20	445	176	269	0,54
30	668	334	334	0,67
45	1002	610	392	0,78



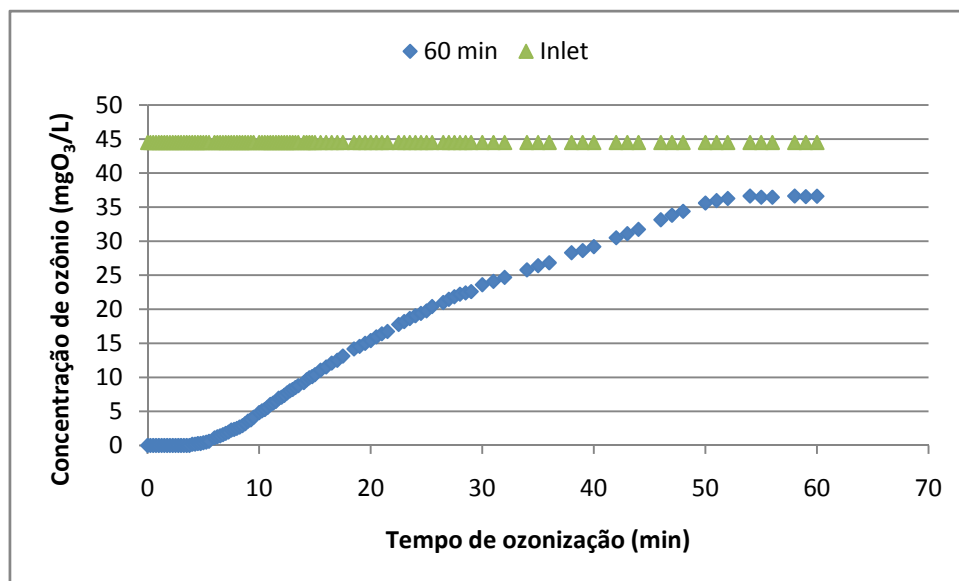


Figura 31 – Ozônio residual em função do tempo de ozonização do efluente HA12.

Tabela 7 - Cálculo da dose de ozônio consumida para o efluente HA12.

<i>Tempo de ozonização (min)</i>	<i>Ozônio aplicado (mgO<sub>3</sub>)</i>	<i>Ozônio não-consumido (mgO<sub>3</sub>)</i>	<i>Ozônio consumido (mgO<sub>3</sub>)</i>	<i>Dose consumida (mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>)</i>
3	68	0	68	0,14
5	114	0,1	114	0,23
10	228	6	222	0,44
15	342	25	317	0,63
25	569	103	466	0,93
35	797	221	576	1,15
45	1025	386	639	1,28
60	1366	640	726	1,45

Na Figura 32, apresentam-se as curvas de ozônio não-consumido para os três efluentes da indústria Howe Sound Pulp and Paper agrupados. Nela, percebe-se claramente a dependência existente entre o ozônio e as características iniciais da amostra. Para um efluente menos concentrado, como o efluente do tratamento primário, HP7, observa-se uma maior liberação de ozônio durante um mesmo intervalo de tempo em comparação com os efluentes de extração alcalina (HA7 e

HA12). Uma maior quantidade de ozônio não-consumido sendo liberado significa que a amostra HP7 possuía menos contaminantes para reagir com o gás, fato esse demonstrado pelas análises de cor, DQO e COT apresentadas anteriormente.

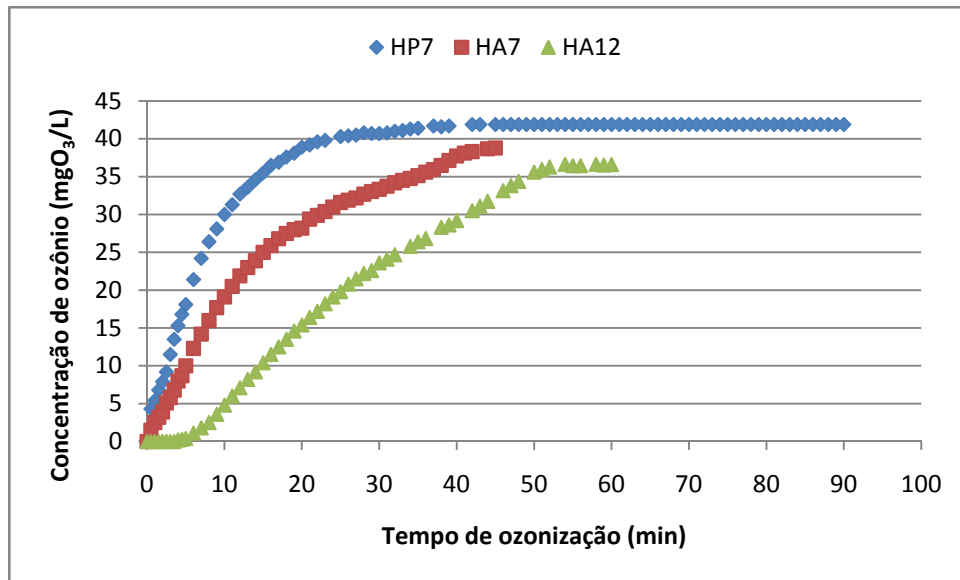
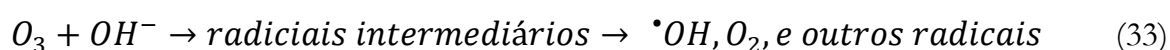


Figura 32 – Ozônio residual em função do tempo de ozonização para os efluentes HP7, HA7 e HA12.

Conforme observado nos gráficos anteriores, um valor de pH mais baixo tende a reduzir a demanda por ozônio. Entretanto, quando o pH é reduzido, a razão entre a dose de ozônio utilizada e a dose de ozônio aplicada irá diminuir, fazendo com que a taxa de utilização do ozônio também seja reduzida. Além disso, o efluente de extração alcalina possui uma elevada alcalinidade e uma elevada quantidade de ácido é necessária para a redução de seu pH. Desta forma, uma análise inicial de custo/benefício deve ser realizada se o processo de ozonização for realizado sob baixo pH.

De forma semelhante ao observado em relação aos efluentes de extração alcalina discutidos anteriormente, os efluentes CA7 e CA12 apresentaram diferentes curvas de ozônio não-consumido devido à diferença entre os valores de pH inicial das amostras, como pode ser observado nas Figuras 33, 34 e 35. O ozônio não-consumido é liberado em maior quantidade durante a oxidação do efluente com pH inicial igual a 7 quando comparado ao efluente com pH 12. O pH mais elevado possibilita, além da oxidação dos compostos orgânicos e inorgânicos presentes no efluente, uma maior dissociação do ozônio em espécies mais reativas como o radical hidroxila. Dessa forma, menos ozônio fica disponível para deixar o sistema em pH 12.

O impacto do pH no processo de ozonização é guiado pela seletividade do ozônio em relação a compostos específicos presentes no efluente e à cinética de reação entre os íons de hidróxido e o ozônio. Essa reação é uma das mais importantes e dá início às reações de oxidação envolvendo os radicais hidroxila, conforme reação 33.



Conforme observado, um valor de pH superior resulta em um aumento no consumo de ozônio e, conseqüentemente, das velocidades de formação dos radicais hidroxila. Vale destacar que a reação de iniciação entre o ozônio e o íon hidróxido, com constante de velocidade de  $70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Pedit *et al.*, 1997), pode reduzir a concentração de ozônio disponível para oxidação seletiva e direta de compostos de interesse.

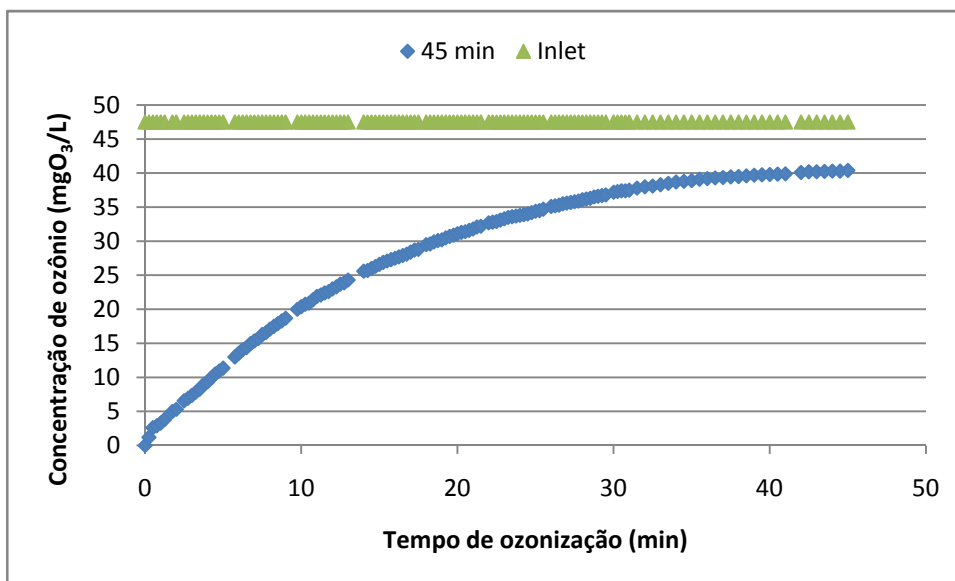


Figura 33 – Ozônio residual em função do tempo de ozonização do efluente CA7.

A dose consumida de ozônio em função do tempo de ozonização é apresentada nas Tabelas 8 e 9 para os efluentes CA7 e CA12, respectivamente. Durante um tempo de ozonização de 25 minutos, por exemplo, observa-se uma dose consumida de 0,64 mgO<sub>3</sub>/mL de efluente para o efluente CA7 e de 0,78 mgO<sub>3</sub>/mL de efluente para CA12, evidenciando a diferença de comportamento do ozônio em função do pH da amostra.

Tabela 8 - Cálculo da dose de ozônio consumida para o efluente CA7.

<i>Tempo de ozonização (min)</i>	<i>Ozônio aplicado (mgO<sub>3</sub>)</i>	<i>Ozônio não-consumido (mgO<sub>3</sub>)</i>	<i>Ozônio consumido (mgO<sub>3</sub>)</i>	<i>Dose consumida (mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>)</i>
3	71	6	65	0,13
5	118	16	102	0,20
10	235	56	179	0,36
15	353	115	238	0,47
20	470	187	283	0,57
25	588	270	318	0,64
35	823	454	369	0,74
45	1058	653	405	0,81

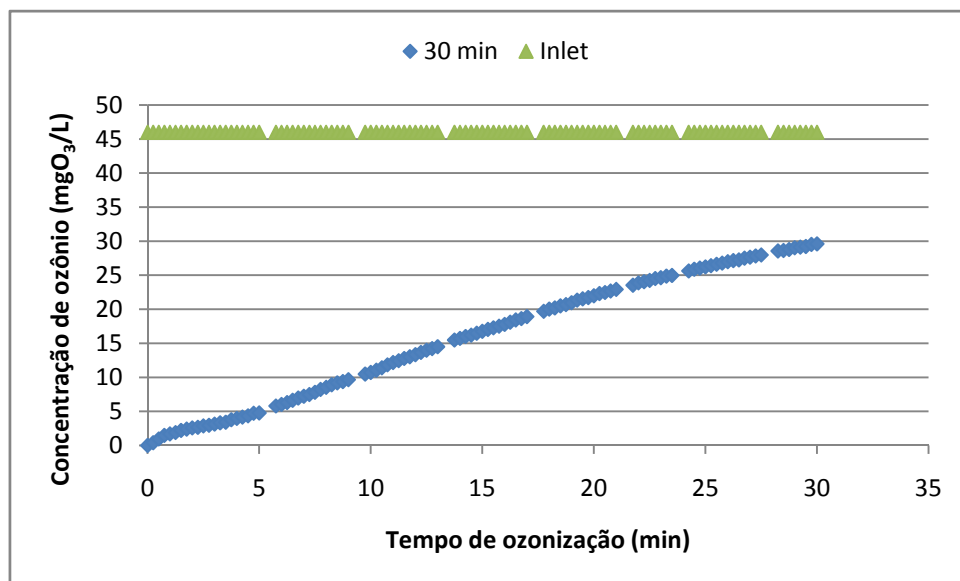


Figura 34 – Ozônio residual em função do tempo de ozonização do efluente CA12.

Tabela 9 - Cálculo da dose de ozônio consumida para o efluente CA12.

<i>Tempo de ozonização (min)</i>	<i>Ozônio aplicado (mgO<sub>3</sub>)</i>	<i>Ozônio não-consumido (mgO<sub>3</sub>)</i>	<i>Ozônio consumido (mgO<sub>3</sub>)</i>	<i>Dose consumida (mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>)</i>
3	68	3	65	0,13
5	113	7	106	0,21
10	225	27	198	0,40
15	338	61	277	0,55
20	450	110	340	0,68
25	563	170	393	0,78
30	675	240	435	0,87

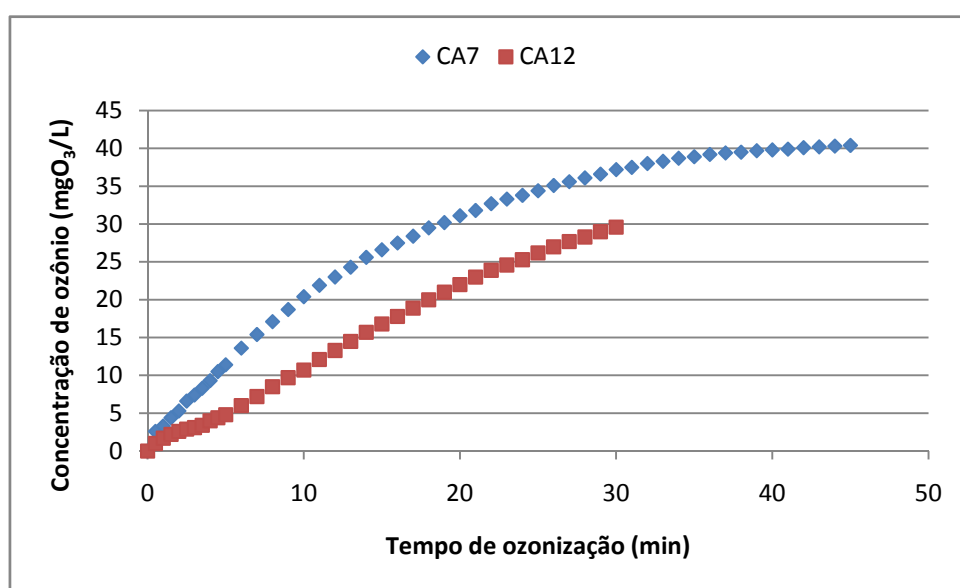


Figura 35 – Ozônio residual em função do tempo de ozonização dos efluentes CA7 e CA12.

Os valores obtidos para a dose de ozônio consumida por mL de efluente serão utilizados a partir do capítulo 5.3.

### **5.3. Eficiência da aplicação de ozônio**

A eficiência da aplicação de ozônio aos efluentes primário e de extração alcalina foi investigada com o uso de diferentes parâmetros. Via de regra, a oxidação com o ozônio mostrou-se bastante eficiente para a remoção de cor e aumento da biodegradabilidade. Não foram observadas remoções de DQO e COT dos efluentes com as doses de ozônio utilizadas. O pH inicial da amostra teve influência sobre os resultados obtidos, evidenciando a dependência do processo de ozonização com esse parâmetro.

A seguir, apresentam-se os resultados obtidos para a eficiência de aplicação do ozônio, divididos em função do tipo de efluente investigado. Todos os gráficos são apresentados relacionando a dose de ozônio consumida pela amostra (ozônio aplicado descontados o ozônio residual off-gas e o ozônio dissolvido no meio líquido) em mg de O<sub>3</sub> por mL de efluente com o parâmetro em questão. Vale ressaltar que cada ponto apresentado nos gráficos é um evento único de oxidação com o ozônio (uma batelada).

#### **5.3.1. Efluente primário (HP7)**

O efluente gerado pelo tratamento primário da indústria Howe Sound Pulp and Paper foi utilizado conforme recebido, sem a necessidade de ajuste do seu pH que encontrava-se em torno de 7. Pela Tabela 10, observa-se a variação nos valores dos

diversos parâmetros investigados para o efluente com a variação da dose de ozônio consumida.

Tabela 10 – Variação dos diferentes parâmetros investigados para o efluente HP7.

Dose (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )	Parâmetro						
	pH	Alcalinidade Total (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	Cor (U.C.)	DQO (mg/L)	TOC (mg/L)	DBO <sub>5</sub> (mg/L)	DBO <sub>5</sub> /DQO
0,0	7,1	308	1318	1777	417	331	0,19
0,12	6,6	206	1056	1737	-	407	0,23
0,18	6,7	230	1211	1717	399	352	0,21
0,32	6,1	123	929	1611	408	383	0,24
0,36	5,4	81	835	1631	428	412	0,25
0,41	4,7	18	669	1571	413	378	0,24
0,48	3,3	-	602	1585	426	390	0,25
0,58	2,4	-	474	1496	392	403	0,27
0,62	2,0	-	286	1414	401	396	0,28
0,72	1,7	-	162	1147	382	400	0,35

O pH inicial da amostra permaneceu estável durante os 10 primeiros minutos de oxidação com uma ligeira redução de seu valor para próximo de 6. Após esses minutos iniciais, seu valor foi bastante reduzido chegando ao redor de 2 com a aplicação de 0,6 mgO<sub>3</sub>/mL de efluente, conforme pode ser observado na Figura 36. A produção de ácidos orgânicos é apontada como uma das conseqüências do uso de ozônio na oxidação de determinados efluentes industriais (Hsu *et al.*, 2007) o que ocasionaria uma diminuição do valor do pH. De forma semelhante à redução no valor de pH, observou-se um intenso consumo de alcalinidade total após os 10 minutos iniciais (correspondente a 0,2 mgO<sub>3</sub>/mL de efluente). Em média, 64 mg/L de

alcalinidade total (expressa em  $\text{mgCaCO}_3$ ) foram consumidas para cada  $0,1 \text{ mgO}_3/\text{mL}$  de efluente adicionado.

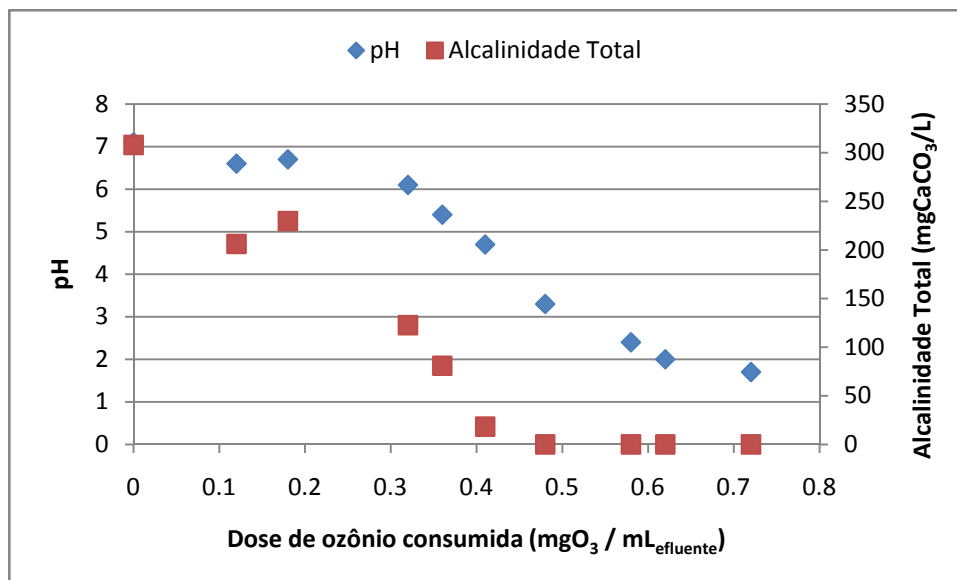


Figura 36 – Variação do pH e da alcalinidade total em função da dose de ozônio consumida do efluente HP7.

Em relação à redução da cor do efluente, o ozônio mostrou-se bastante eficiente, como pode ser observado pela Figura 37. A redução na cor se dá de forma linear e seu valor é reduzido de 1320 U.C. para aproximadamente 150 U.C. após a aplicação de  $0,7 \text{ mgO}_3/\text{mL}$  de efluente, correspondendo a uma eficiência de 89 %. A presença de macromoléculas orgânicas refratárias como o tanino e a lignina no efluente do branqueamento da celulose levam à coloração do efluente (Kim & Lee, 2004) o que dificulta o tratamento biológico convencional (Beltran *et al.*, 1993). De acordo com Hao *et al.* (2000), a eficiência na remoção de cor por processos secundários aplicados a cinco efluentes de indústrias de celulose ficou entre um valor negativo e 32 %. Segundo Langlais *et al.* (1991), existe a hipótese de que



macromoléculas polifenólicas como a lignina e o tanino apresentem uma tendência ao ataque de agentes eletrofílicos como o ozônio.

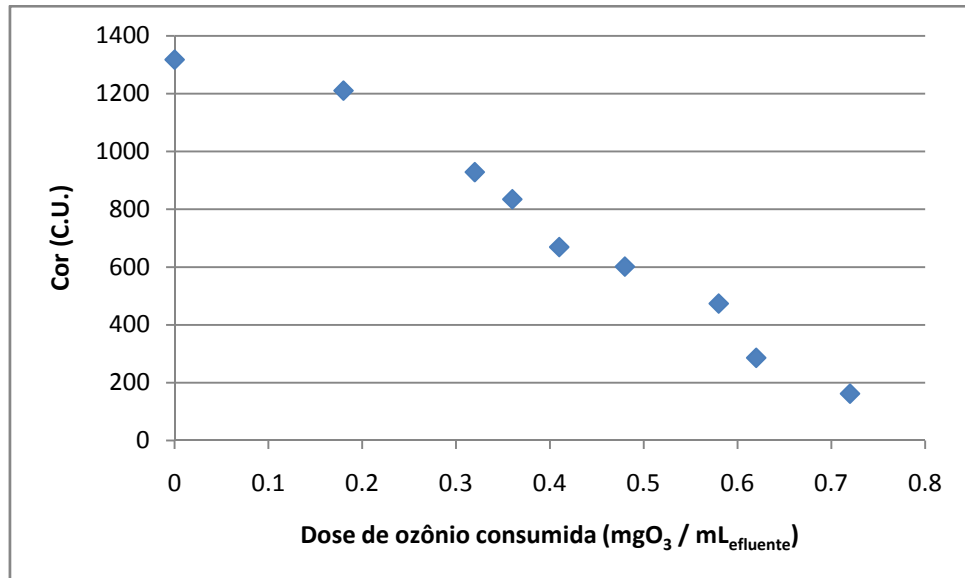


Figura 37 - Variação da cor em função da dose de ozônio consumida do efluente HP7.

Observou-se uma relação inversa entre a quantidade de ozônio consumida pelo efluente e a remoção de cor alcançada pela aplicação do oxidante, como pode ser observado pela Figura 38.

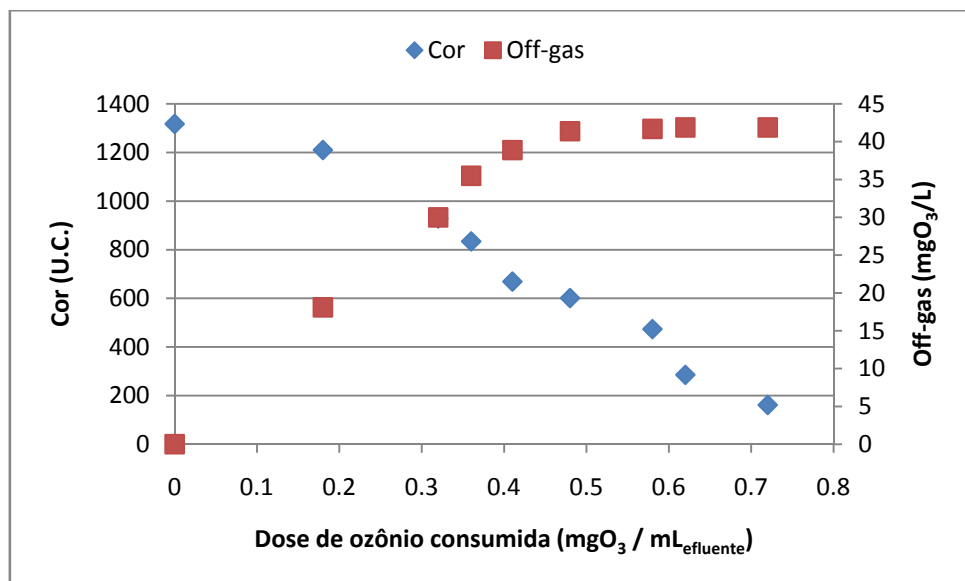


Figura 38 – Relação entre a remoção de cor e o consumo de ozônio para o efluente HP7.

Na Figura 39 pode-se observar a variação de COT e DQO do efluente primário quando submetido a diferentes doses de ozônio. Percebe-se uma dificuldade na remoção de COT aplicando-se ozônio nas dosagens pesquisadas. Comportamento semelhante pode ser observado em relação à remoção de DQO, a qual só começa a ser reduzida a partir da aplicação de cerca de 0,6 mgO<sub>3</sub>/mL de efluente.

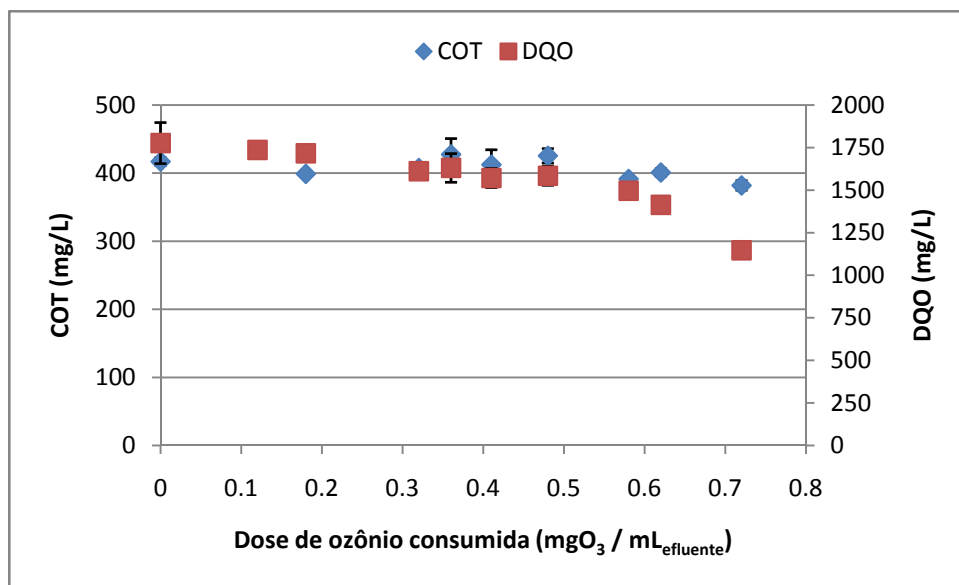


Figura 39 - Variação dos valores de COT e DQO em função da dose de ozônio consumida do efluente HP7.

Em relação à Demanda Bioquímica de Oxigênio, a aplicação de ozônio ao efluente primário resultou em um aumento de seu valor. A DBO<sub>5</sub> passou de 320 mg/L para aproximadamente 400 mg/L com a aplicação de 0,7 mgO<sub>3</sub>/mL de efluente, equivalente a uma variação de 25 %. Na Figura 40, observam-se as variações de DBO<sub>5</sub> e de DQO sob diferentes doses de ozônio consumidas. A diminuição na DQO, embora pouco pronunciada, seguida do aumento na DBO<sub>5</sub>, levou ao aumento da biodegradabilidade do efluente conforme indicado pela Figura 41. A razão

DBO<sub>5</sub>/DQO aumentou de 0,18 para 0,35 após a aplicação de 0,7 mgO<sub>3</sub>/mL de efluente.

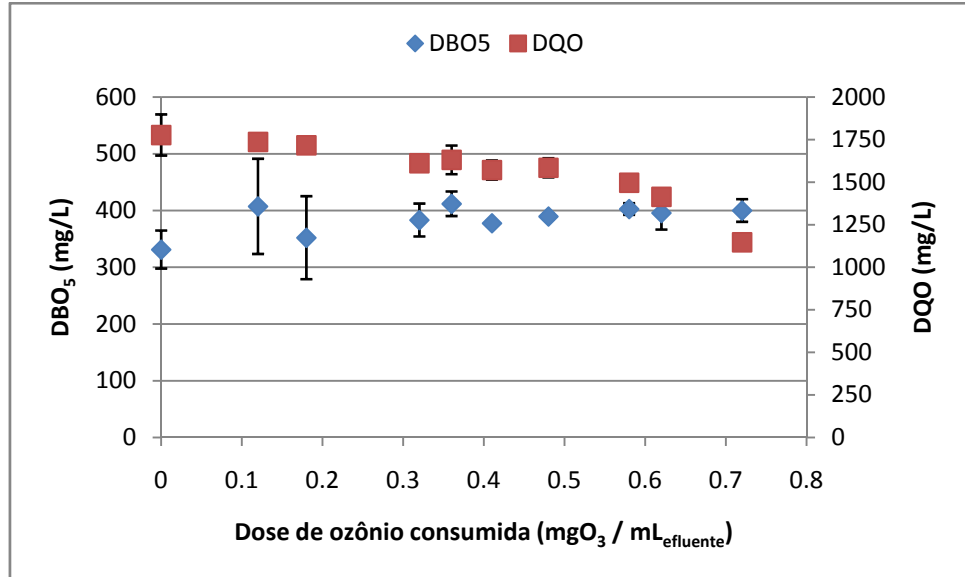


Figura 40 - Variação dos valores de DBO<sub>5</sub> e DQO em função da dose de ozônio consumida do efluente HP7.

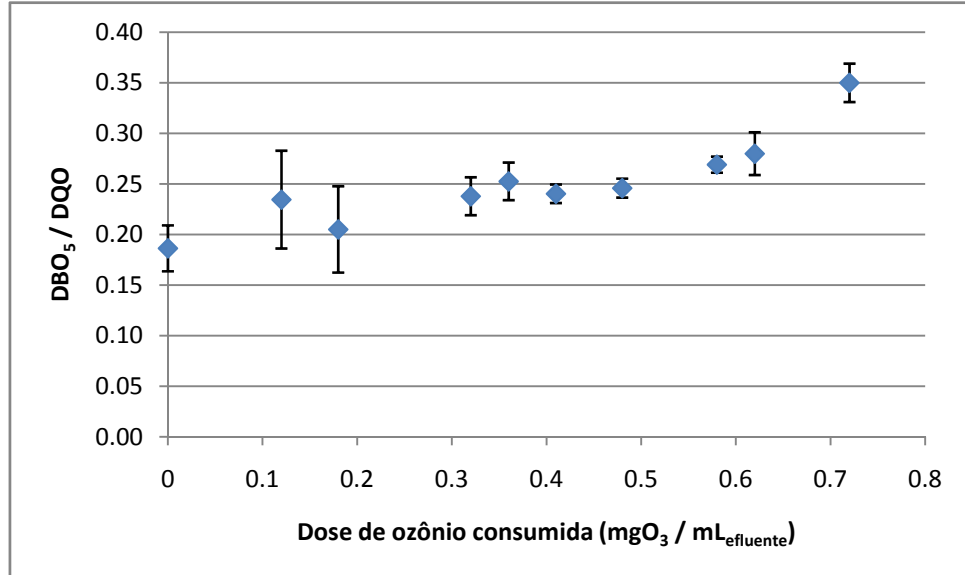


Figura 41 - Variação da razão DBO<sub>5</sub>/DQO em função da dose de ozônio consumida do efluente HP7.

### 5.3.2. Efluente de extração alcalina (HA)

O efluente de extração alcalina da indústria Howe Sound foi dividido em duas amostras com diferentes valores iniciais de pH: amostra HA12 - com pH inicial 12 e

amostra HA7, com pH inicial corrigido para 7. Os diferentes valores iniciais de pH serviram para constatar diferenças no comportamento do ozônio quando aplicado ao efluente de extração alcalina. Nas Tabelas 11 e 12, apresentam-se as variações nos valores dos diferentes parâmetros investigados para os efluentes HA12 e HA7, respectivamente.

Tabela 11 - Variação dos diferentes parâmetros investigados para o efluente HA12.

<i>Dose</i> (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )	<i>Parâmetro</i>						
	pH	Alcalinidade Total (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	Cor (U.C.)	DQO (mg/L)	TOC (mg/L)	DBO <sub>5</sub> (mg/L)	DBO <sub>5</sub> /DQO
0,0	12	1952	2744	4782	1956	308	0,06
0,14	11,8	2018	2737	4631	2007	604	0,13
0,22	11,7	2089	2752	4414	1911	574	0,13
0,45	11	1843	2632	4414	2023	593	0,13
0,64	10,8	1854	2071	4413	1957	538	0,12
0,96	10,1	1723	2056	4224	1882	597	0,14
1,23	9,9	1638	1868	4143	1921	548	0,13
1,45	7,2	959	1737	3845	1670	559	0,15

Tabela 12 - Variação dos diferentes parâmetros investigados para o efluente HA7.

<i>Dose</i> (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )	<i>Parâmetro</i>						
	pH	Alcalinidade Total (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	Cor (U.C.)	DQO (mg/L)	TOC (mg/L)	DBO <sub>5</sub> (mg/L)	DBO <sub>5</sub> /DQO
0,0	7	992	2727	4515	1970	285	0,06
0,22	6,7	568	2311	4322	2047	826	0,19
0,35	6,8	555	2083	4207	1807	816	0,19
0,45	6,7	503	1856	4278	1879	826	0,19
0,64	6,4	418	1553	4114	1885	789	0,19
0,72	6,5	366	1731	4008	1871	798	0,20
0,78	4,9	98	1610	3981	1619	798	0,20

A variação no pH e alcalinidade total do efluente HA12 foi mais acentuada após a aplicação de 1,2 mgO<sub>3</sub>/mL de efluente, o que pode ser considerada uma dose elevada de ozônio para um efluente industrial. Após a aplicação de 1,4 mgO<sub>3</sub>/mL de efluente, o pH do efluente foi reduzido para cerca de 7,2 e sua alcalinidade total para aproximadamente 959 mgCaCO<sub>3</sub>/L (Figura 42).

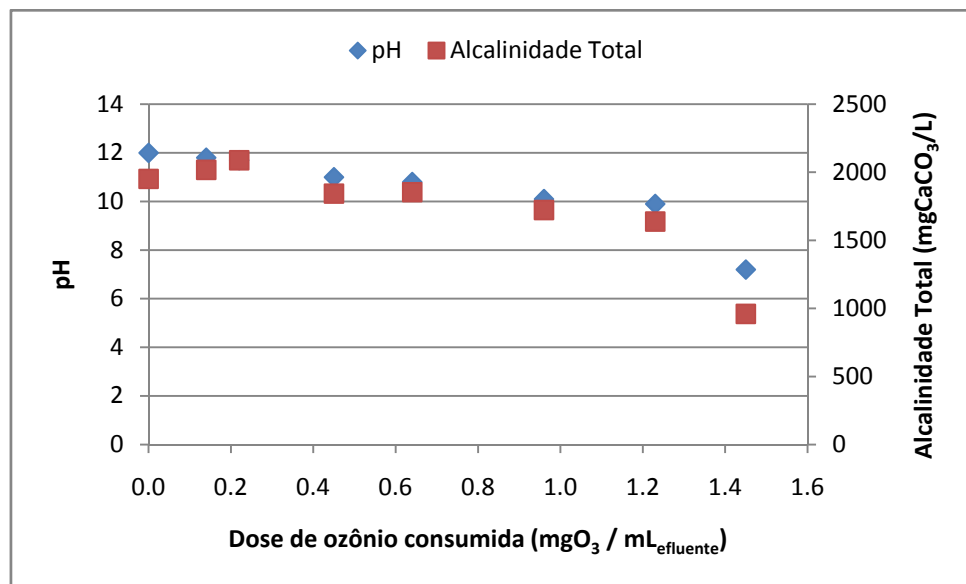


Figura 42 - Variação do pH e da alcalinidade total em função da dose de ozônio consumida do efluente HA12.

Para o efluente HA7, notou-se uma redução acentuada no pH e alcalinidade total após a aplicação de uma dose de ozônio consumida de 0,7 mgO<sub>3</sub>/mL de efluente. O pH da amostra foi reduzido de 7 para 4,8 e sua alcalinidade total para um valor menor do que 200 mgCaCO<sub>3</sub>/L, conforme pode ser observado pela Figura 43.

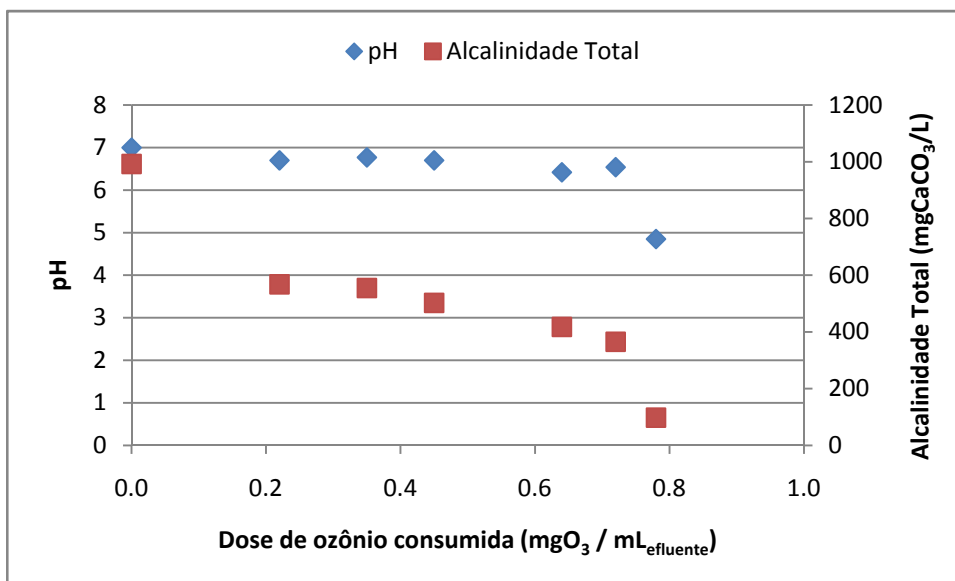


Figura 43 - Variação do pH e da alcalinidade total em função da dose de ozônio consumida do efluente HA7.

Os seqüestradores de radicais livres são espécies capazes de consumir radicais  $\bullet\text{OH}$  sem a regeneração do ânion superóxido  $\bullet\text{O}_2^-$  (Langlais *et al.*, 1991). Os inibidores mais comuns de radicais incluem grupos álcalis, álcoois terciários, substâncias húmicas, carbonatos e bicarbonatos (Hoigné *et al.*, 1985). O efeito inibidor do carbonato e do bicarbonato pode ser descrito conforme equações 34 e 35 (Buxton *et al.*, 1988):



A aplicação de ozônio ao efluente de extração alcalina foi capaz de reduzir sua cor de modo bastante significativo sob as doses consumidas. A cor do efluente HA12 foi reduzida de 2750 para 1700 U.C. após a aplicação de 1,4 mgO<sub>3</sub> por mL de efluente,

enquanto que, para o efluente HA7, essa redução foi mais pronunciada: de 2750 para 1500 U.C. após consumidos 0,7 mg de ozônio por mL de efluente (Figura 44).

A aplicação de ozônio a um efluente com pH básico pode levar à formação de radicais hidroxila, reconhecidos por terem um potencial oxidativo mais elevado do que o do próprio ozônio. Desta forma, era de se esperar uma maior remoção de cor do efluente quando o ozônio foi aplicado ao efluente com pH inicial 12. Porém, notou-se o inverso: a aplicação de ozônio ao efluente com pH inicial 7 apresentou valores de remoção superiores com a aplicação de menores doses de ozônio.

Sob pH inicial igual a 7, as reações diretas envolvendo o ozônio molecular e as reações oxidativas avançadas indiretas com o radical hidroxila  $\cdot\text{OH}$  são igualmente importantes para a degradação de compostos orgânicos (Langlais *et al.*, 1991). Assim, sob pH 7, o ozônio molecular reage de forma seletiva com os compostos causadores de cor presentes no efluente. Esses compostos possuem uma elevada afinidade com o ozônio molecular, permitindo, assim, um ataque mais efetivo por parte do oxidante.

Por outro lado, os radicais hidroxila gerados sob pH 12 reagem de forma indiscriminada (reação não-seletiva) com todos os compostos presentes no efluente, entre eles, carbonatos e bicarbonatos reconhecidos por sua afinidade com esses radicais. Assim sendo, ao invés de atacarem somente os compostos orgânicos causadores de cor, os radicais hidroxila reagem com uma elevada gama de compostos perdendo o foco nos compostos orgânicos de interesse.

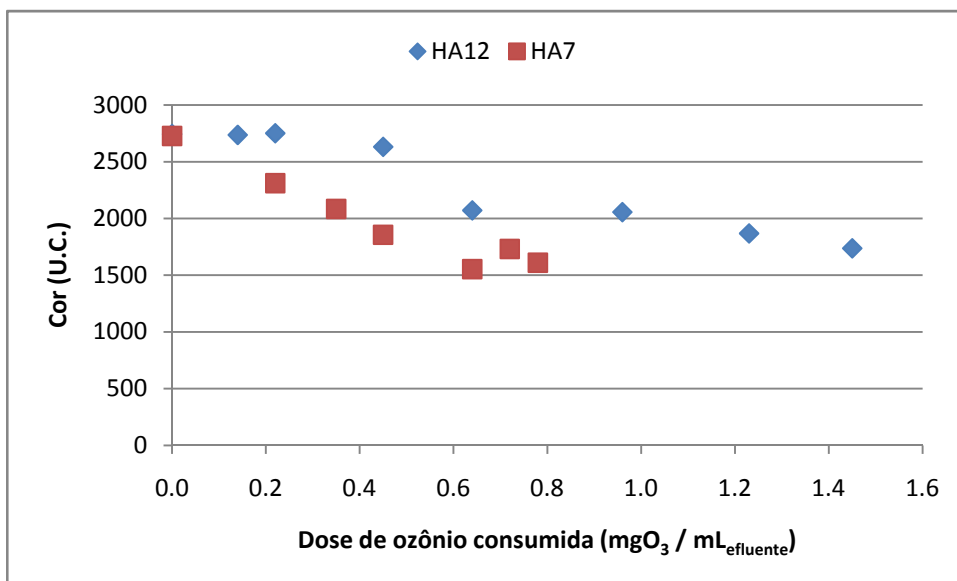


Figura 44 - Variação da cor em função da dose de ozônio consumida dos efluentes HA12 e HA7.

Nas Figuras 45 e 46 pode-se notar a relação entre o consumo de ozônio pelo efluente e a remoção de cor causada em função da dose consumida. Para o efluente HA12, nota-se que no início da aplicação de ozônio não há liberação de ozônio residual, ou seja, todo o ozônio está sendo consumido pelo meio líquido, mais precisamente, o ozônio está sendo decomposto em radicais hidroxila. Nesta fase inicial, não é constatada nenhuma remoção de cor a qual só passa a ser percebida após 0,3 mg de ozônio por mL de efluente, coincidindo como o início do ozônio no off-gas.



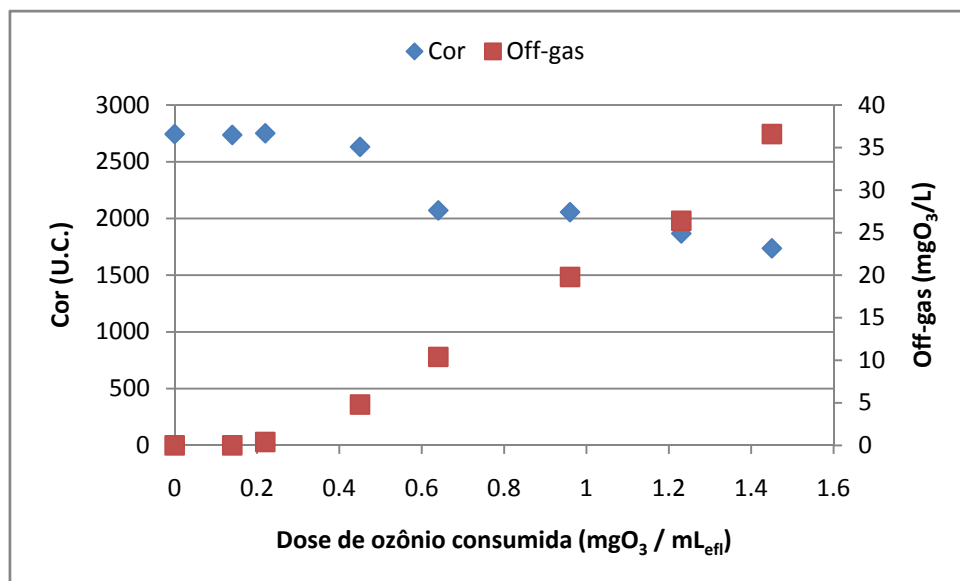


Figura 45 – Relação entre a remoção de cor e o consumo de ozônio para o efluente HA12.

Na Figura 46, nota-se que a cor do efluente HA7 é removida desde o início da aplicação de ozônio coincidindo com a presença desse gás na saída do reator.

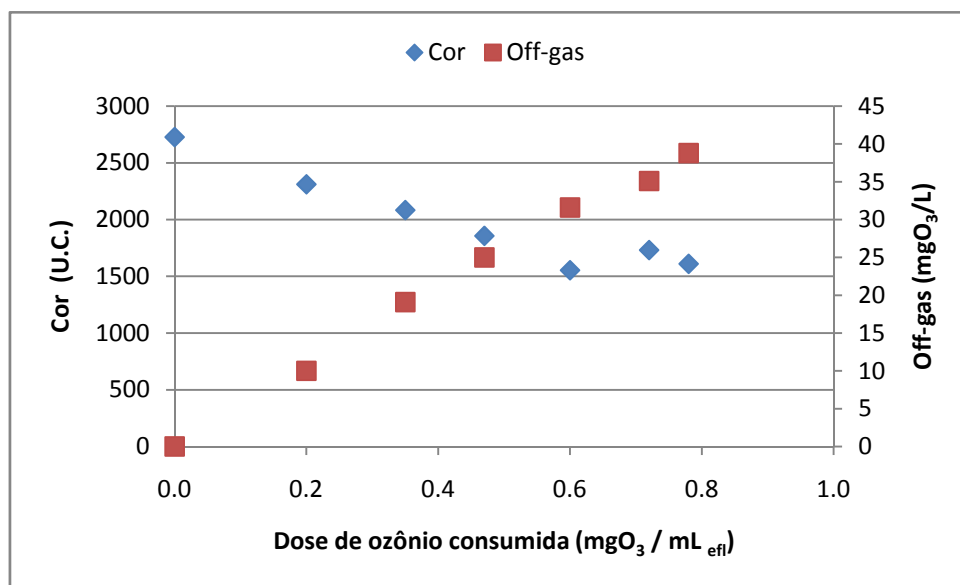


Figura 46 – Relação entre a remoção de cor e o consumo de ozônio para o efluente HA7.

A aplicação de ozônio na remoção de COT do efluente de extração alcalina foi bastante ineficiente. Não foi notada uma variação significativa desse parâmetro a partir

das dosagens aplicadas para ambas as amostras do efluente (Figura 47). A maioria dos estudos realizados com efluentes industriais apresenta uma baixa eficiência na mineralização a partir da aplicação de ozônio, incluindo os efluentes do branqueamento da polpa celulósica (Kunz *et al.*, 2002).

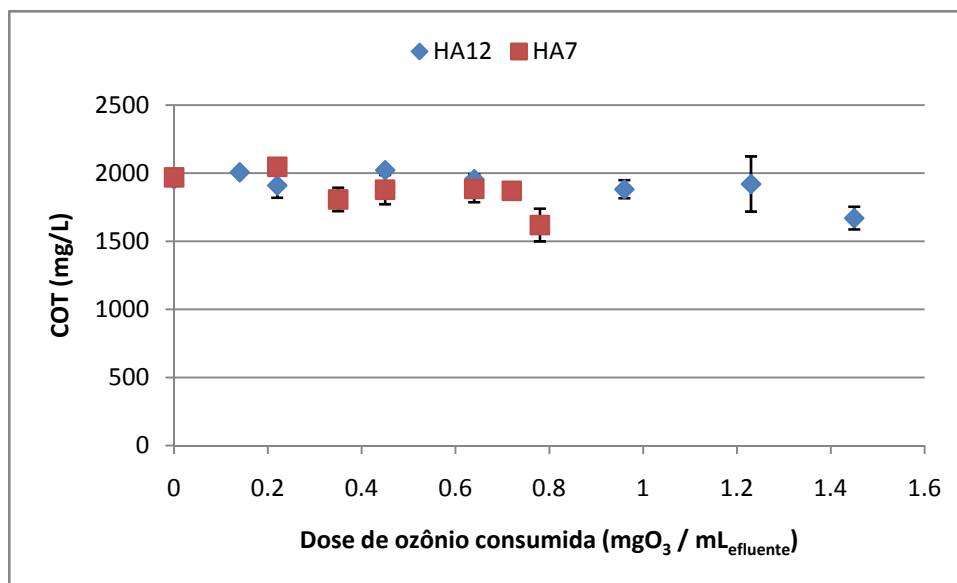


Figura 47 – Variação do COT em função da dose de ozônio consumida para os efluentes HA12 e HA7.

Apesar de uma significativa redução da cor, a demanda química de oxigênio (DQO) decresceu de forma pouco pronunciada com o aumento da dose do ozônio para ambos os valores de pH inicial (Figura 48). A DQO foi reduzida de 4782 mg/L para cerca de 4000 mg/L após a aplicação de 1 mg de ozônio por mL de efluente, uma remoção em torno de 16%. Essa redução na DQO não foi resultado de mineralização dos compostos orgânicos, uma vez que não foram observadas mudanças significativas nos valores de carbono orgânico total (COT) do efluente (Figura 47) a partir da dose de ozônio aplicada. A redução na DQO foi resultado das mudanças no estado de oxidação do carbono presente na matéria orgânica. A reação entre o ozônio ou radical

hidroxila com os compostos orgânicos aumenta seu estado de oxidação pela quebra de sua estrutura química e adição de oxigênio a suas moléculas (Bailey, 1982).

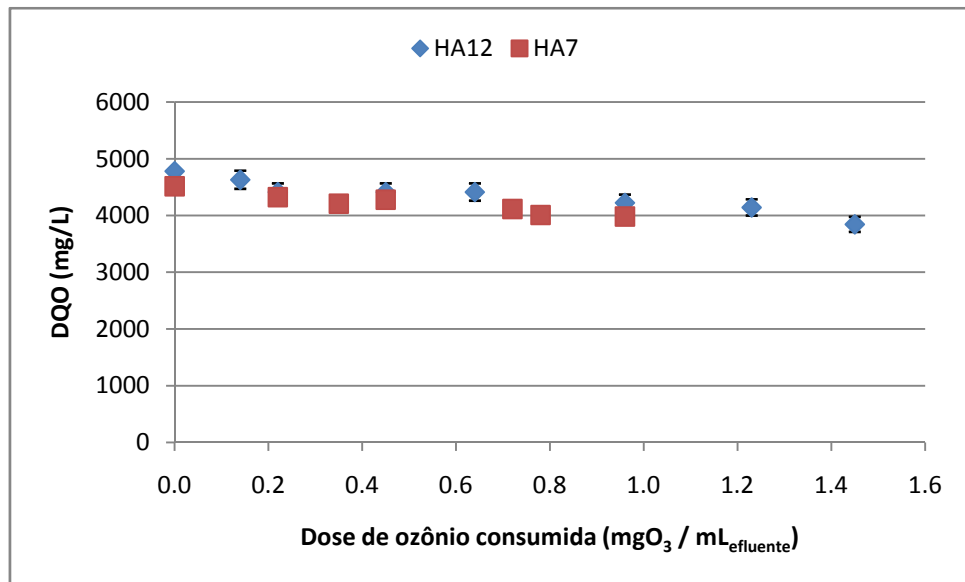


Figura 48 – Variação da DQO em função da dose de ozônio consumida para os efluentes HA12 e HA7.

A DBO<sub>5</sub> dos efluentes pesquisados sofreu uma significativa alteração com a aplicação de ozônio. Pela Figura 49, observa-se que uma elevação nos valores desse parâmetro de cerca de 300 mg/L para 600 mg/L sob pH inicial 12 e para aproximadamente 800 mg/L sob pH inicial igual a 7. Esses resultados evidenciam uma mudança na estrutura molecular dos compostos presentes no efluente estudado. Além disso, observa-se que a aplicação de uma baixa dose de ozônio (0,2 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>) já foi suficiente para atingir o aumento máximo na DBO<sub>5</sub>.

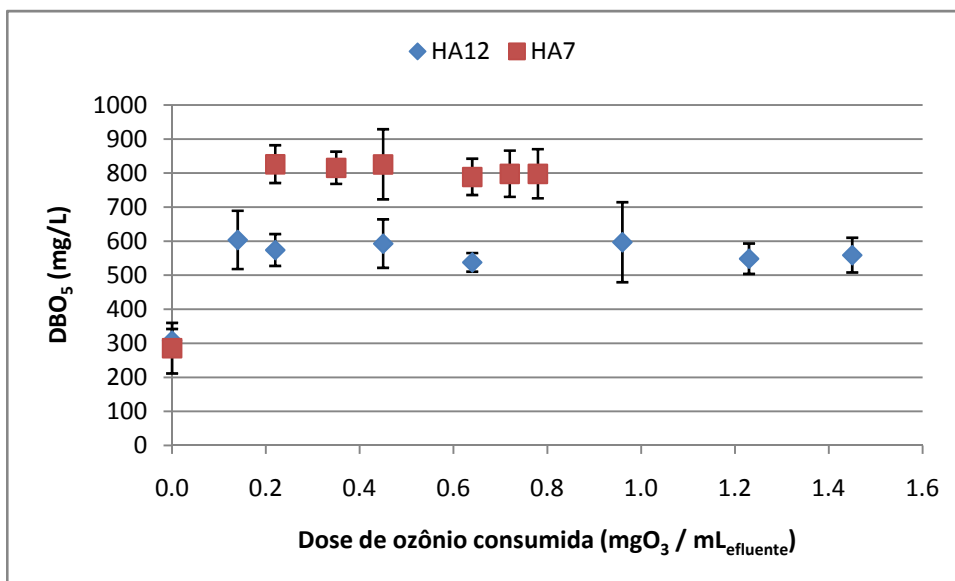


Figura 49 - Variação da DBO<sub>5</sub> em função da dose de ozônio consumida para os efluentes HA12 e HA7.

A razão DBO<sub>5</sub>/DQO foi utilizada para determinar a porção de compostos orgânicos biodegradáveis no efluente. Essa razão permite uma comparação entre a quantidade de oxigênio requerida por microorganismos para oxidação com o total de oxigênio requerido para uma oxidação química dos compostos presentes na amostra. A caracterização inicial do efluente mostrou um valor de DBO<sub>5</sub> significativamente menor do que o valor de DQO, indicando um efluente de difícil biodegradação. Os resultados da razão DBO<sub>5</sub>/DQO (Figura 50) mostram que a ozonização foi eficiente no aumento da biodegradabilidade do efluente para os experimentos conduzidos sob diferentes valores iniciais de pH. Para pH inicial igual a 12, essa razão aumentou de 0,06 para 0,15, enquanto que para pH inicial 7, DBO<sub>5</sub>/DQO aumentou de 0,07 para aproximadamente 0,20. O aumento na DBO<sub>5</sub> proporcionou a contribuição mais significativa para o aumento da biodegradabilidade considerando a limitada remoção de DQO. O aumento na DBO<sub>5</sub> pode ser atribuído à redução ou eliminação de alguns

compostos tóxicos presentes no efluente e/ou à formação de subprodutos com menor massa molecular e, dessa forma, mais facilmente biodegradáveis.

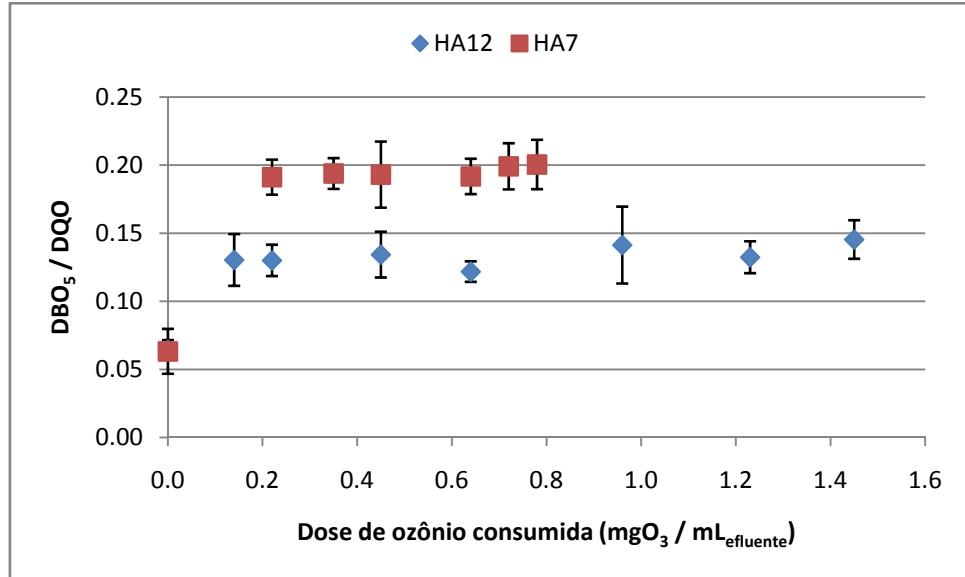


Figura 50 - Variação da razão DBO<sub>5</sub>/DQO em função da dose de ozônio consumida para os efluentes HA12 e HA7.

### 5.3.3. Efluente de extração alcalina (CA)

De forma semelhante ao efluente da indústria Howe Sound, o efluente de extração alcalina da indústria Catalyst Paper também foi dividido em duas amostras com diferentes valores iniciais de pH: amostra CA12 – com pH inicial 12 e amostra CA7, com pH inicial ajustado para 7.

A variação nos valores dos diferentes parâmetros investigados para os efluentes CA12 e CA7 pode ser observada pelas Tabelas 13 e 14, respectivamente.

Tabela 13 - Variação dos diferentes parâmetros investigados para o efluente CA12.

Dose ( $\text{mgO}_3/\text{mL}_{\text{efluente}}$ )	Parâmetro						
	pH	Alcalinidade Total ( $\text{mgCaCO}_3/\text{L}$ )	Cor (U.C.)	DQO ( $\text{mg/L}$ )	TOC ( $\text{mg/L}$ )	DBO <sub>5</sub> ( $\text{mg/L}$ )	DBO <sub>5</sub> /DQO
0,0	12	1338	4568	3096	1410	223	0,07
0,08	11,9	-	3721	3108	-	403	0,13
0,18	11,8	1240	3534	3040	1176	398	0,13
0,36	11,4	1234	2763	2886	1236	410	0,14
0,56	10,3	1070	1955	2737	1397	437	0,16
0,87	9,9	1057	1090	2595	1290	449	0,17

Tabela 14 - Variação dos diferentes parâmetros investigados para o efluente CA7.

Dose ( $\text{mgO}_3/\text{mL}_{\text{efluente}}$ )	Parâmetro						
	pH	Alcalinidade Total ( $\text{mgCaCO}_3/\text{L}$ )	Cor (U.C.)	DQO ( $\text{mg/L}$ )	TOC ( $\text{mg/L}$ )	DBO <sub>5</sub> ( $\text{mg/L}$ )	DBO <sub>5</sub> /DQO
0,0	7	535	4530	3009	1435	217	0,07
0,08	7	-	4103	3115	-	457	0,15
0,18	6,8	444	3233	2972	1205	446	0,15
0,36	6,3	300	2444	2941	1355	476	0,16
0,56	5,2	144	1692	2787	1348	458	0,16
0,87	4,1	0	1034	2657	1325	398	0,15

Em termos de redução no valor do pH e consumo de alcalinidade, a amostra CA12 mostrou-se bastante estável durante o processo de oxidação. Conforme pode ser observado na Figura 51, o pH teve uma ligeira redução para 10 após a aplicação de 0,8 mg de ozônio por mL de efluente. Da mesma forma, a alcalinidade total foi reduzida de 1350  $\text{mgCaCO}_3/\text{L}$  para aproximadamente 1100  $\text{mgCaCO}_3/\text{L}$ .

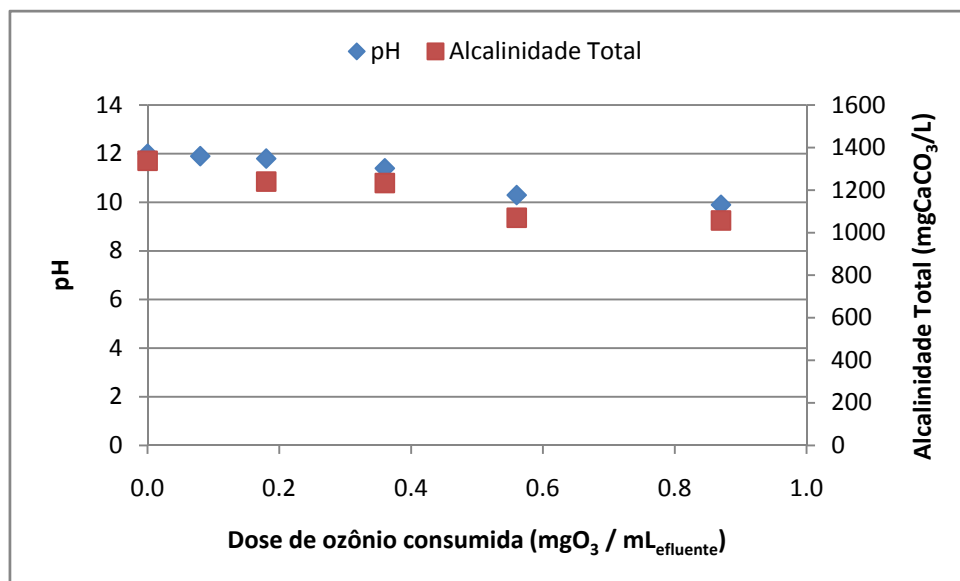


Figura 51 - Variação do pH e da alcalinidade total em função da dose de ozônio consumida do efluente CA12.

Por outro lado, para a amostra CA7, observou-se uma grande redução, tanto no pH quanto na alcalinidade total do efluente como resultado da aplicação de ozônio. O pH foi reduzido de 7 para 4 e a alcalinidade foi totalmente consumida após a aplicação de 0,8 mg de ozônio por mL de efluente, conforme Figura 52.

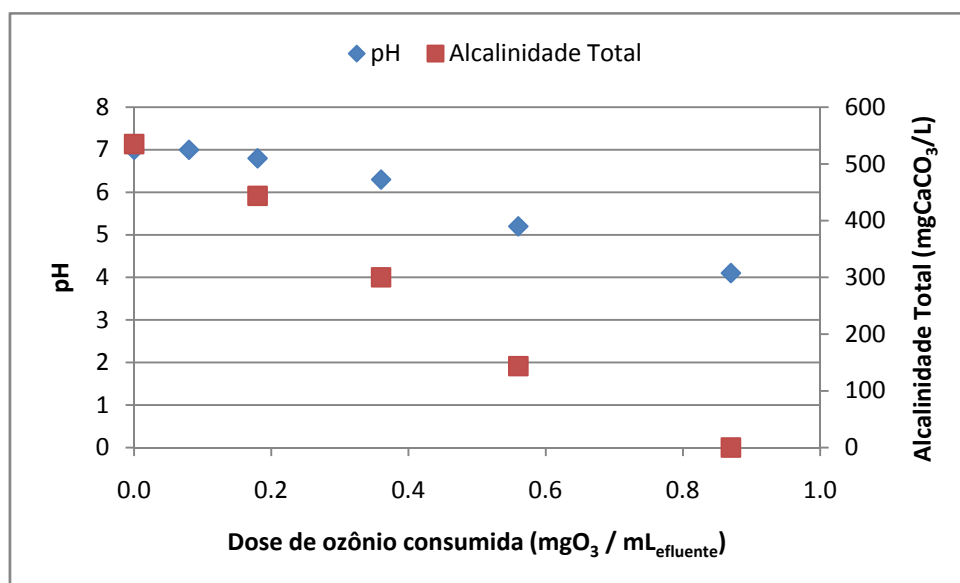


Figura 52 - Variação do pH e da alcalinidade total em função da dose de ozônio consumida do efluente CA7.

A cor de ambas as amostras pesquisadas decresceu de forma linear com o aumento da dose de ozônio consumida (Figura 53). A eficiência de remoção ficou em torno de 78 %, o que evidencia a afinidade do ozônio com esse tipo de efluente. A cor foi reduzida de 4500 U.C. para cerca de 1000 U.C. com a aplicação de pouco mais de 0,8 mg de ozônio por mL de efluente. Esses resultados são consistentes com estudos prévios que mostram uma elevada remoção de cor de efluentes industriais durante a oxidação com ozônio (Alvares *et al.*, 2001; Bijan & Mohseni, 2005).

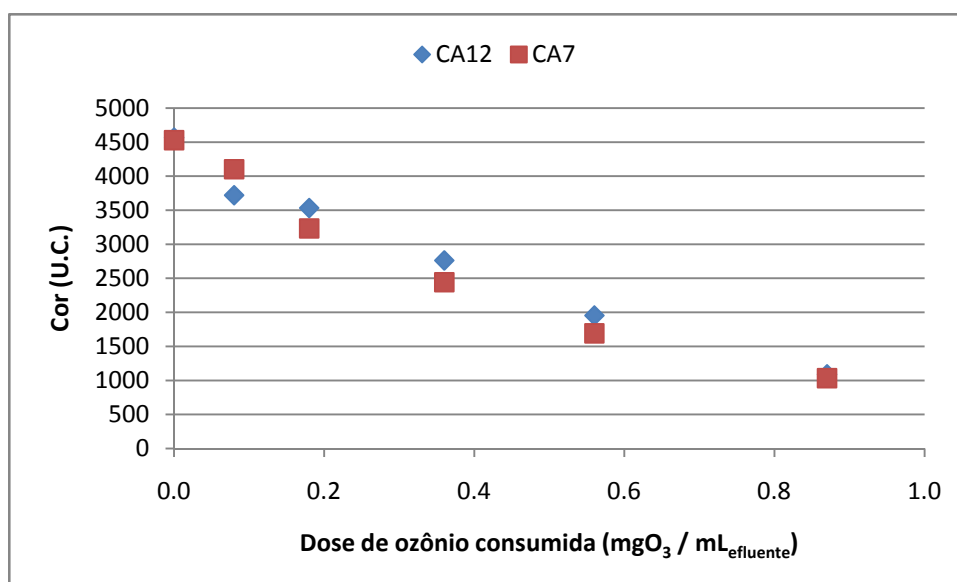


Figura 53 - Variação da cor em função da dose de ozônio consumida dos efluentes CA12 e CA7.

O comportamento da remoção de cor desse efluente em função do valor inicial do pH se deu de forma distinta do observado para o efluente da indústria Howe Sound, discutido anteriormente. Aqui, as remoções alcançadas foram bastante semelhantes independentemente do valor inicial do pH adotado. Esse fato evidencia o quanto particular é um efluente quando colocado com contato com o ozônio, ou seja, a sua composição é que determinará o grau de afinidade com o ozônio molecular (disponível sob pH 7) e com os radicais hidroxila gerados em meio básico.



Nas Figuras 54 e 55 pode-se observar a variação entre a redução da cor do efluente e a concentração de ozônio na saída do reator durante a aplicação do gás. Esse comportamento evidencia a direta correlação entre o ozônio disponível no meio líquido e a remoção de cor alcançada pela presença do oxidante.

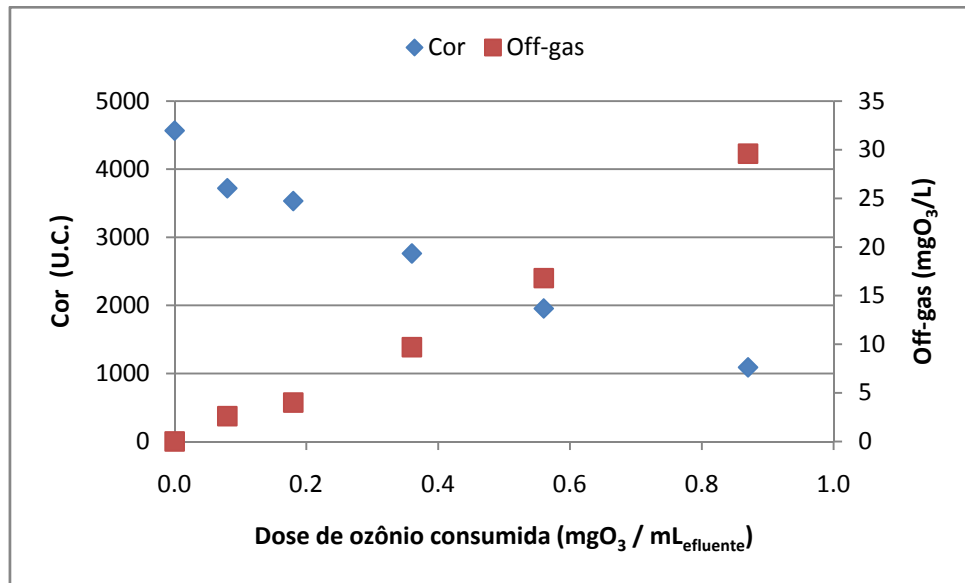


Figura 54 - Relação entre a remoção de cor e o consumo de ozônio para o efluente CA12.

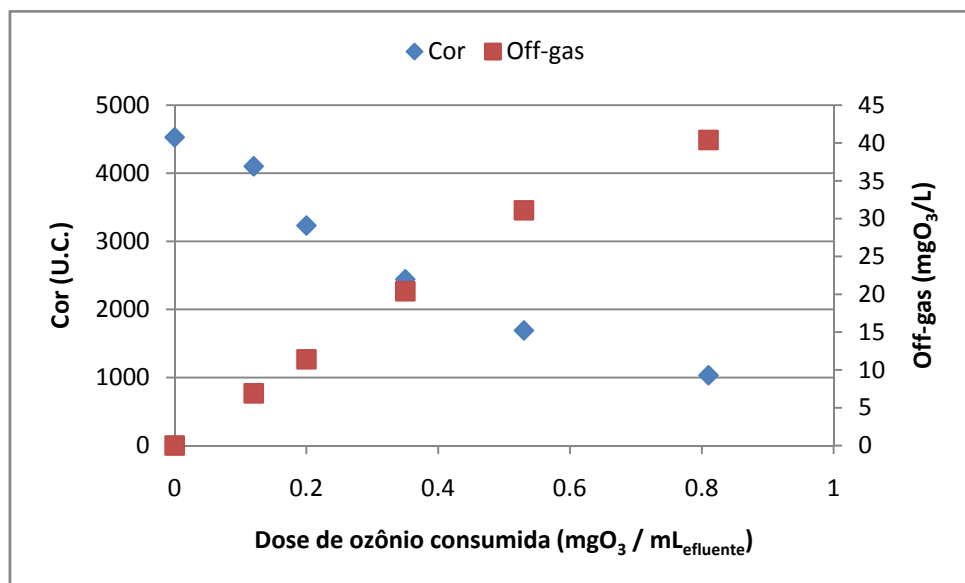


Figura 55 - Relação entre a remoção de cor e o consumo de ozônio para o efluente CA7.

O estudo da variação do COT durante a aplicação de ozônio para o efluente de extração alcalina da indústria Catalyst Paper novamente evidencia a baixa eficiência do ozônio na mineralização dos compostos presentes. Conforme observa-se pela Figura 56, não há redução significativa na concentração de carbono orgânico total sob baixa dosagem de ozônio.

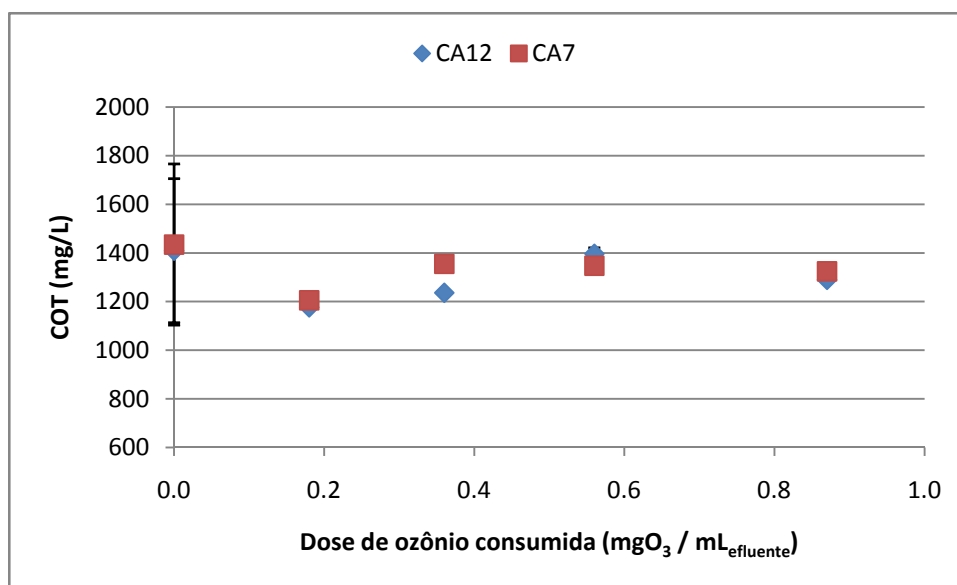


Figura 56 - Variação do COT em função da dose de ozônio consumida para os efluentes CA12 e CA7.

Observou-se uma pequena redução da demanda química de oxigênio durante o processo de ozonização em ambas as amostras. Pela Figura 57, observa-se que a DQO foi reduzida de cerca de 3000 mg/L para aproximadamente 2600 mg/L após a aplicação de 0,8 mg de ozônio por mL de efluente. A baixa capacidade do ozônio em reduzir a DQO de diversos efluentes industriais tem sido apontada por diversos estudos, dentre os quais destacam-se os realizados por Assalin *et al.* (2004) e Gulyas *et al.* (1995).

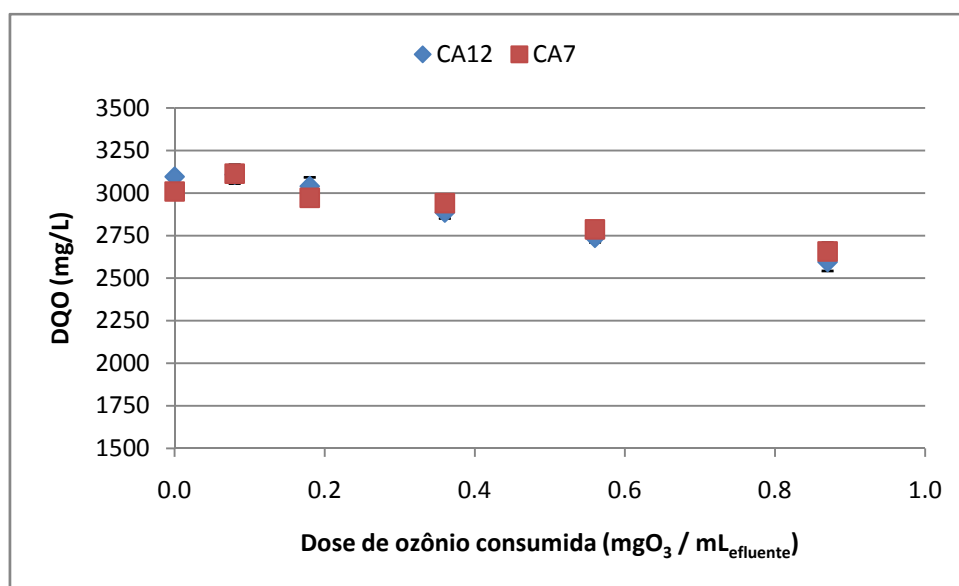


Figura 57 - Variação da DQO em função da dose de O<sub>3</sub> consumida para os efluentes CA12 e CA7.

O aumento da DBO<sub>5</sub> resultante da aplicação de ozônio ao efluente pode ser verificado pela Figura 58. Sua concentração foi elevada de 210 mg/L para cerca de 450 mg/L. O comportamento da razão DBO<sub>5</sub>/DQO é bastante semelhante ao obtido para a DBO<sub>5</sub>, uma vez que se observou uma baixa variação na DQO das amostras. Desta forma, conforme pode ser visto pela Figura 59, a biodegradabilidade do efluente foi elevada de 0,07 para 0,16 sob pH inicial 7 e para 0,17 sob pH inicial 12.

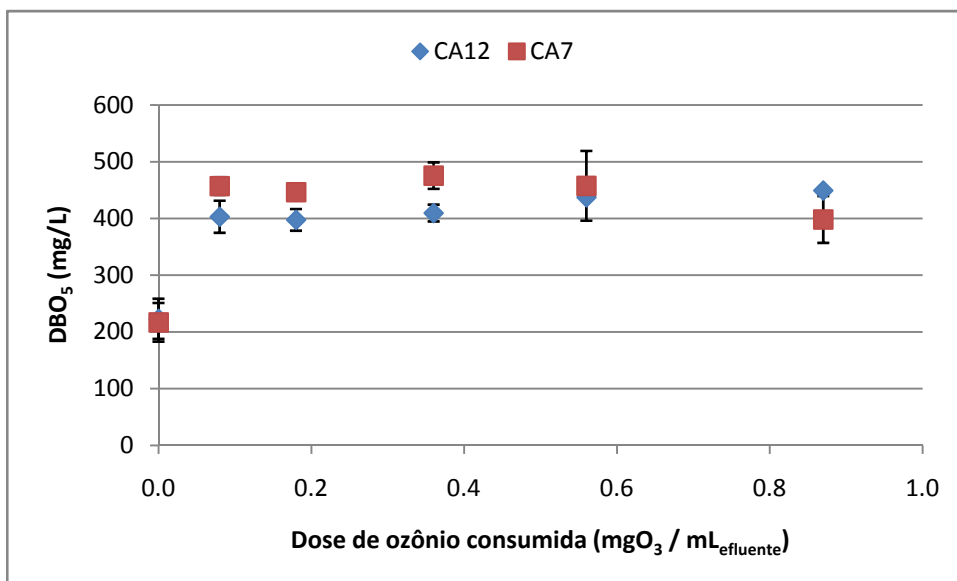


Figura 58 - Variação da DBO<sub>5</sub> em função da dose de ozônio consumida para os efluentes CA12 e CA7.

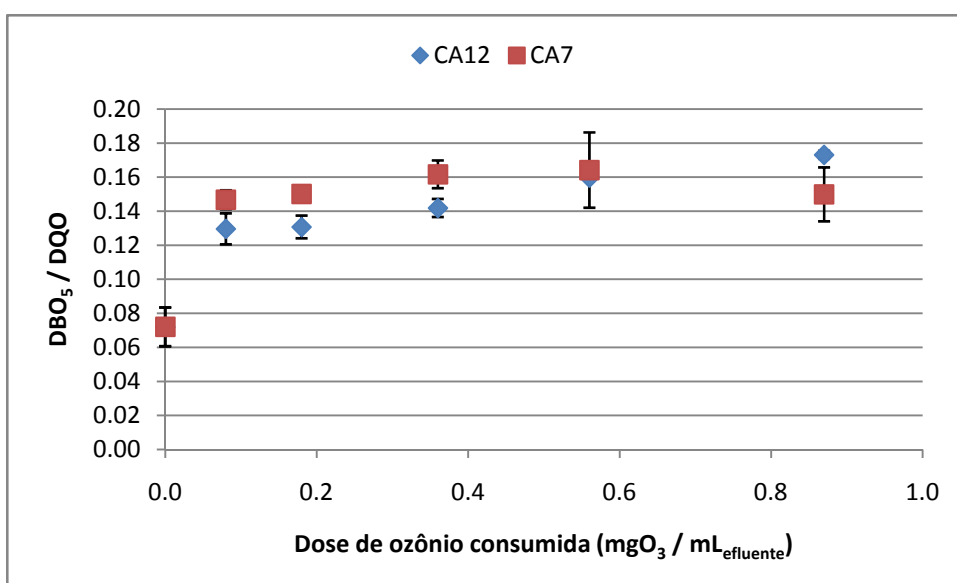


Figura 59 - Variação da razão DBO<sub>5</sub>/DQO em função da dose de ozônio consumida para os efluentes CA12 e CA7.

#### 5.4. Modificações da massa molar dos compostos orgânicos

Os efluentes brutos bem como as amostras tratadas com ozônio foram submetidas a um estudo para verificação das modificações da massa molar dos compostos orgânicos presentes no meio líquido. Esse estudo se deu pelo uso da

técnica de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) e serviu para confirmar a eficiência do processo de ozonização na redução ou conversão de compostos de elevada massa molar e de difícil biodegradação a compostos de menor massa molar e de mais fácil degradação por via biológica.

Inicialmente, os cromatogramas dos efluentes brutos foram obtidos (Figura 60). Nessa figura, percebe-se que a maior absorbância é obtida para os efluentes CA7 e CA12. A seguir, têm-se os efluentes HA7 e HA12, também de extração alcalina, e finalmente, com menor absorbância, o efluente originado pelo tratamento primário, HP7.

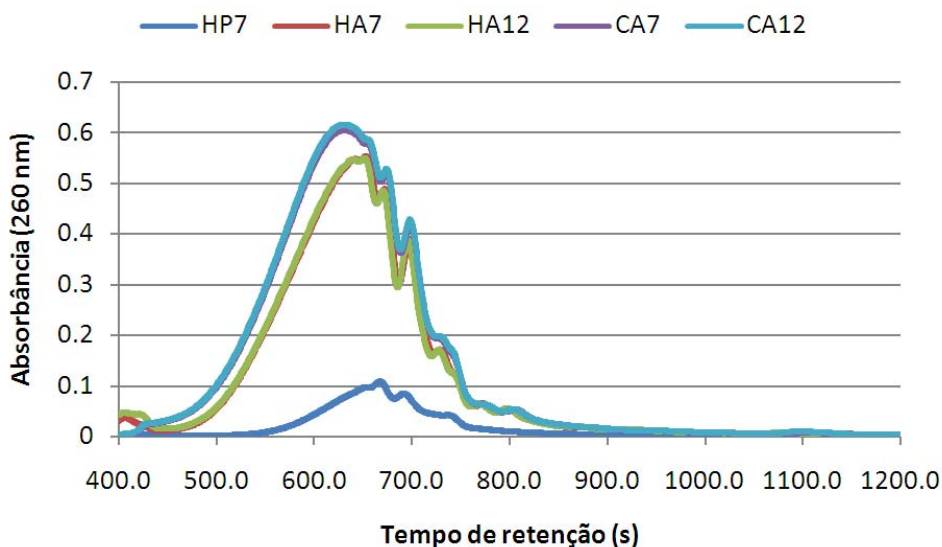


Figura 60 – Cromatogramas obtidos a partir da análise de HPSEC dos diferentes efluentes estudados.

O gráfico anterior fornece uma idéia apenas qualitativa sobre a distribuição da massa molar dos compostos. Porém, para um maior entendimento acerca do fenômeno, se faz necessária a quantificação dessas distribuições. Para isso,

inicialmente, procedeu-se à análise de quatro compostos com massa molecular previamente conhecida.

#### 5.4.1. Equação que relaciona o tempo de eluição com a massa molar

A análise de cromatografia por exclusão de tamanho para os compostos com massa molecular conhecido pode ser observada na Figura 61. Os quatro compostos utilizados, conforme apresentado no capítulo 3, foram: PSS2K (2 kDa), PSS4K (4 kDa), PSS7K (7 kDa) e Acetona (52 Da). O tempo de retenção obtido para esses compostos foram: 630 segundos para PSSK2, 546 segundos para PSS4K, 516 segundos para PSS7K e 894 segundos para Acetona.

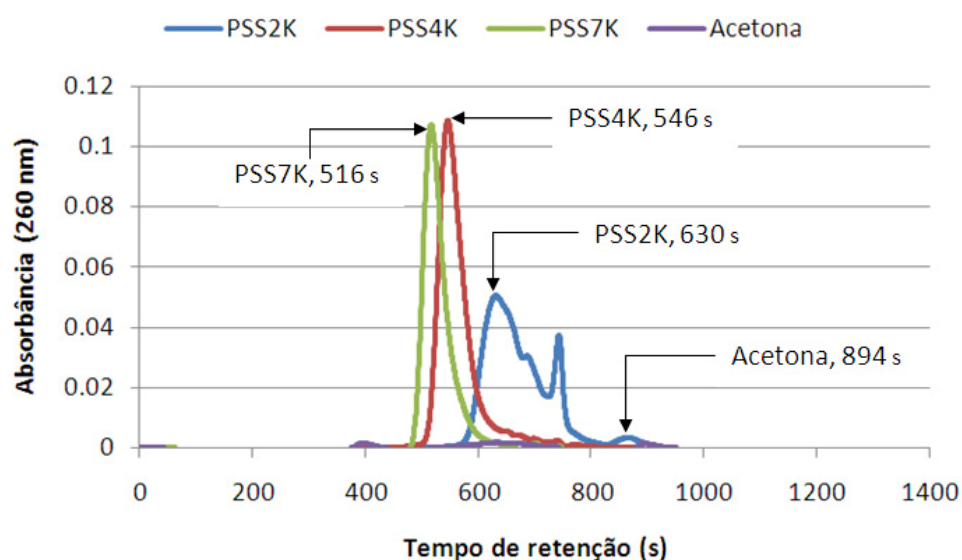


Figura 61 – Tempo de retenção obtido para cada um dos compostos padrões utilizados.

De posse desses valores, realizou-se uma regressão (Figura 62) relacionando a massa molar ( $y$ , Da) com o tempo de retenção ( $x$ , segundos), e obteve-se a equação 36.

$$y = 4 \cdot 10^6 e^{-0,01 \cdot x}, \text{ com } R^2 = 0,99 \quad (36)$$

Essa relação foi utilizada para estimativa da massa molar dos cromatogramas obtidos.

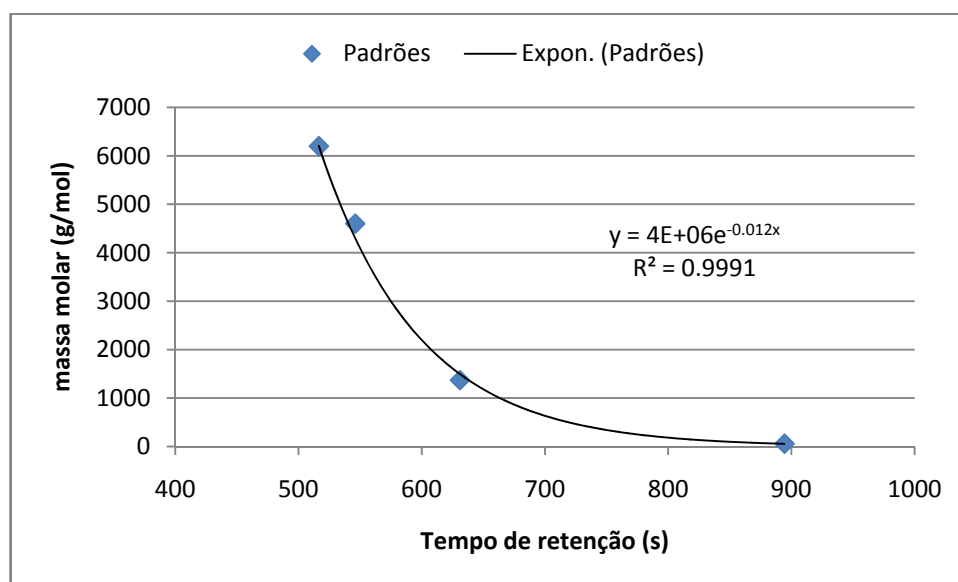


Figura 62 – Relação entre o tempo de retenção e a massa molar: regressão exponencial.

#### 5.4.2. Determinação das faixas de massa molar

Como já mencionado no capítulo de Material e Métodos, o cromatograma típico obtido a partir da análise de cromatografia por exclusão de tamanho consiste em um agregado de picos sem uma resolução muito clara. Desta forma, há a necessidade de uma divisão dos cromatogramas obtidos em diferentes faixas de massa molar. Essa divisão foi realizada com o auxílio do software PeakFit.

Cada um dos efluentes estudados foi dividido em quatro diferentes faixas de massa molar. O efluente HP7 foi dividido nas seguintes faixas, conforme Figura 63: F1 (> 2 kDa), F2 (1 kDa – 2 kDa), F3 (0,5 kDa – 1 kDa) e F4 (< 0,5 kDa).

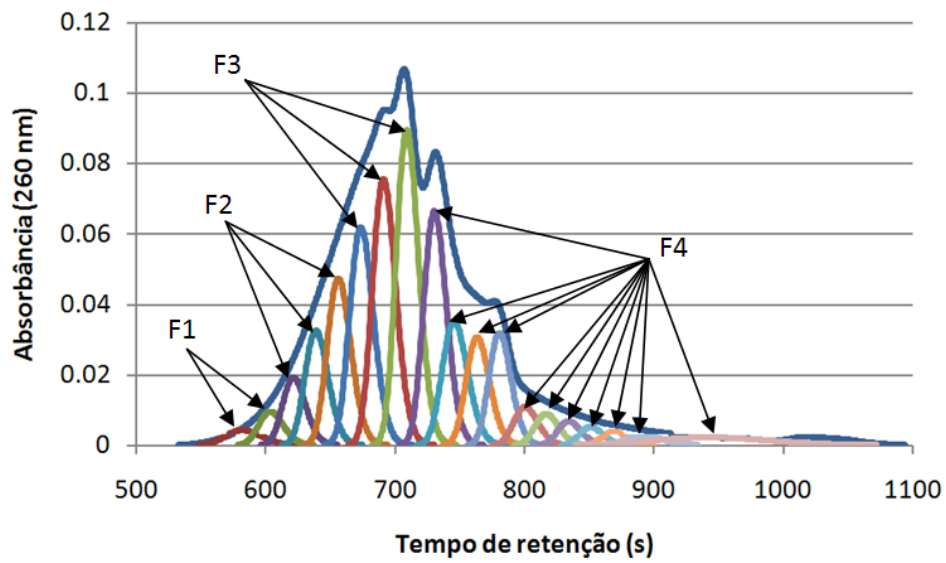


Figura 63 – Diferentes faixas de massa molar adotadas para o efluente HP7.

Para os efluentes HA7 e HA12, as faixas de massa molar utilizadas para fins de cálculo foram: F1 (> 5 kDa), F2 (2,5 kDa – 5 kDa), F3 (1 kDa – 2,5 kDa) e F4 (< 1 kDa), conforme Figuras 64 e 65.

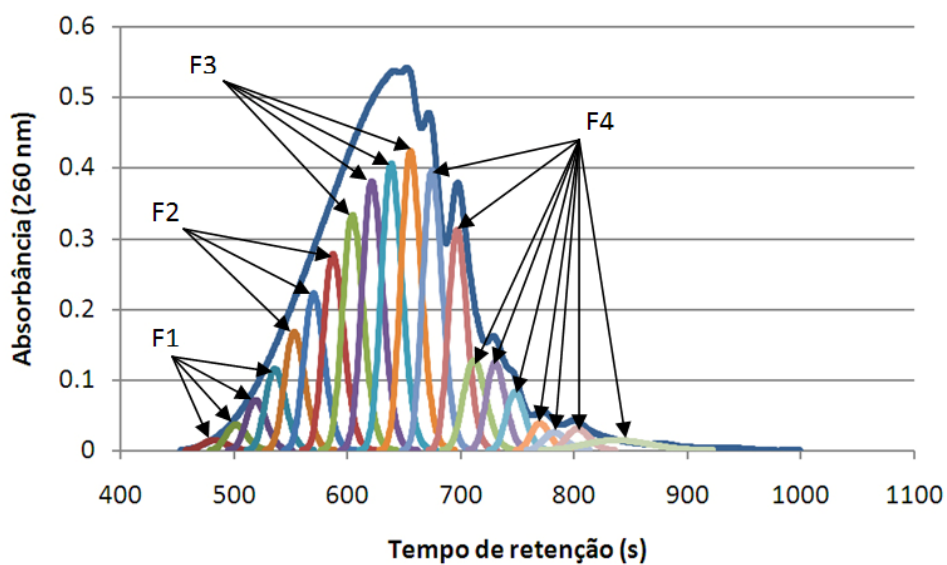


Figura 64 - Diferentes faixas de massa molar adotadas para o efluente HA7.



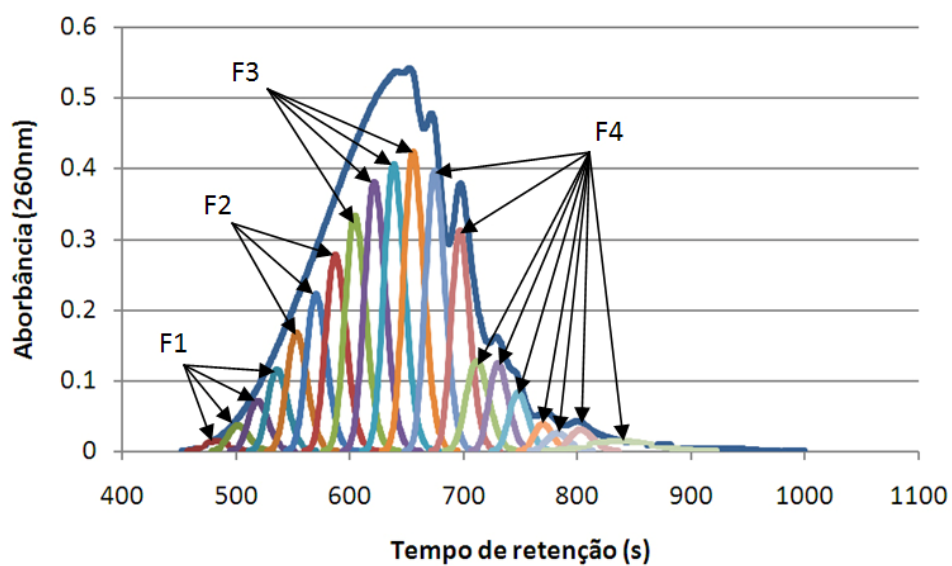


Figura 65 - Diferentes faixas de massa molar adotadas para o efluente HA12.

As faixas de massa molar adotadas para os efluentes CA7 e CA12, segundo as Figuras 66 e 67, foram as seguintes: F1 ( $> 10$  kDa), F2 (5 kDa – 10 kDa), F3 (1 kDa – 5 kDa) e F4 ( $< 1$  kDa).

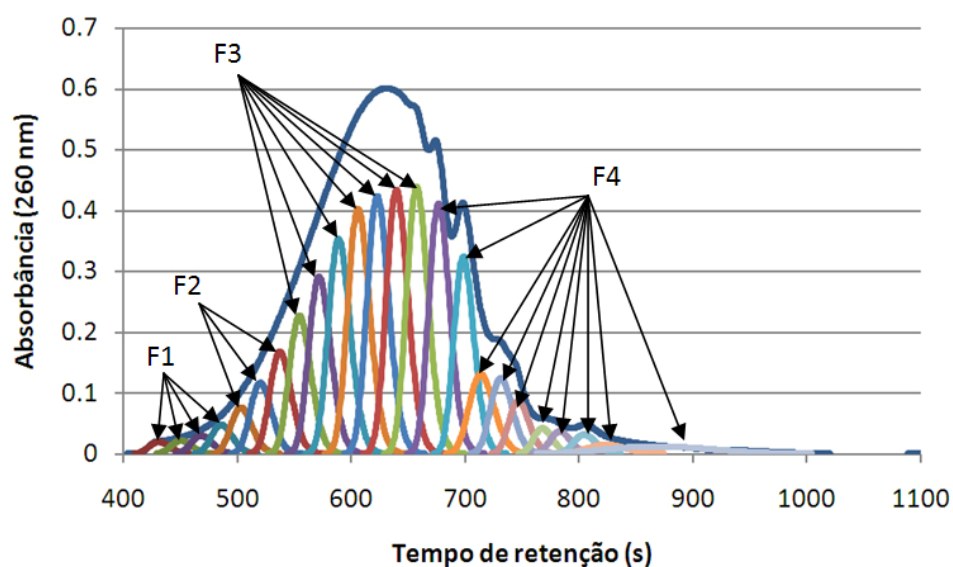


Figura 66 - Diferentes faixas de massa molar adotadas para o efluente CA7.

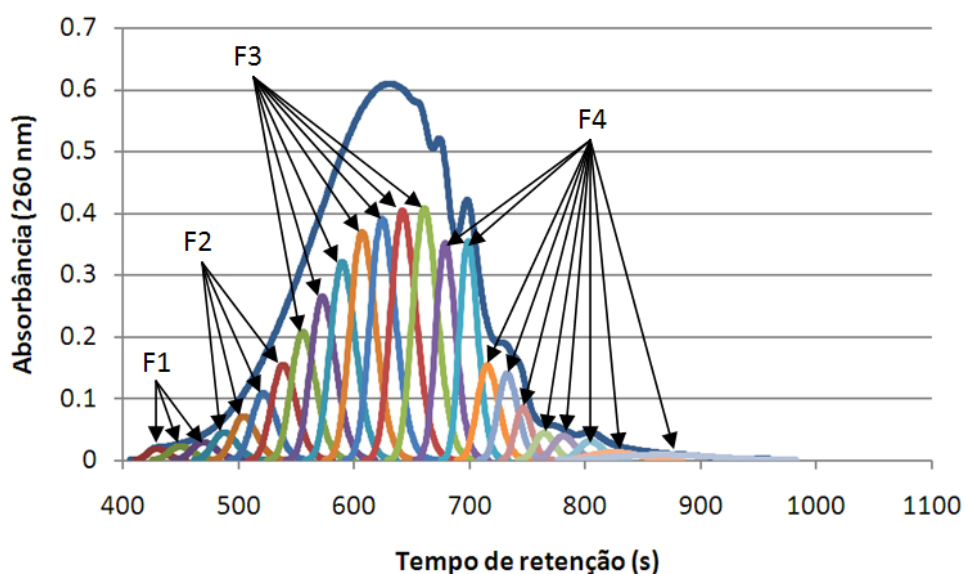


Figura 67 - Diferentes faixas de massa molar adotadas para o efluente CA12.

Essa metodologia foi aplicada tanto aos efluentes brutos como também para cada cromatograma correspondente a cada amostra oxidada sob diferentes doses de ozônio consumidas.

#### 5.4.3. Distribuição da massa molar

O uso do ozônio para a oxidação da matéria orgânica presente nos efluentes da indústria de papel e celulose tem sido estudado por diversos pesquisadores devido, principalmente, à sua capacidade de remoção de compostos causadores de cor. Esses compostos possuem, de forma geral, elevada massa molecular e são de difícil biodegradação. O tratamento biológico geralmente adotado no tratamento desses efluentes não é eficiente na remoção de cor, produzindo, muitas vezes, um efluente com uma coloração superior à original.

A remoção de cor com uso do ozônio vem seguida pelo aumento da biodegradabilidade do efluente. Isso significa que os compostos de elevada massa molecular são convertidos a compostos de menor peso mais propensos à biodegradação. Na Figura 68 pode-se observar a variação dos cromatogramas obtidos na análise de cromatografia por exclusão de tamanho em função da dose de ozônio consumida para o efluente HP7. Percebe-se que, ao se aumentar a dose de ozônio, geram-se cromatogramas com áreas consecutivamente menores.

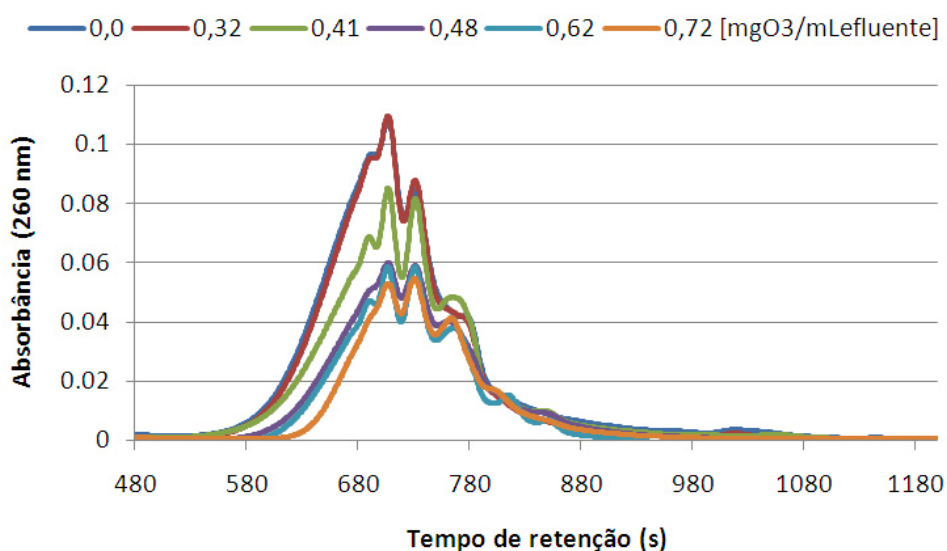


Figura 68 – Distribuição da massa molar em função da dose de ozônio consumida para o efluente HP7. Dose de ozônio em  $\text{mgO}_3/\text{mL}_{\text{efluente}}$ .

Nota-se, também, que o ozônio foi capaz de reduzir todas as faixas de massa molecular indistintamente. Esse mesmo comportamento foi observado por Wang *et al.* (2006) ao analisarem as modificações da massa molecular de lixiviados após a aplicação de ozônio e peróxido de hidrogênio. Porém, observa-se uma maior redução para as frações de elevada massa molecular representadas do lado esquerdo do gráfico, com tempo de retenção menor do que 11 minutos.

Para se quantificar a contribuição de cada fração de massa molecular em função da dose de ozônio consumida, a distribuição das áreas das faixas estudadas foi calculada para o efluente HP7. Os resultados mostram uma redução progressiva na porcentagem das frações de elevada massa molecular (>2 kDa e entre 1 e 2 kDa) com o aumento da dose consumida de ozônio. Por outro lado, a contribuição da fração de baixa massa molecular (< 0,5 kDa) aumenta com o aumento da dose consumida de ozônio (Figura 69).

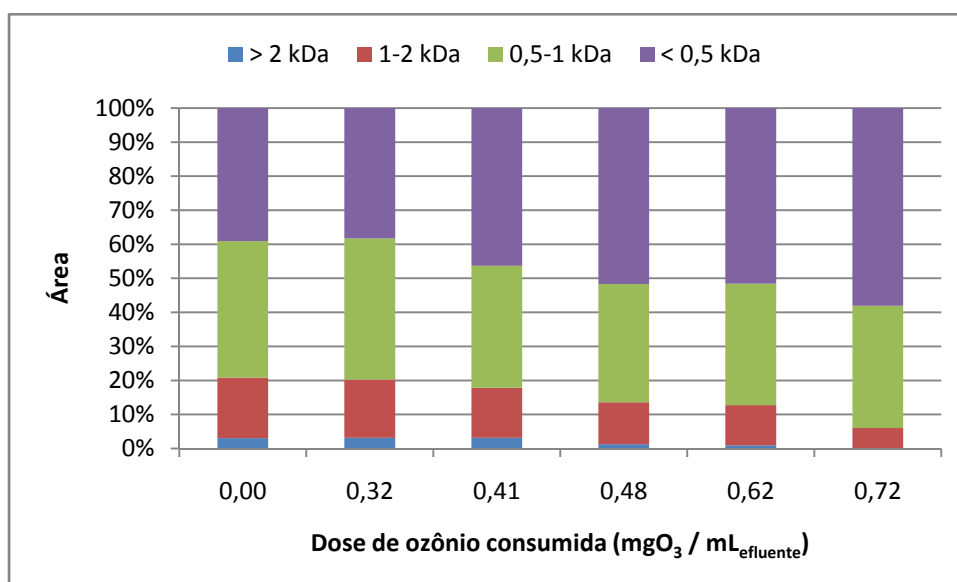


Figura 69 - Distribuição das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente HP7.

Pela Tabela 15, observa-se que a contribuição da fração com massa molecular superior a 2 kDa é progressivamente reduzida e chega a desaparecer após a aplicação de 0,72 mg de ozônio por mL de efluente. Essa redução na contribuição também é observada para a faixa de massa molecular entre 1 e 2 kDa. A faixa de menor massa molecular (< 0,5k Da) aumenta sua contribuição, passando de aproximadamente 39 %

no efluente bruto para cerca de 58 % para o efluente tratado com 0,72 mg de ozônio por mL de efluente.

Tabela 15 – Distribuição em % das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente HP7.

Faixa de massa molar	Dose consumida de ozônio (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )					
	0,00	0,32	0,41	0,48	0,62	0,72
> 2 kDa	3,1	3,2	3,2	1,3	0,9	0,0
1 – 2 kDa	17,8	17,1	14,7	12,3	11,8	6,0
0,5 – 1 kDa	40,1	41,4	35,8	34,8	35,7	35,9
< 0,5 kDa	39,1	38,3	46,3	51,6	51,6	58,1

As modificações na massa molecular foram quantificadas comparando-se os resultados obtidos após a aplicação de ozônio com os resultados obtidos para o efluente não tratado. Na Figura 70 é apresentada a porcentagem de redução para as diferentes faixas de massa molecular investigadas em função da dose de ozônio consumida pelo efluente HP7. Os resultados mostram que, quanto maior a dose de ozônio consumida, maior a redução de orgânicos em cada faixa apresentada. A aplicação de 0,72 mgO<sub>3</sub>/mL de efluente oxidou completamente os compostos orgânicos com massa molecular maior do que 2 kDa e reduziu em cerca de 80 % os compostos com massa molecular entre 1 e 2 kDa. Percebe-se que, a partir da aplicação de 0,48 mg de ozônio por mL de efluente, a redução foi sempre maior para as faixas de massa molecular mais elevadas.

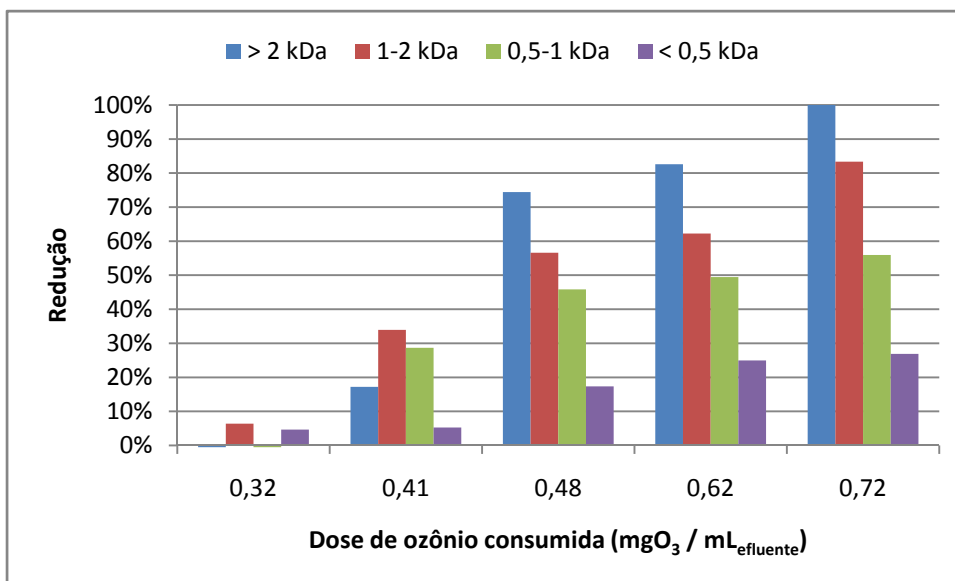


Figura 70 - Redução das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente HP7.

A variação dos cromatogramas obtidos na análise por exclusão de tamanho para o efluente de extração alcalina com pH inicial corrigido para 7 pode ser observada na Figura 71. Novamente, a área sob a curva do cromatograma diminui com o aumento da dose consumida de ozônio. Se tomarmos o topo do cromatograma como ponto central e traçarmos uma linha vertical, teremos, de forma aproximada, o lado esquerdo como representando as faixas de maior massa molecular e o lado direito as faixas de menor massa. Visualmente, percebe-se uma maior redução do lado esquerdo, indicando uma afinidade do ozônio com os compostos de maior massa molecular.

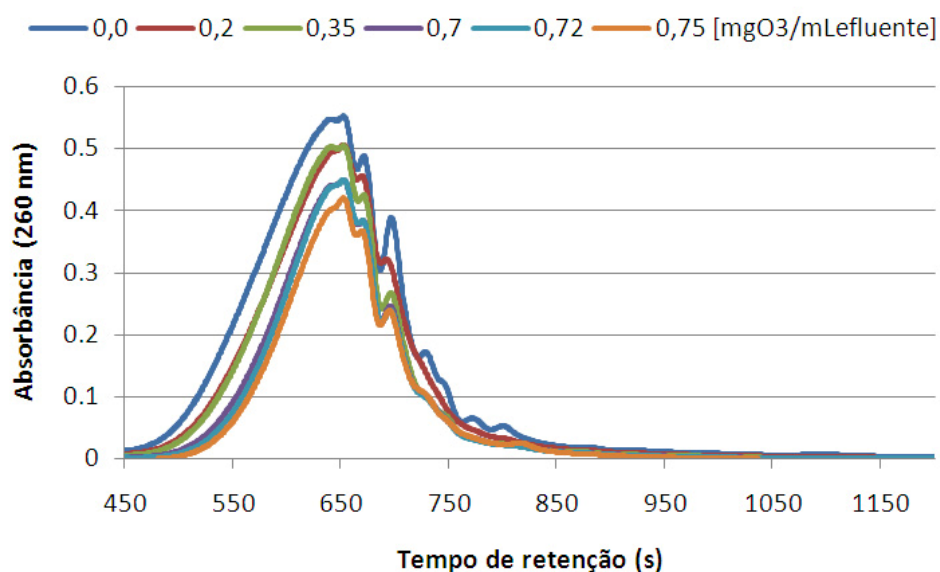


Figura 71 - Distribuição da massa molar em função da dose de ozônio consumida para o efluente HA7. Dose de ozônio em  $\text{mgO}_3/\text{mL}_{\text{efluente}}$ .

A área equivalente de cada uma das faixas investigadas para o efluente HA7 pode ser observada pela Figura 72 e pela Tabela 16. Com o aumento da dose de ozônio, a contribuição das faixas de massa molecular mais elevadas decresce. A contribuição da faixa com massa superior a 5 kDa foi reduzida de 6,6 % para 1,5 % após a aplicação de 0,78 mg de ozônio por mL de efluente.

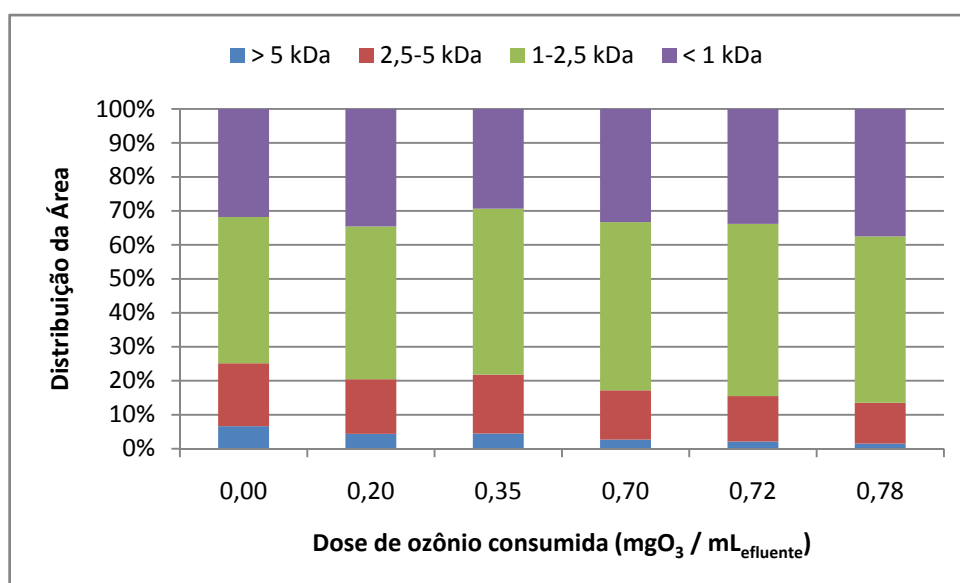


Figura 72 - Distribuição das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente HA7.

As doses de ozônio aplicadas a esse efluente não foram suficientes para reduzir completamente a faixa de maior massa molecular, como o observado no caso anterior. As faixas de menor massa molecular aumentaram ligeiramente sua contribuição. A faixa com compostos menores do que 1 kDa aumentou de 31 % para aproximadamente 38 %.

Tabela 16 - Distribuição em % das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente HA7.

Faixa de massa molar	Dose consumida de ozônio (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )					
	0,00	0,20	0,35	0,70	0,72	0,78
> 5 kDa	6,6	4,4	4,5	2,7	2,1	1,5
2,5-5 kDa	18,5	16,1	17,3	14,5	13,4	12,0
1-2,5 kDa	43,0	45,0	48,8	49,5	50,7	49,0
< 1 kDa	31,8	34,6	29,4	33,3	33,8	37,5

A redução nas diferentes faixas de massa molecular foi mais pronunciada para a faixa de maior massa, independentemente da dose aplicada, como pode ser observado na Figura 73. A redução máxima alcançada foi de 85 % com o uso de 0,78 mg de ozônio por mL de efluente. A remoção da faixa entre 2,5 e 5 kDa também cresce com o aumento da dose de ozônio aplicada. A faixa de massa molecular menor do que 1 kDa é reduzida com o uso do oxidante, porém essa redução se mostra estável após a aplicação de 0,35 mg de ozônio por mL de efluente.



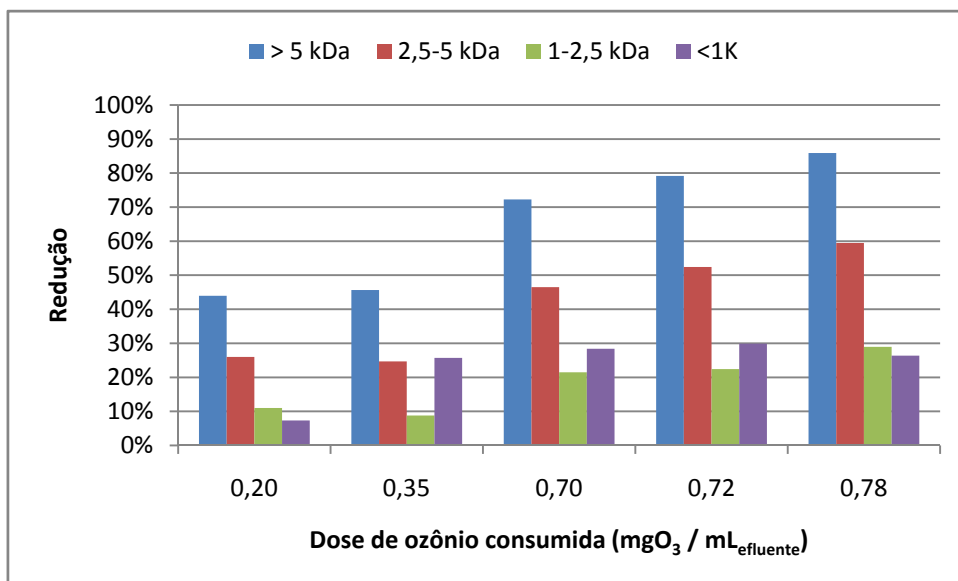


Figura 73 - Redução das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente HA7.

O estudo das modificações da massa molecular para o efluente de extração alcalina da indústria Howe Sound com pH inicial igual a 12 pode ser observada pela Figura 74. De forma semelhante ao observado para a amostra com pH inicial 7, a área sob a curva do cromatograma é reduzida com o aumento da dose de ozônio.

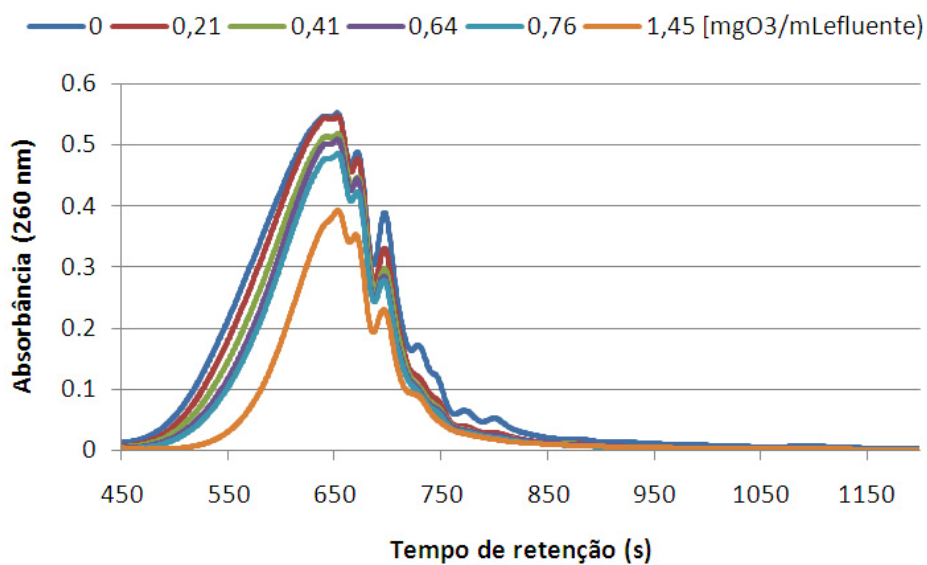


Figura 74 - Distribuição da massa molar em função da dose de ozônio consumida para o efluente HA12. Dose de ozônio em mgO<sub>3</sub>/mL<sub>effluente</sub>.

Pela Figura 75 e pela Tabela 17, pode-se verificar a distribuição da área das diferentes faixas de massa molecular em função da dose de ozônio consumida. Novamente, a faixa de maior massa molecular diminui sua contribuição e chega a ser completamente removida após a aplicação de 1,45 mg de ozônio por mL de efluente. Porém, essa redução completa só foi possível após a aplicação dessa elevada dosagem de ozônio, praticamente o dobro da dose mais elevada utilizada na amostra com pH inicial igual a 7. A faixa de massa molecular compreendida entre 2,5 e 5 kDa também apresentou uma redução gradual na sua contribuição à medida em que a dose de ozônio foi elevada. A faixa de menor massa molecular mostrou-se bastante estável ao longo da aplicação de ozônio e sua contribuição ficou em torno dos 30 %, exceto após a aplicação de 1,45 mg de ozônio por mL de efluente, onde sua contribuição aumentou para cerca de 39 %, provavelmente em função da redução das faixas de maior massa molecular.

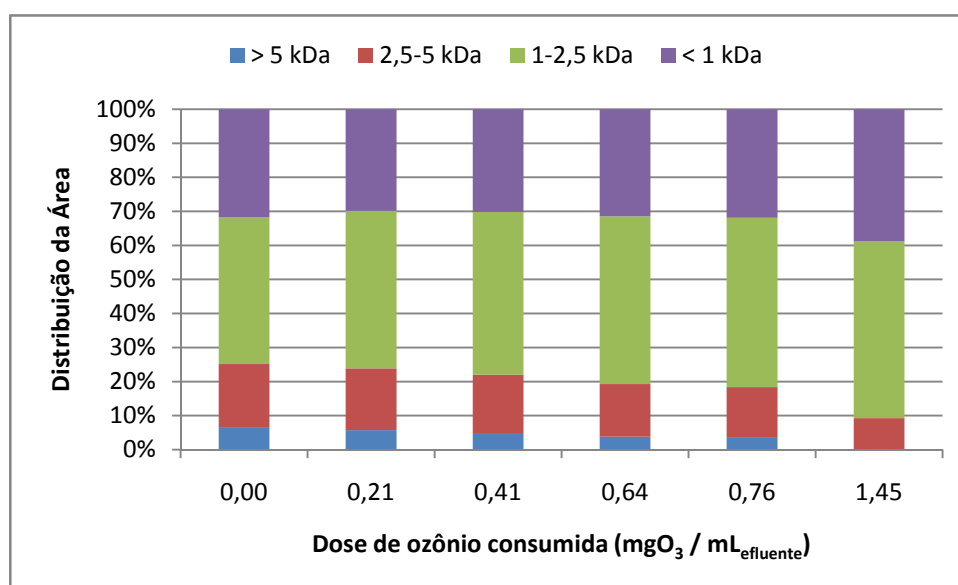


Figura 75 - Distribuição das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente HA12.

Tabela 17 - Distribuição em % das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente HA12.

Faixa de massa molar	Dose consumida de ozônio (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )					
	0,00	0,21	0,41	0,64	0,76	1,45
> 5 kDa	6,6	5,7	4,9	3,8	3,5	0,0
2,5-5 kDa	18,5	18,2	17,1	15,4	14,9	9,2
1-2,5 kDa	43,0	46,2	47,8	49,3	49,7	51,9
< 1 kDa	31,8	29,9	30,2	31,4	31,9	38,8

As faixas de maior massa molecular sofreram as maiores reduções após o processo de ozonização, como pode ser observado pela Figura 76, independentemente da dose aplicada. Essa redução aumentou com o aumento da dose consumida e chegou aos 100 % para a faixa com compostos com massa molecular superior a 5 kDa sob uma dose de 1,45 mg de ozônio por mL de efluente. A faixa entre 2,5 e 5 kDa foi gradativamente reduzida com a aplicação de ozônio, chegando a 72 % de redução sob a dose mais elevada.

A faixa intermediária – entre 1 e 2,5 kDa – não sofreu redução sob a dose de ozônio mais baixa. Com o aumento da dose, porém, essa faixa também sofre redução. A faixa de menor massa molecular sofreu uma pequena redução com o aumento da dose consumida de ozônio, ficando em torno dos 20 %, exceto sob a dose mais elevada onde constatou-se uma redução de aproximadamente 40 %.

Ao estudar o comportamento de um efluente de extração alcalina quando submetido à aplicação de ozônio, Bijan & Mohseni (2004) observaram que, ao realizar uma separação física por membranas do efluente para as diferentes frações de massa

molecular, a faixa inferior a 1 kDa aumentou sua concentração com o aumento da dose consumida de ozônio.

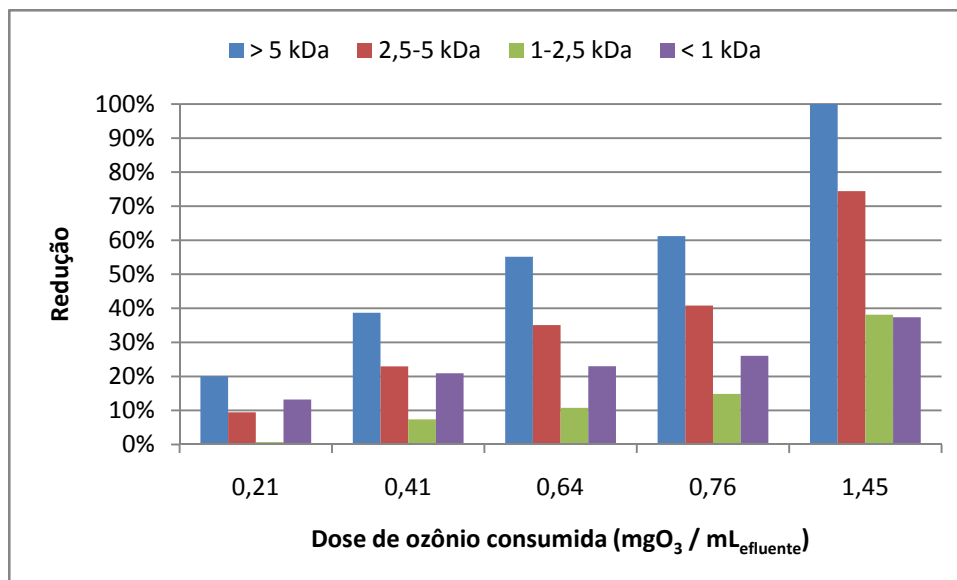


Figura 76 - Redução das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente HA12.

Comparando-se o comportamento do estudo da massa molecular em função do pH inicial do efluente, observou-se que, sob doses de ozônio semelhantes, a contribuição das faixas de maior massa foi superior na amostra com pH inicial 12. Sob uma dose consumida de ozônio de 0,20 mg por mL de efluente, por exemplo, a contribuição da faixa mais elevada – 5 kDa – foi de 5,7 % sob pH 12 e de 4,4 % sob pH inicial igual a 7. De forma inversa, a contribuição da faixa de menor massa molecular mostrou-se superior no efluente com pH inicial 7. Após a aplicação de 0,20 mg de ozônio por mL de efluente, a contribuição da faixa correspondente aos compostos com massa molecular inferior a 1 kDa, foi de aproximadamente 35 % sob pH inicial 7 e de 30 % sob pH 12.

Observou-se também uma completa eliminação da faixa de maior massa molecular sob pH inicial igual a 12, fato não observado no efluente com pH inicial 7. Porém, a dose aplicada para a eliminação dessa faixa sob pH 12 não foi alcançada na amostra com pH inicial 7. Dessa forma, não há como se fazer um estudo comparativo considerando-se essa dose elevada.

Em termos de porcentagem de redução das diferentes faixas de massa molecular em termos comparativos em função do pH inicial, sob doses de ozônio semelhantes, o efluente tratado sob pH inicial 7 apresentou maiores reduções, principalmente nas faixas de maior massa molecular. Comparando-se, por exemplo, os resultados obtidos com a aplicação de 0,20 mg de ozônio por mL de efluente, nota-se que, sob pH inicial 7, a faixa superior a 5 kDa reduz-se em cerca de 42 % enquanto que, na amostra com pH inicial 12, essa redução não passa dos 20 %.

Com a aplicação de uma dose superior, em torno de 0,72 mg de ozônio por mL de efluente, a redução dessa faixa de maior massa chega aos 80 % sob pH inicial 7 e a 61 % sob pH inicial igual a 12.

De forma semelhante ao observado para a remoção de cor e aumento da biodegradabilidade, o efluente oxidado sob pH igual 7 parece apresentar resultados mais satisfatórios quando comparado ao efluente com pH 12. Presume-se que o ozônio molecular disponível sob pH neutro encontra nos compostos de elevada massa molecular uma grande afinidade fazendo com que esses sejam reduzidos e/ou transformados em compostos de menor massa molecular, reduzindo a coloração do efluente e aumentando a sua biodegradabilidade. Essa hipótese fica mais forte com os

resultados comparativos do estudo das modificações da massa molecular, onde o efluente oxidado sob pH 7 apresentou maiores reduções das faixas mais elevadas.

Conforme já comentado anteriormente, com a elevação do pH, a reação de iniciação entre o ozônio e o íon hidróxido pode reduzir a concentração de ozônio disponível para a oxidação seletiva e direta de compostos de elevada massa molecular e causadores de cor. Isso pode resultar numa diminuição da eficiência com respeito à remoção de cor e eliminação de compostos de elevada massa. Por outro lado, a formação de mais radicais hidroxila com o aumento do pH pode trazer benefícios, uma vez que esses radicais apresentam um potencial redox bastante elevado e reagem com uma série de compostos com velocidades de reação na ordem de  $10^6$ - $10^9$   $M^{-1}s^{-1}$  (Pedit *et al.*, 1997). Desta forma, a cinética das reações globais pode ser afetada de forma significativa. A complexa natureza do processo fará com que diferentes forças apareçam, cada qual com um papel importante a ser desempenhado durante a aplicação do oxidante.

Conforme pode ser observado na Figura 77, a oxidação com o ozônio diminui a hidrofobicidade da amostra. O efluente bruto apresenta cerca de 74 % de hidrofocidade contra 45 % após a aplicação de aproximadamente 0,70  $mgO_3/mL$  de efluente. Compostos menos hidrofóbicos apresentam menores massas molares e maior biodisponibilidade.

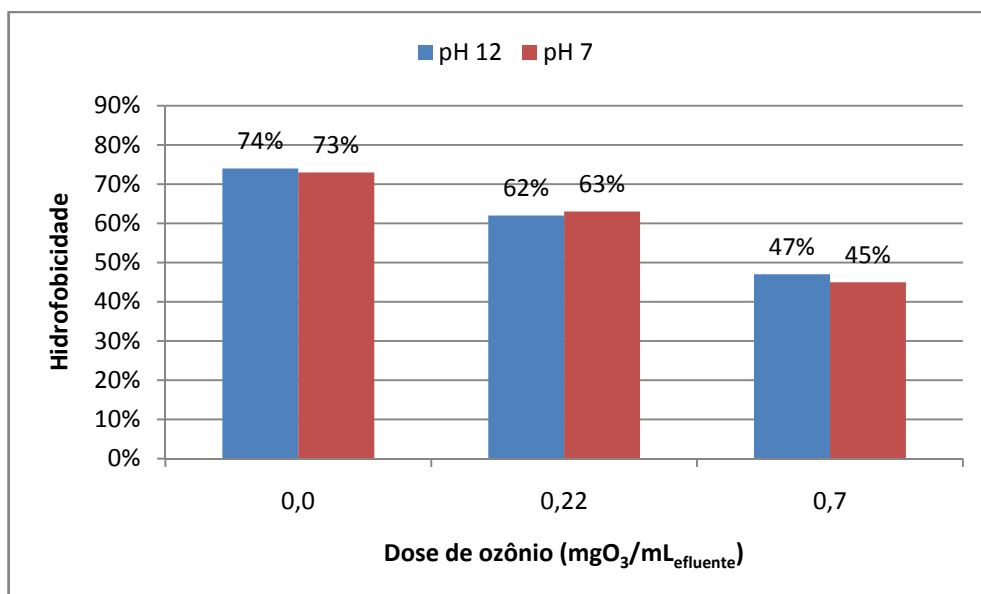


Figura 77 – Variação da hidrofocidade do efluente HA.

O comportamento do efluente de extração alcalina da indústria Catalyst Paper também foi investigado por cromatografia de exclusão de tamanho. Na Figura 78, observa-se os diferentes cromatogramas obtidos em função da dose consumida de ozônio. Visualmente, o impacto da oxidação com o ozônio é mais significativo no lado esquerdo (tempo de retenção inferior a 10 minutos), que representa as faixas de maior massa molar.

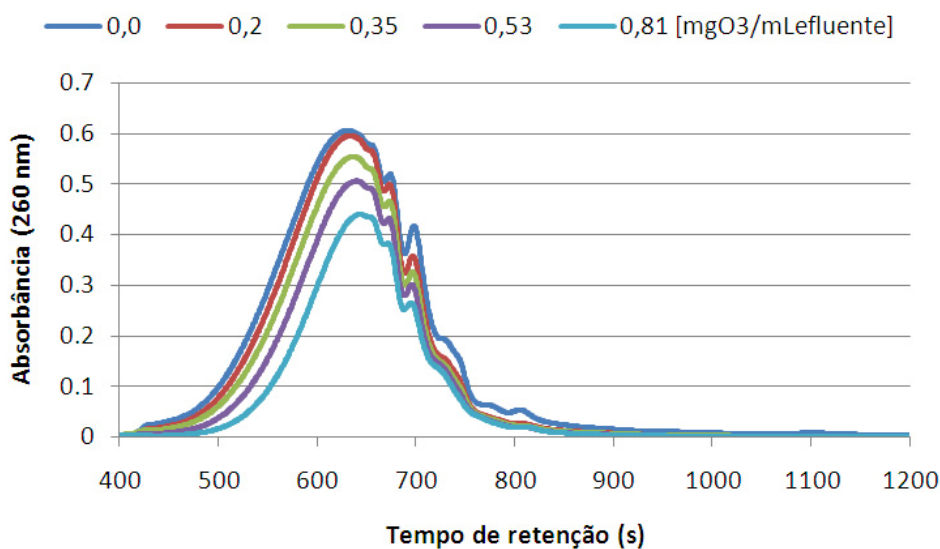


Figura 78 - Distribuição da massa molar em função da dose de ozônio consumida para o efluente CA7. Dose de ozônio em  $\text{mgO}_3/\text{mL}_{\text{efluente}}$ .

A distribuição das diferentes faixas investigadas para o efluente com CA7 pode ser observada pela Figura 79 e pela Tabela 18. De forma distinta do observado para os efluentes da indústria Howe Sound (HA7 e HA12), o efluente da indústria Catalyst apresentou compostos com massa molecular superiores ao daquela indústria. Dessa forma, as faixas com que os cromatogramas foram divididos foram também distintas.

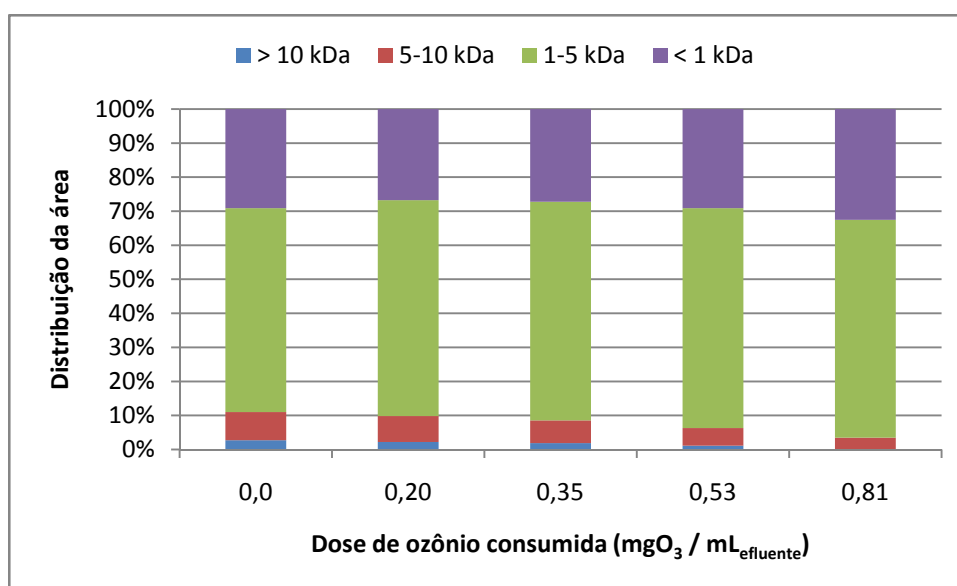


Figura 79 - Distribuição das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente CA7.



Pela Tabela 18 observa-se uma redução gradual na contribuição da faixa com massa molecular superior a 10 kDa com o aumento da dose de ozônio. No efluente bruto, essa contribuição era de 2,7 % e deixa de existir após a aplicação de 0,81 mg de ozônio por mL de efluente. Observa-se também uma redução para a faixa compreendida entre 5 e 10 kDa com o aumento da dose consumida de ozônio.

A faixa intermediária entre 1 e 5 kDa apresentou um aumento na sua contribuição com a elevação do dose de ozônio, passando de cerca de 60 % no efluente bruto chegando a 64 % após a aplicação da dose mais elevada de ozônio. A faixa de menor massa molecular apresentou um comportamento variável, com uma redução na sua contribuição sob baixas dosagens e posterior elevação com o aumento da dose.

Tabela 18 - Distribuição em % das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente CA7.

Faixa de massa molar	Dose consumida de ozônio (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )				
	0,0	0,20	0,35	0,53	0,81
> 10 kDa	2,7	2,2	1,9	1,1	0,0
5-10 kDa	8,3	7,6	6,7	5,2	3,5
1-5 kDa	59,9	63,4	64,2	64,6	64,0
< 1 kDa	29,1	26,8	27,2	29,1	32,5

A porcentagem de redução das diversas faixas de massa molecular para o efluente CA7 pode ser observada na Figura 80. As duas faixas de maior massa molecular (> 5 kDa e 5-10 kDa) apresentaram as maiores reduções independentemente da dose de ozônio aplicada. A faixa de maior massa foi

completamente eliminada com a aplicação de 0,81 mg de ozônio por mL de efluente. A faixa intermediária (1-5 kDa) também apresentou uma crescente redução porém inferior à apresentada pela faixa < 1 kDa.

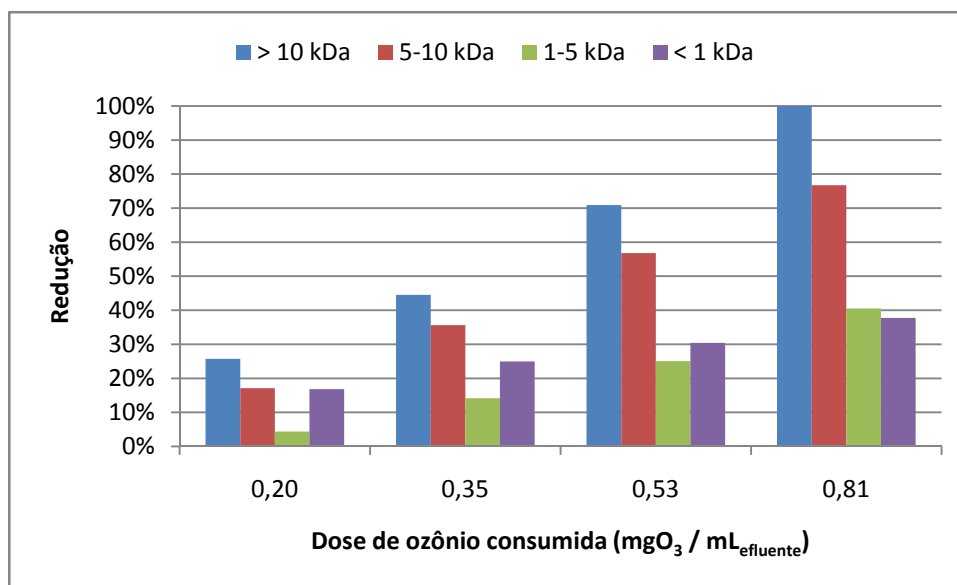


Figura 80 - Redução das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente CA7.

O estudo para o efluente CA12, de forma semelhante ao encontrado para o efluente CA7, indicou redução em todas as faixas de massa molecular, com uma redução mais significativa para as faixas mais elevadas. Na Figura 81, observa-se a variação dos cromatogramas obtidos sob as diferentes doses de ozônio consumidas. Percebe-se uma redução da área dos cromatogramas com o aumento da dose, para qualquer tempo de retenção.

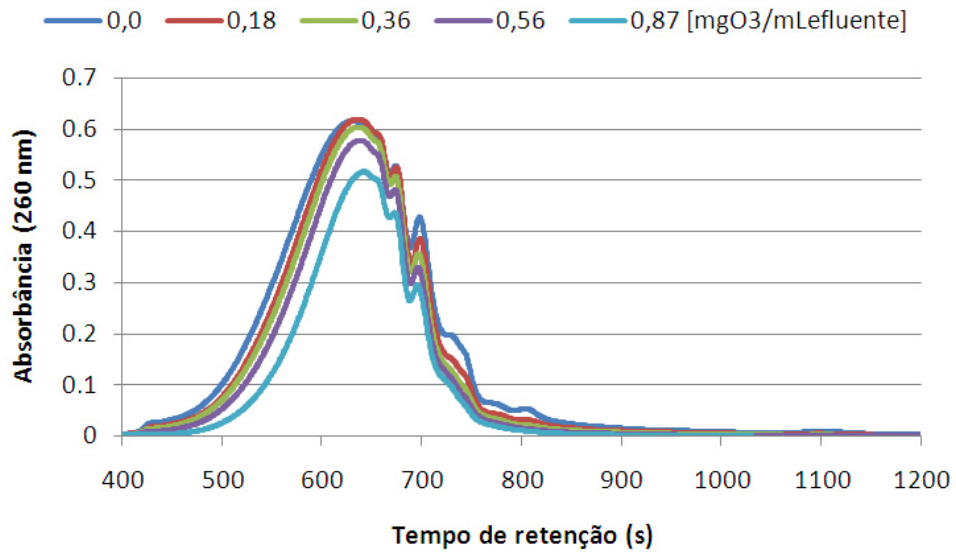


Figura 81 - Distribuição da massa molar em função da dose de ozônio consumida para o efluente CA12. Dose de ozônio em  $\text{mgO}_3/\text{mL}_{\text{efluente}}$ .

A distribuição da área das diferentes faixas de massa molecular pode ser observada na Figura 82 e na Tabela 19. A faixa de maior massa molecular foi completamente eliminada após a aplicação de 0,87 mg de ozônio por mL de efluente. A faixa compreendida entre 5 e 10 kDa teve sua contribuição gradativamente reduzida com o aumento da dose aplicada.

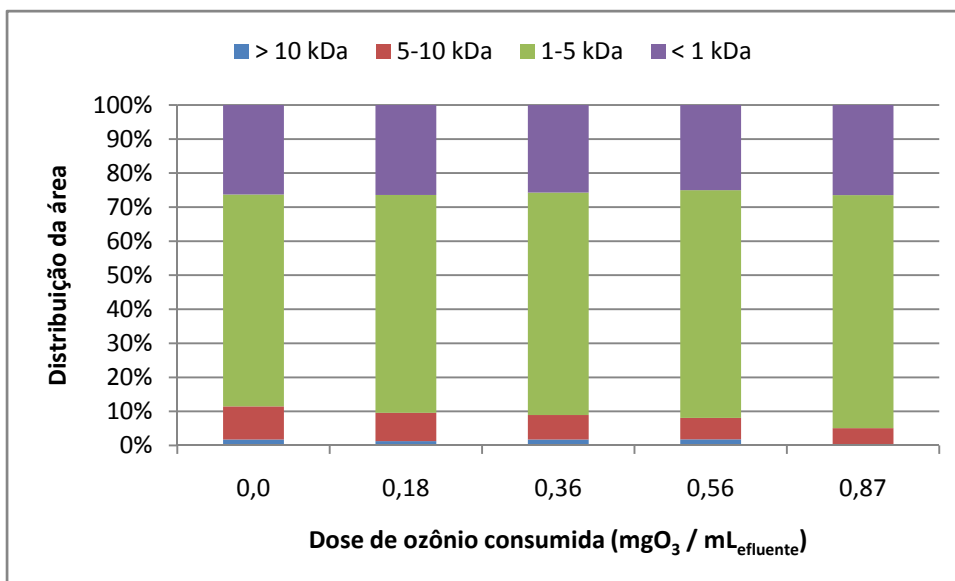


Figura 82 - Distribuição das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente CA12.

A contribuição da faixa de massa molecular intermediária – 1-5 kDa – aumentou com o aumento da dose de ozônio, passando de 62 % no efluente bruto para aproximadamente 69 % após a aplicação de 0,87 mg de ozônio por mL de efluente. A contribuição da faixa de menor massa molecular permaneceu estável durante a aplicação de ozônio, em torno dos 26 %.

Tabela 19 - Distribuição em % das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente CA12.

Faixa de massa molar	Dose de ozônio consumida (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>effluente</sub> )				
	0,0	0,18	0,36	0,56	0,87
> 10 kDa	1,7	1,3	1,7	1,8	0,0
5-10 kDa	9,7	8,3	7,2	6,3	5,1
1-5 kDa	62,3	64,0	65,3	66,9	68,5
< 1 kDa	26,3	26,4	25,7	25,0	26,4

A redução das diferentes faixas para o efluente CA12 pode ser observada na Figura 83. Aqui, diferentemente do observado para o efluente CA7, a faixa de maior massa molecular (> 10 kDa) somente apresenta a maior redução nas doses 0,18 e 0,87 mg de ozônio por mL de efluente, contrariando a regra observada até o momento que indicava uma maior redução quanto maior a faixa de massa molecular. A faixa entre 5 e 10 kDa é gradualmente reduzida com o aumento da dose de ozônio, bem como as faixas entre 1 e 5 kDa e a faixa de menor massa molecular.

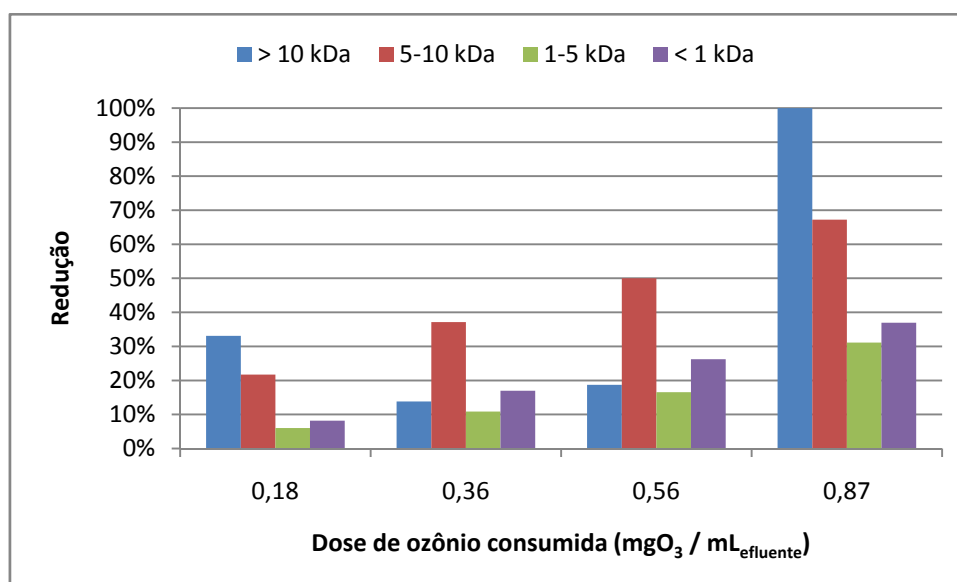


Figura 83 - Redução das diferentes faixas de massa molar em função da dose de ozônio consumida do efluente CA12.

Comparando-se os efluentes oxidados sob diferentes valores de pH inicial, a aplicação de uma dose superior a 0,8 mg de ozônio por mL de efluente resultou em uma maior contribuição da faixa entre 5 e 10 kDa no efluente com pH inicial 12 em comparação com o efluente com pH 7. Sob pH 12, essa faixa representou cerca de 5,1 %, enquanto que, sob pH 7, a contribuição foi de 3,5 %. Por outro lado, a

contribuição da faixa de menor massa molecular foi superior sob pH 7, ficando em torno de 33 %, enquanto que, sob pH 12, sua contribuição ficou em 26 %.

Em relação à redução das faixas de massa molecular, observou-se que, sob pH 7, a faixa referente aos compostos de mais elevada massa molecular, > 10 kDa, foi reduzida de forma gradual com o aumento da dose de ozônio consumida. Para o efluente com pH inicial 12, observou-se um comportamento instável desta faixa.

O estudo da distribuição massa molar aplicado ao efluente de extração da indústria Catalyst Paper novamente confirma o comportamento distinto do ozônio quando aplicado sob diferentes valores de pH inicial. O papel do ozônio molecular disponível sob pH neutro parece ser de fundamental importância quando o objetivo é redução dos compostos de elevada massa molar.

De forma semelhante ao observado para o efluente de extração alcalina da indústria Howe Sound, observou-se uma redução na hidrofobicidade do efluente da indústria Catalyst Paper com a aplicação de ozônio. Esse fato pode ser observado na Figura 84, onde, inicialmente, o efluente bruto apresentou uma hidrofobicidade de 78 %. Esse valor decresceu com o aumento da dose de ozônio chegando a aproximadamente 67 % com o consumo de 0,82 mgO<sub>3</sub>/mL de efluente.

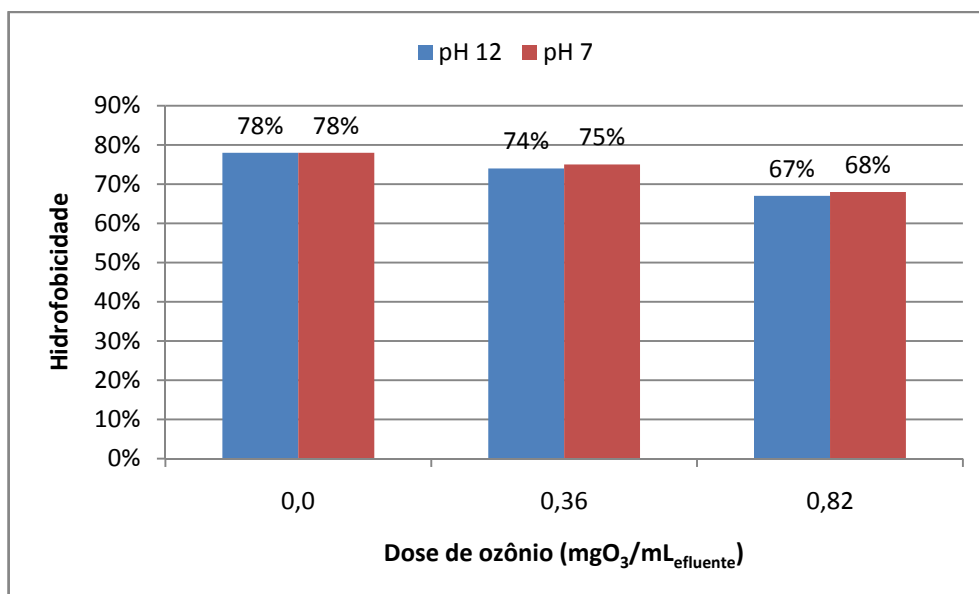


Figura 84 – Variação da hidrofobicidade do efluente CA.

### 5.5. Relação entre biodegradabilidade e modificações na massa molar

A aplicação de ozônio aos três efluentes distintos do branqueamento da polpa celulósica investigados nessa pesquisa revelaram um aumento na relação DBO<sub>5</sub>/DQO de todas as amostras. Porém, esse aumento não foi constante com a elevação da dose de ozônio. O valor máximo foi atingido após a aplicação de uma dosagem baixa (cerca de 0,2 mgO<sub>3</sub>/mL de efluente) e não se alterou de forma significativa com a aplicação de mais ozônio, contrariamente ao observado em relação à remoção de cor.

Pela análise dos gráficos da distribuição da massa molar, nota-se que a diminuição da contribuição dos compostos de elevada massa, seguida pelo aumento da contribuição dos compostos de baixa massa molecular, ocorre de forma gradual com o aumento da dose de ozônio consumida. Desta forma, seria razoável supor que, com a maior disponibilidade de compostos de baixa massa, a DBO<sub>5</sub> das amostras

também seguisse esse comportamento, ou seja, que aumentasse ao longo da aplicação de ozônio.

Entretanto, o que se observa é que o valor de DBO<sub>5</sub> atinge um máximo logo no início da aplicação de ozônio e não altera seu valor mesmo sob altas doses do oxidante. Essa constatação não se aplica ao comportamento da remoção de cor. Nas Figuras 85 e 86 têm-se a variação da remoção de cor plotada conjuntamente com a variação na contribuição das faixas de massa molecular para os efluentes HA7 e CA7, respectivamente.

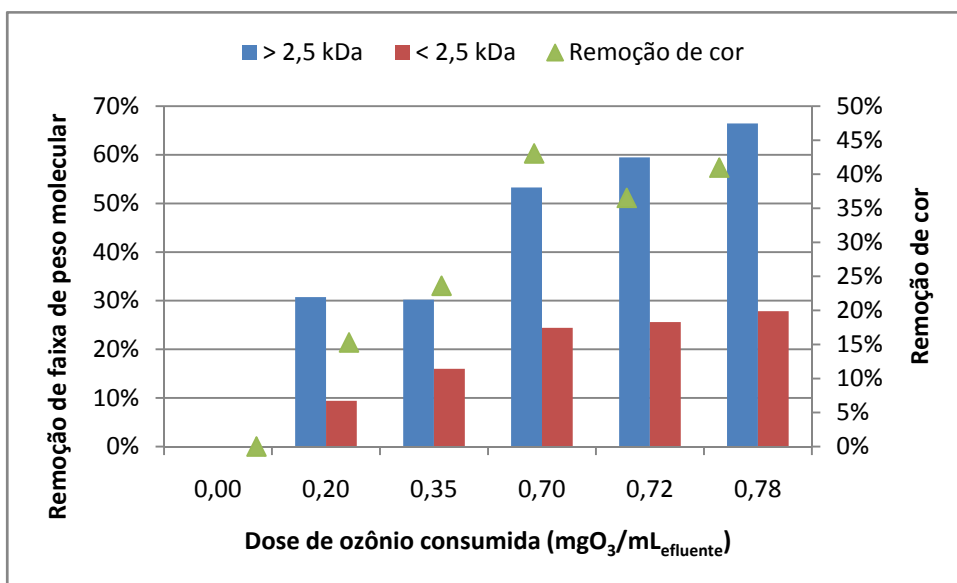


Figura 85 – Remoção de cor e variação das faixas de massa molar > 2,5 kDa e < 2,5 kDa em função da dose de ozônio consumida para o efluente HA7.



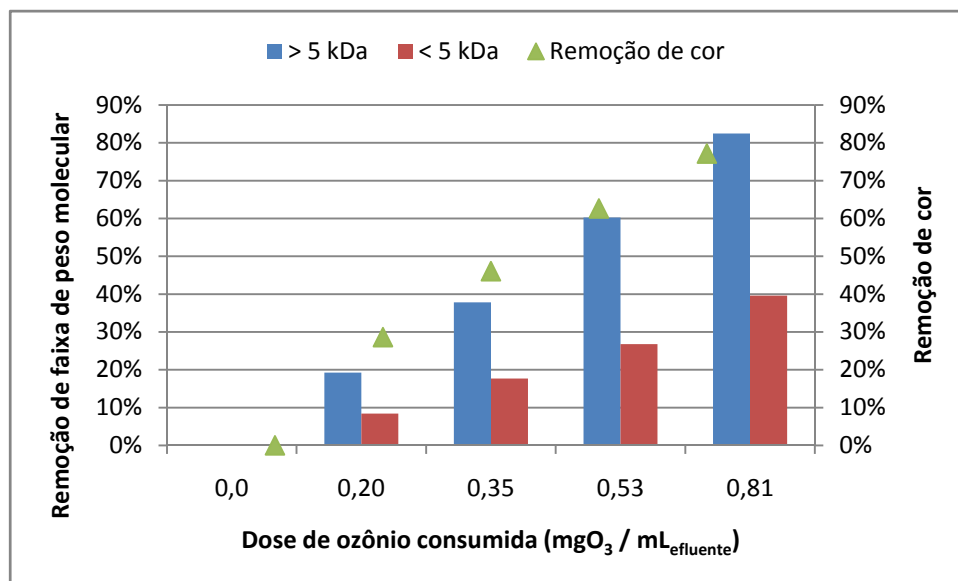


Figura 86 - Remoção de cor e variação das faixas de massa molar > 5 kDa e < 5 kDa em função da dose de ozônio consumida para o efluente CA7.

A análise das Figuras 85 e 86 revela uma tendência para o aumento da remoção de cor com a elevação nas remoções dos compostos de elevada massa molecular. Esse fato já era esperado uma vez que os compostos de elevada massa são, via de regra, os responsáveis pela elevada coloração dos efluente originados pelos processos de branqueamento da polpa celulósica (Pokhrel & Viraraghavan, 2004).

Quando a variação na biodegradabilidade – indicada pela razão DBO<sub>5</sub>/DQO – é plotada de forma semelhante ao realizado para a remoção de cor, percebe-se que a elevação da biodegradabilidade não acompanha o aumento nas remoções das faixas de elevada massa. Esses gráficos podem ser observados por intermédio das Figuras 87 e 88 para os efluentes HA7 e CA7, respectivamente.

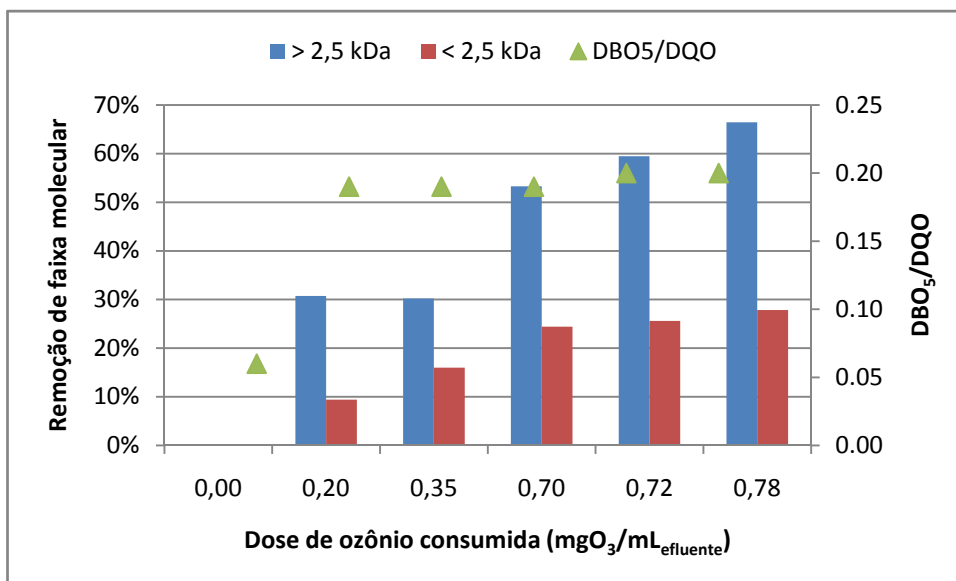


Figura 87 – Aumento da razão DBO<sub>5</sub>/DQO e variação das faixas de massa molar > 2,5 kDa e < 2,5 kDa em função da dose de ozônio consumida para o efluente HA7.

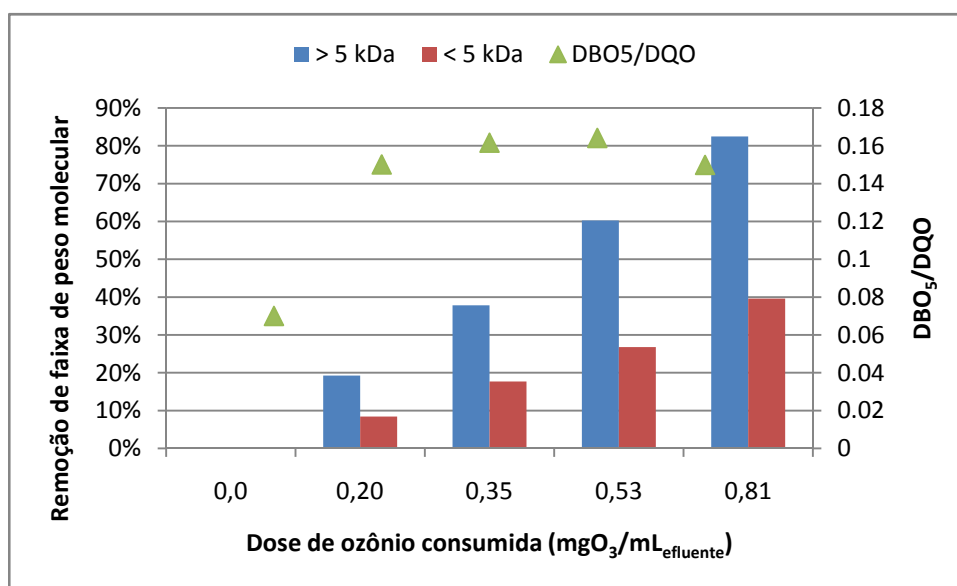


Figura 88 - Aumento da razão DBO<sub>5</sub>/DQO e variação das faixas de massa molar > 5 kDa e < 5 kDa em função da dose de ozônio consumida para o efluente CA7.

Uma análise das Figuras 87 e 88 faz supor que a variação na razão DBO<sub>5</sub>/DQO não segue o comportamento da distribuição da massa molecular. Isso pode ser um indicativo de que a aplicação de ozônio não aumentou a biodisponibilidade do efluente de forma crescente mesmo com a geração de

compostos de menor massa molecular. Uma possibilidade poderia ser a geração de subprodutos durante a oxidação com potencial inibidor ao teste de DBO<sub>5</sub>. Outra hipótese é que, mesmo com uma remoção na ordem de 20 a 30 % das faixas de maior massa molecular, esse valor já seria suficiente para um aumento significativo da biodegradabilidade do efluente. As remoções posteriores não teriam uma influência tão significativa na análise de DBO<sub>5</sub> realizada para indicação das variações na biodegradabilidade do efluente.

Quando o objetivo da oxidação por ozônio – utilizado como tratamento preliminar anterior ao processo biológico – for tanto a remoção de cor quanto o aumento da biodegradabilidade, deve-se realizar um estudo aprofundado para determinação da dosagem ótima de ozônio a ser aplicada. Considerando-se os efluentes investigados nesta pesquisa, uma vez que o aumento máximo da biodegradabilidade foi alcançado logo no início da aplicação de ozônio, o grau de remoção de cor desejado para obtenção de uma maior eficiência do processo biológico parece ser o fator determinante para o sucesso da aplicação conjunta desses processos.

## **5.6. Estimativa inicial de custos de operação do sistema estudado**

A estimativa dos custos de um sistema de ozonização não é uma tarefa simples devido à presença de diversos fatores como o nível de instrumentação e automação, custos locais da construção, quantidade de tubos de aço inoxidável (distância entre equipamentos) entre outros fatores. Estimar os custos de operação é geralmente mais fácil do que estimar os custos de instalação pois o preço da energia elétrica (\$/kWh) e

do oxigênio ( $\$/\text{lbO}_2$ ) podem ser obtidos em função do local de aplicação (Rakness, 2005).

Além disso, a eficiência do gerador de ozônio é bem definida e a utilização total de energia de um sistema de ozonização pode ser estimado considerando-se que o consumo de energia de outros equipamentos que não o próprio gerador (como sistemas de destruição do ozônio residual e de resfriamento) contribuem de forma secundária à demanda total de energia do sistema (entre +5% e +10%).

Para estimativa dos custos de operação do sistema de ozonização em escala de bancada estudado, a energia total requerida para a preparação do ar e geração de ozônio foi considerada como sendo de 25 kWh/kg (Langlais *et al.*, 1991) e o preço da energia elétrica foi assumido como sendo de 0,13 U\$/kWh (AES Eletropaulo, tarifa consumo convencional, grupo A em 07/06/2008). Desta forma, o custo do kg de ozônio produzido no laboratório foi estimado em 3,25 U\$/kgO<sub>3</sub>.

Levando-se em consideração as remoções de cor e aumento da biodegradabilidade obtidas nesta pesquisa e o custo de geração de ozônio, estimou-se que uma remoção de cor na ordem de 40% para o efluente de extração alcalina da indústria Howe Sound (HA) custaria cerca de U\$ 2,00 por m<sup>3</sup> de efluente com pH inicial igual a 7 e U\$ 5,00 por m<sup>3</sup> de efluente com pH inicial igual a 12 (Figura 89). Porém, deve ser destacado que o custo do ácido utilizado para a redução do pH de 11 (pH original da amostra) para 7 não foi considerado. No caso do aumento da biodegradabilidade, levando-se em consideração o fato do aumento máximo atingido logo nas primeiras doses aplicadas de ozônio, estimou-se em menos de U\$ 0,50 por

m<sup>3</sup> de efluente o custo para um aumento de 100% na razão DBO<sub>5</sub>/DQO do efluente com pH inicial 12. Com o mesmo custo, essa razão poderia ser elevada a 200% para o efluente com pH inicial 7 (Figura 90).

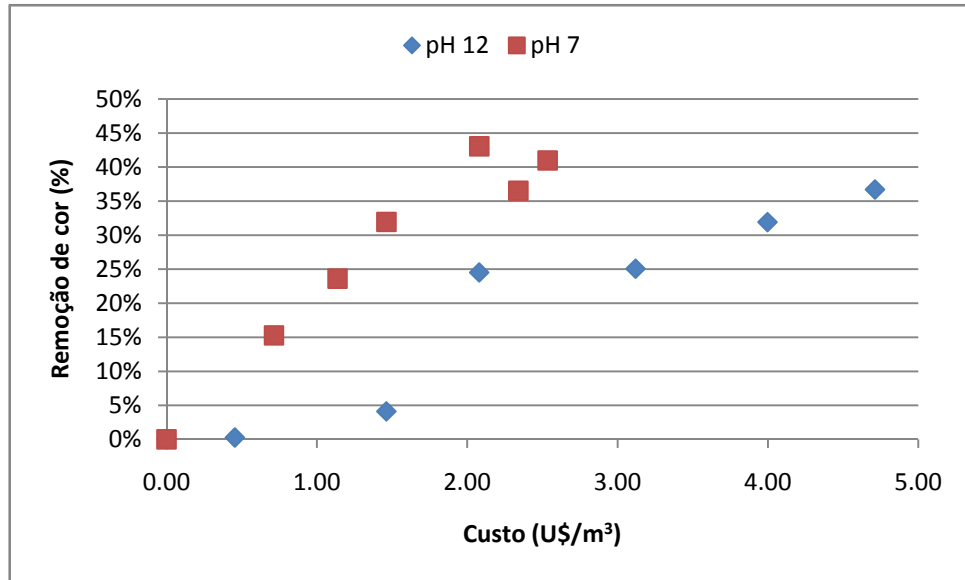


Figura 89 – Custo estimado de geração de ozônio para remoção de cor dos efluentes HA7 e HA12. (Sem considerar o custo do ácido para redução do pH para 7).

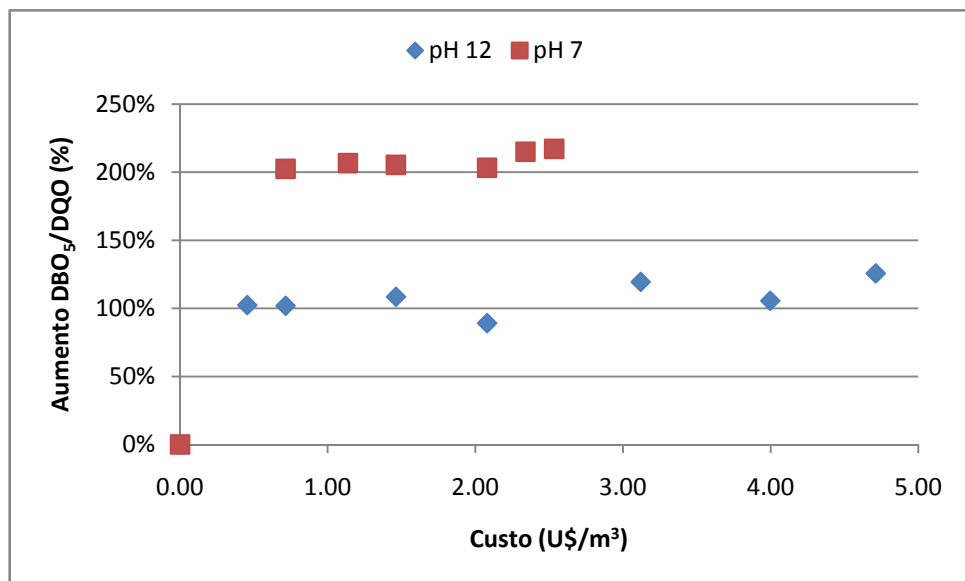


Figura 90 – Custo estimado de geração de ozônio para aumento da biodegradabilidade dos efluentes HA7 e HA12. (Sem considerar o custo do ácido para redução do pH para 7).

Para o efluente do branqueamento produzido pela indústria Catalyst Paper, uma remoção de 50% na cor custaria, de forma estimada, cerca de U\$ 1,50 por m<sup>3</sup> independente do valor inicial de pH (Figura 91). Um aumento de 100% na razão DBO<sub>5</sub>/DQO foi estimado em U\$ 0,30 por m<sup>3</sup> de efluente com pH inicial 7 e em U\$ 1,20 por m<sup>3</sup> de efluente com pH inicial igual a 12 (Figura 92). Novamente, o custo do ácido utilizado para baixar o valor do pH da amostra original para 7 não foi considerado.

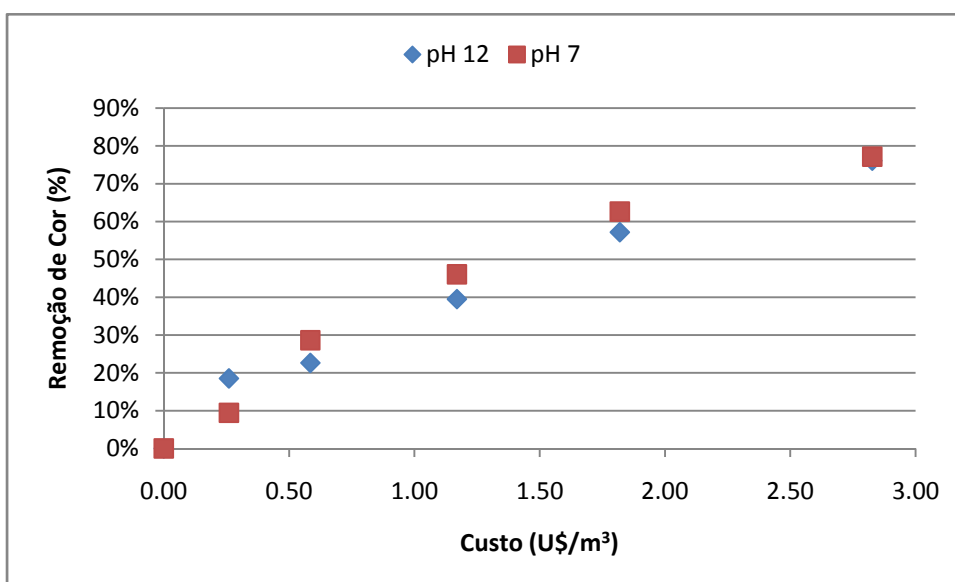


Figura 91 - Custo estimado de geração de ozônio para remoção de cor dos efluentes CA7 e CA12. (Sem considerar o custo do ácido para redução do pH para 7).

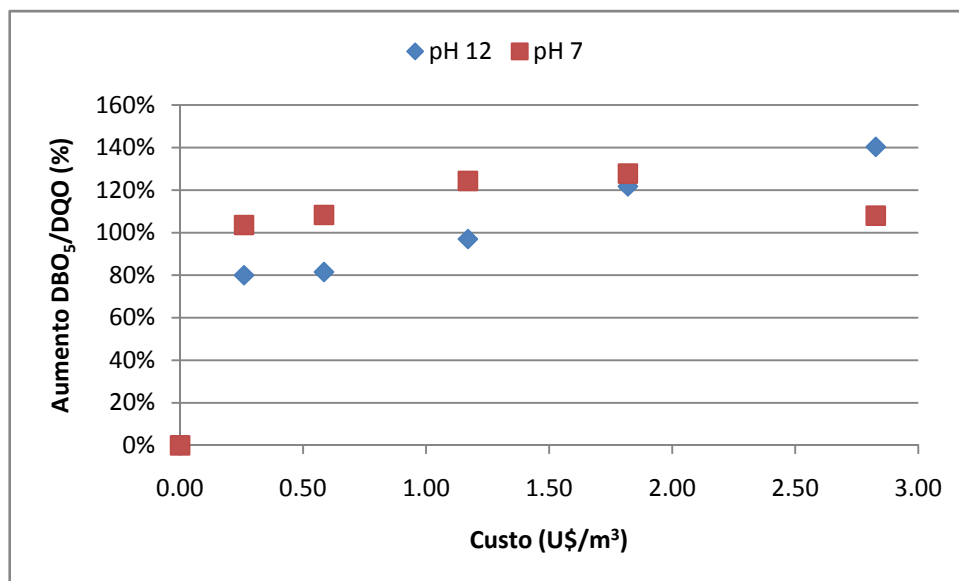


Figura 92 - Custo estimado de geração de ozônio para aumento da biodegradabilidade dos efluentes HA7 e HA12. (Sem considerar o custo do ácido para redução do pH para 7).

Porém, deve ser ressaltado que uma estimativa de custos com base em experimentos em escala de bancada são úteis somente para se ter uma idéia inicial acerca da viabilidade do processo. Especificamente no caso desta pesquisa, o reator não foi projetado visando uma maximização da transferência de ozônio ao meio líquido, o que certamente aumentaria a eficiência do processos de oxidação e diminuiria seus custos. Considerando-se que o objetivo principal desta investigação foi o estudo do impacto do ozônio sobre os compostos de elevado peso molecular e sua influência sobre a remoção de cor e a biodegradabilidade do efluente, este estudo sobre custos deve ser tomado apenas como um indicativo preliminar.

## 6 Conclusões

A aplicação de ozônio foi bastante eficiente para a remoção de cor de todas as amostras investigadas. A presença de macromoléculas orgânicas responsáveis pela elevada coloração dos efluentes apresentaram uma grande tendência ao ataque eletrofílico do ozônio. Para o efluente primário, a cor foi reduzida de 1300 U.C. para cerca de 170 U.C. após a aplicação de 0,7 mgO<sub>3</sub>/mL de efluente. Para os efluentes de extração alcalina, a cor foi reduzida de 2700 U.C. para cerca de 1500 U.C. para os efluentes da indústria Howe Sound, e de 4500 U.C. para 1000 U.C. para os efluentes da indústria Catalyst Paper.

Em termos de variação na biodegradabilidade, a relação DBO<sub>5</sub>/DQO do efluente primário aumentou de 0,18 para 0,35. Para o efluente de extração alcalina da indústria Howe Sound, esse aumento foi de 0,07 para 0,15 (pH inicial 12) e para 0,20 (pH inicial 7). Para o efluente de extração alcalina da indústria Catalyst Paper, o aumento foi de 0,07 para 0,16, independente do pH inicial da amostra. O aumento da DBO<sub>5</sub> proporcionou a contribuição mais significativa para a elevação da biodegradabilidade uma vez que não foram observadas reduções significativas nos valores de DQO. Essa elevação pode ser atribuída à redução ou eliminação de alguns compostos tóxicos presentes nos efluentes e/ou à formação de subprodutos de menor massa molar e, dessa forma, mais facilmente biodegradáveis. O tratamento biológico posterior fica facilitado, uma vez que a velocidade de oxidação biológica aumenta com a diminuição da massa molar.



Não foram observadas reduções na DQO e COT das amostras investigadas. Essa baixa eficiência na mineralização tem sido apontada por diversos autores como uma das desvantagens do uso de ozônio, pelo menos sob baixas dosagens.

Para o caso do efluente de extração alcalina da indústria Howe Sound, esse estudo mostrou que a ozonização sob condições neutras foi mais efetiva do que sob condições alcalinas no aumento da qualidade do efluente e na geração de compostos mais facilmente biodegradáveis, indicando a reação seletiva do ozônio com os compostos orgânicos, particularmente aqueles recalcitrantes de elevada massa molar.

O ozônio atuou sobre todas as moléculas pertencentes às diferentes faixas de massa molecular. Porém, sua ação mostrou-se mais efetiva sobre as frações de elevada massa, resultando em significativas reduções dessas frações. Observou-se que a contribuição das faixas de elevada massa molecular diminuiu com o aumento da dose de ozônio consumida. Por outro lado, as frações de baixa massa aumentam sua contribuição com a elevação da dose do oxidante.

Para o efluente HP7, observou-se uma completa redução da faixa de maior massa (> 2 kDa) após a aplicação de 0,72 mgO<sub>3</sub>/mL de efluente. Alcançaram-se 85 % e 61 % de remoção da faixa superior a 5 kDa para os efluentes HA7 e HA12, respectivamente, com a aplicação de cerca de 0,72 mgO<sub>3</sub>/mL de efluente. De forma semelhante ao observado para a remoção de cor e aumento da biodegradabilidade, o efluente oxidado sob pH igual 7 parece apresentar resultados mais satisfatórios quando comparado ao efluente com pH 12, indicando a reação seletiva do ozônio com os compostos presentes nos efluentes investigados.

A faixa de maior massa molecular ( $> 10$  kDa) dos efluentes CA7 e CA12 foi completamente removida com a aplicação de aproximadamente  $0,80$  mgO<sub>3</sub>/mL de efluente. Porém, observou-se que, sob pH 7, essa faixa de mais elevada massa molecular foi reduzida de forma gradual com o aumento da dose de ozônio consumida. Para o efluente com pH inicial 12, observou-se um comportamento instável desta faixa. O papel do ozônio molecular disponível sob pH neutro parece ser de fundamental importância quando o objetivo é redução dos compostos de elevada massa molecular.

As reduções nas faixas de elevada massa molecular acompanharam a diminuição da coloração dos efluentes indicando uma correlação entre esses dois parâmetros. Por outro lado, considerando-se que o valor máximo de aumento da biodegradabilidade indicada pela razão DBO<sub>5</sub>/DQO foi atingido logo no início da aplicação de ozônio, não foi possível correlacionar o aumento gradativo das remoções das faixas de elevada massa molecular com o aumento da biodegradabilidade dos efluentes.

A utilização de ozônio como uma primeira etapa para o tratamento dos efluentes originados pelos processos de branqueamento da polpa celulósica revelou-se bastante promissora principalmente quando se objetivam a remoção de cor e o aumento da biodegradabilidade.

## 7 Recomendações

Recomendações e sugestões para pesquisas futuras:

- realizar um estudo comparativo sobre a utilização de ozônio via reação indireta (POA) e a combinação ozônio/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como uma primeira etapa no tratamento de efluentes do branqueamento da celulose;
- variar o pH da amostra durante o processo de aplicação de ozônio alternando condições ácidas e alcalinas para obtenção dos benefícios de ambos mecanismos de reação;
- realizar um estudo econômico acerca da dosagem ótima de ozônio para obtenção de remoções de cor e aumento de biodegradabilidade ótimas para o processo biológico final;
- investigar o uso do ozônio como tratamento posterior ao processo biológico;
- investigar os subprodutos gerados durante a aplicação do processo oxidativo e sua influência sobre a análise de DBO<sub>5</sub>;
- uma vez que o ozônio possui a capacidade de remoção de compostos de elevada massa molecular, investigar sua aplicação conjunta com membranas;

- realizar estudos em escala piloto para uma maior aproximação das condições reais de tratamento;
- investigar as modificações na biodegradabilidade do efluente a partir de ensaios respirométricos;
- estudar a adição de  $\text{Ca}^{2+}$  ao processo de ozonização para aumento da remoção de DQO;
- investigar a possibilidade de reaproveitamento do ozônio residual na fase gasosa que deixa o reator (off-gas) para evitar sua perda;
- atentar para o fato de que o ozônio é um oxidante forte que pode trazer diversos prejuízos à saúde humana. Sua aplicação deve ser realizada sempre em lugares com exaustão. O gás residual deve sempre ser destruído antes de sua liberação ao ambiente.

## 8 Referências Bibliográficas

- ALATON, I., BALCIOGLU, I., & BAHNEMANN, D. (2002). Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C, and TiO<sub>2</sub>/UV-A. *Water Research* , 36, pp. 1143-1154.
- ALMEIDA, E., ASSALIN, M., & ROSA, M. (2004). Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos avançados na presença de ozônio. *Química Nova* , 27 (5), pp. 818-824.
- ALVARES, A., DIAPER, C., & PARSONS, S. (2001). Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewater – a review. *Environmental Technology* , 22, pp. 409-427.
- American Public Health Association (APHA). (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (20<sup>a</sup> ed.). (A. Eaton, L. Clesceri, & A. Greenberg, Eds.) Washington, DC, USA: APHA.
- ASSALIN, M., ROSA, M., & DURÁN, N. (2004). Remediation of Kraft effluent by ozonation: effect of applied ozone concentration and initial pH. *Ozone: Science and Engineering* , 26, pp. 317-322.
- BAILEY, P. (1982). *Ozonation in Organic Chemistry* (Vol. 1). New York, NY, USA: Academic Press.
- BALCIOGLU, I., SARAÇ, C., KIVILCIMDAN, C., & TARLAN, E. (2006). Application of ozonation and biotreatment for forest industry wastewater. *Ozone Science and Engineering* , 28, pp. 431-436.
- BELTRÁN, F. (2004). *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems* (1<sup>a</sup> ed.). Boca Raton, USA: CRC Press LLC.
- BELTRAN, F., ENCINAR, J., & GARCIA-ARAYA, J. (1993). Oxidation by ozone and chlorine dioxide of two distillery wastewater contaminants: gallic acid and epicatechin. *Water Research* , 27 (6), pp. 1023-1032.
- BELTRÁN, F., ENCINAR, J., GARCÍA-ARAYA, J., & MUÑOZ, M. (1995). Modelling industrial wastewater ozonation in bubble contactors. 1. Rate coefficient determination. *Ozone Science and Engineering* , 17, pp. 355-378.
- BELTRÁN, F., GONZÁLEZ, M., & GONZÁLEZ, J. (1997). Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. *Water Research* , 31 (10), pp. 2405-2414.
- BELTRAN-HEREDIA, J., TORREGROSA, J., DOMINGUEZ, J., & PERES, J. (2001). Kinetics of the reaction between ozone and phenolic acids present in agro-industrial wastewaters. *Water Research* , 35 (4), pp. 1077-1085.

- BENBELKACEM, H., MATHÉ, S., & DEBELLEFONTAINE, H. (2004). Taking mass transfer limitation into account during ozonation of pollutants reacting fairly quickly. *Water Science and Technology* , 49 (4), pp. 25-30.
- BENITEZ, F., BELTRÁN-HEREDIA, J., ACERO, J., & RUBIO, F. (2000). Rate constants for the reactions of ozone with chlorophenols in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* , 79, pp. 271-285.
- BIJAN, L., & MOHSENI, M. (2005). Integrated ozone and biotreatment of pulp mill effluent and changes in biodegradability and molecular weight distribution of organic compounds. *Water Research* , 39, pp. 3763-3772.
- BIJAN, L., & MOHSENI, M. (2004). Using ozone to reduce recalcitrant compounds and enhance biodegradability of pulp and paper effluents. 50 (3), pp. 173-182.
- BIN, A., BUCZMAL, B., & MACHNIEWSKI, P. (2001). Hydrodynamics and ozone mass transfer in a tall bubble column. *Chemical Engineering Science* , 56, pp. 6233-6240.
- BRACELPA - Associação Brasileira de Celulose e Papel. (2007). Acesso em 11 de Março de 2008, disponível em [http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/booklet/booklet\\_coletiva\\_dez07.pdf](http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/booklet/booklet_coletiva_dez07.pdf)
- BUHLER, R., STAEHELIN, J., & HOIGNÉ, J. (1984). Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>- and HO<sub>3</sub>/O<sub>3</sub>- as intermediates. *Journal of Physical Chemistry* , 88, pp. 2560-2564.
- BUXTON, G., GREENSTOCK, C., HELMAN, W., & ROSS, A. (1988). Critical review of rate constants for reaction of hydrate electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* , 17 (2), 513-886.
- BUZZINI, A., & PIRES, E. (2002). Cellulose pulp mill effluent treatment in a upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Process Biochemistry* , 38, pp. 707-713.
- BUZZINI, A., GIANOTTI, E., & PIRES, E. (2005). UASB performance for bleached and unbleached kraft pulp synthetic wastewater treatment. *Chemosphere* , 59, pp. 55-61.
- BYUN, S., CHO, S., YOON, J., GEISSEN, S., VOGELPOHL, A., & KIM, S. (2004). Influence of mass transfer on the ozonation of wastewater from the glass fiber industry. *Water Science and Engineering* , 49 (4), pp. 31-36.
- CATALKAYA, E., & KARGI, F. (2007). Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials* , 139 (2), pp. 244-253.
- CATES, D., EGGERT, C., YANG, J., & ERIKSSON, K. (1995). Comparison of effluents from TCF and ECF bleaching of kraft pulps. *Tappi Journal* , 78 (12), pp. 93-98.
- CHANDRA, R. (2001). Microbial decolourisation of pulp mill effluent in presence of nitrogen and phosphorus by activated sludge process. *Journal of Environmental Biology* , 22 (1), pp. 23-27.

- CHEN, W., & HORAN, N. (1998). The treatment of a high strength pulp and paper mill effluent for wastewater re-use (II) biological sulphate removal from effluent with a low COD/sulphate ratio. *Environmental Technology* , 19, pp. 163-171.
- CHIN, Y., AIKEN, G., & O'LOUGHLIN, E. (1994). Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science and Technology* , 28, pp. 1853-1858.
- CHOI, I., & WIESMANN, U. (2004). Influence of mass transfer and chemical reaction on ozonation of azo dyes. *Water Science and Technology* , 49 (4), pp. 37-43.
- CHOUDHURY, S., SAHOO, N., MANTHAN, M., & ROHELA, R. (1998). Fungal treatment of pulp and paper mill effluents for pollution control. *Journal of Industrial Pollution Control* , 14 (1), pp. 1-13.
- COLBERG, P. (1988). Anaerobic microbial degradation of cellulose, lignin, oligolignols and monoaromatic lignin derivatives. In: A. Zehnder (Ed.), *Biology of Anaerobic Microorganisms* (pp. 333-372). New York: Wiley.
- CPPA Standard Testing Method. (1993). H.5: Colour of Pulp Mill Effluents. In: *Technical Section Standard Test Methods*. Montreal, QB, Canada: CPPA.
- DAHLMAN, O., REIMANN, A., STRÖMBERG, L., & MÖRCK, R. (1995). High-molecular weight effluent materials from modern ECF and TCF bleaching. *Tappi Journal* , 78, pp. 99-109.
- DUBE, M., MCLEAN, R., MACLATCHY, D., & SAVAGE, P. (2000). Reverse osmosis treatment: effects on effluent quality. *Pulp and Paper Canada* , 101 (8), pp. 42-45.
- DUSSERT, B., & KOVACIC, S. (1997). Impact of drinking water preozonation on activated carbon quality and performance. *Ozone Science and Engineering* , pp. 1-12.
- ERISCTON, G., & LARSSON, A. (2000). DNA A dots in perch (*Perca fluviatilis*) in coastal water pollution with bleached in pulp mill effluents. *Ecotoxicological Environmental Safety* , 46, pp. 167-173.
- FONTANIER, V., FARINES, V., BAIG, S., & MOLINIER, J. (2006). Study of catalyzed ozonation for advanced treatment of pulp and paper mill effluents. *Water Research* , 40 (2), pp. 303-310.
- FREIRE, R., KUBOTA, L., & DURÁN, N. (2001). Remediation and toxicity removal from Kraft E1 paper mill effluent by ozonation. *Environmental Technology* , 22 (8), pp. 897-904.
- GAMAL EL-DIN, M. (2001). *Theoretical analysis and experimental investigation of the performance of ozone bubble columns*. PhD Thesis - University of Alberta.
- GAMAL EL-DIN, M., & SMITH, D. (2001). Maximizing the enhanced ozone oxidation of Kraft pulp mill effluents in an impinging-jet bubble column. *Ozone Science and Engineering* , 23, pp. 479-493.
- GAMAL EL-DIN, M., & SMITH, D. (2002). Ozonation of kraft pulp mill effluents: process dynamics. *Journal of Environmental Engineering Science* , 1, pp. 45-57.

- GLAZE, W., KANG, J., & CHAPIN, D. (1987). Chemistry of Water Treatment Processes involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science and Engineering* , 9 (4), pp. 335-352.
- GOGATE, P., & PANDIT, A. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research* , 8, pp. 501-551.
- GULLICHSEN, J., & FOGELHOLM, C. (2000). *Papermaking, science and technology: chemical pulping* (1<sup>a</sup> ed., Vol. 6A). Helsinki: Fapet.
- GULYAS, H., VON BISMARCK, R., & HEMMERLING, L. (1995). Treatment of industrial wastewaters with ozone/hydrogen peroxide. *Water Science and Technology* , 32 (7), pp. 127-134.
- HAO, O., KIM, H., & CHIANG, P. (2000). Decolorization of wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* , 30 (4), pp. 449-505.
- HOIGNÉ, J., BADER, H., HAAG, W., & STAEHELIN, J. (1985). Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. III: Inorganic compounds and radicals. *Water Research* , 19 (8), 993-1004.
- HOSTACHY, J., LENON, G., PISICCHIO, J., COSTE, C., & LEGAY, C. (1997). Reduction of pulp and paper mill pollution by ozone treatment. *Water Science Technology* , 35 (2-3), pp. 261-268.
- HSU, Y., CHEN, J., & YANG, H. (2007). Calcium enhanced COD removal for the ozonation of phenol solution. *Water Research* , 41, pp. 71-78.
- HUYSMANS, A., WEEMAES, M., FONSECA, P., & VERSTRAETE, W. (2001). Ozonation of activated sludge in the recycle stream. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* , 76 (3), pp. 321-324.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. (1988). *Celulose e papel: tecnologia da fabricação da pasta celulósica* (2 ed., Vol. 1). São Paulo: IPT.
- JUANA, J., & RUONALA, S. (1991). Trends and guidelines in water pollution control in the Finnish pulp and paper industry. *Tappi Journal* , 74 (7), pp. 105-111.
- KASPRZYK-HORDERN, B., ZIÓLEK, M., & NAWROCKI, J. (2003). Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental* , 46, pp. 639-669.
- KERK, A., BEKBOLET, M., & SAATCI, A. (2004). Effects of oxidative treatment techniques on molecular size distribution of humic acids. *Water Science and Technology* , 4, pp. 7-12.
- KIM, S., & LEE, K. (2004). Determination and characteristic interpretation of color-causing materials in the coke plant wastewater. *J. Ind. Eng. Chem.* , 10 (1), pp. 52-59.



KNUDSEN, L., PEDERSEN, J., & MUNCK, J. (1994). Advanced treatment of paper mill effluents by a two-stage activated sludge process. *Water Science and Technology* , 30 (3), pp. 173-181.

KRINGSTAD, R., & LINDSTROM, K. (1984). Spent liquors from pulp bleaching. *Environmental Science and Technology* , 18 (8), pp. 236-248.

KUNZ, A., MANSILLA, H., & DURÁN, N. (2002). A degradation and toxicity study of three textile reactive dyes by ozone. *Environmental Technology* , 23, pp. 911-918.

LANGLAIS, B., RECKHOW, D., & BRINK, D. (1991). *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*. Chelsea, MI, USA: Lewis Publishers.

LATORRE, A., RIGOL, A., LACORTE, S., & BARCELÓ, D. (2005). Organic compounds in paper mill wastewaters. In: T. Aboul-Kassim, & K. Williamson (Eds.), *The Handbook of Environmental Chemistry* (Vol. 5, pp. 24-51). Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag.

LAZAROVA, V., SAVOYE, P., JANEX, M., BLATCHLEY, E., & POMMEPUY, M. (1999). Advanced wastewater disinfection technologies : State of the art and perspectives. *Water Science and Technology* , 40, pp. 202-213.

LEDAKOWICZ, S., & GONERA, M. (1999). Optimization of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. *Water Research* , 33 (11), pp. 2511-2516.

LEE, J., RUUTEL, P., BARRAT, P., & TSUI, Y. (1999). Impinging ozone reactor and its mathematical model for ozonation of waste water. *Ozone Science and Engineering* , 21, pp. 501-522.

LETTINGA, G., FIELD, J., SIERRA-ALVAREZ, R., VAN LIER, J., & RINTALA, J. (1991). Future perspective for the anaerobic treatment of forest industry wastewater. *Water Science and Technology* , 24 (3-4), pp. 91-102.

LOGAN, B., & JIANG, Q. (1990). Molecular size distributions of dissolved organic matter. *Journal of Environmental Engineering* , 116 (6), pp. 1046-1062.

MANTZAVINOS, D., & PSILLAKIS, E. (2004). Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* , 79 (5), pp. 431 - 454.

MAO, H., & SMITH, D. (1995). Influence of ozone application methods on efficacy of ozone decolorization of pulp mill effluents. *Ozone Science and Engineering* , 17, pp. 205-236.

MAO, H., & SMITH, D. (1997). Towards elucidating mechanism and kinetics of ozone decolorization and dechlorination of pulp mill effluents. *Ozone: Science & Engineering* , 17, pp. 419-448.

MARCO, A., ESPLUGAS, S., & SAUM, G. (1997). How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Water Science and Technology* , 35 (4), pp. 321-327.

- MCKAGUE, A., & CARLBERG, G. (1996). Pulp bleaching and the environment. In: C. Dence, & D. Reeve, *Pulp bleaching: principles and practice* (pp. 749-765). TAPPI Press.
- MOBIUS, C., & CORDES-TOLLE, M. (1997). Enhanced biodegradability by oxidative and radiate wastewater treatment. *Water Science and Technology* , 35 (2-3), pp. 245-250.
- MOMENTI, T. (2006). *Processo anaeróbio conjugado com Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento dos efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica*. São Carlos: Tese de Doutorado - EESC/USP.
- MORAIS, A., MOUNTEER, A., & SILVEIRA, D. (2007). Improvement of eucalyptus bleached kraft pulp effluent through combined ozone-biological treatment. *O Papel* , 67 (12), pp. 83-95.
- MORI, S., KATO, H., & NISHIMURA, Y. (1996). Problems of baseline construction for calculation of molecular weight averages in size exclusion chromatography. *Journal of Liquid Chromatography* , 19, pp. 2077-2087.
- NISHIJIMA, W., MUKAIDANI, T., & OKADA, M. (2003). DOC removal by multi-stage ozonation-biological treatment. *Water Research* , 37, pp. 150-154.
- PEDIT, J., IWAMASA, R., MILLER, C., & GLAZE, W. (1997). Development and application of a gas-liquid contactor model for simulating advanced oxidation processes. *Environmental Science and Technology* , 31, 2791-2796.
- PELEKANI, C., NEWCOMBE, G., SNOEYINK, V., HEPPLWHITE, C., ASSEMI, S., & BECKETT, R. (1999). Characterization of natural organic matter using high performance size exclusion chromatography. *Environmental Science and Technology* , 33 (16), pp. 2807-2813.
- PERA-TITUS, M., GARCÍA-MOLINA, V., BAÑOS, M., GIMÉNEZ, J., & ESPLUGAS, S. (2004). Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental* , 47, pp. 219-256.
- PÉREZ, M., TORRADES, F., DOMENÈCH, X., & PERAL, J. (2002). Removal of organic contaminants in paper pulp effluents by AOP: an economic study. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* , 77, pp. 525-532.
- POKHREL, D., & VIRARAGHAVAN, T. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review. *Science of the Total Environment* , 333, pp. 37– 58.
- RAKNESS, K. (2005). *Ozone in drinking water treatment: process design, operation and optimization* (1ª ed.). Denver, USA: American Water Works Association.
- RANGAN, S. (1987). Pollution abatement in paper industry. *IPPTA Convention Issue*, 87, pp. 141-168.
- RISI. (2008). Acesso em 11 de Março de 2008, disponível em <http://www.risiinfo.com/pages/product/pulppaper/>
- ROSA, J. (1997). *Avaliação da atividade metanogênica de efluentes de indústrias de celulose determinada por ensaios de curta duração com salmonella typhimurium - teste de AMES*. Dissertação de Mestrado, USP, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.

- RUAS, D.B. (2008). Aplicação de Processo Oxidativo Avançado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV como Pós-Tratamento de Reator Anaeróbio em Efluentes de Indústrias de Celulose Kraft Branqueada. Dissertação de Mestrado, USP, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.
- SAGFORS, P., & STARCK, B. (1988). High molar mass lignin in bleached kraft pulp mill effluents. *Water Science and Technology* , 20 (2), pp. 49-58.
- SARATHY, S., & MOHSENI, M. (2007). The impact of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation on molecular size distribution of chromophoric natural organic matter. *Environmental Science and Technology* , 41, pp. 8315-8320.
- SCHNELL, A., STEEL, P., MELCER, H., HODSON, P., & CAREY, J. (2000). Enhanced biological treatment of bleached kraft mill effluents: II. Reduction of mixed function oxygenase (MFO) induction in fish. *Water Research* , 34 (2), pp. 501-509.
- SCOTT, J., & OLLIS, D. (1995). Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Program* , 14, pp. 88-103.
- SMOOK, G. (1992). *Handbook for pulp and paper technologists* (2<sup>a</sup> edição ed.). Tappi Press.
- STAEHELIN, S., & HOIGNÉ, J. (1985). Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environmental Science and Technology* , 19, pp. 1206-1212.
- STUTHRIDGE, T., & MCFARLANE, P. (1994). Adsorbable organic halide removal mechanisms in a pulp and paper mill aerated lagoon treatment system. *Water Science and Technology* , 29 (5-6), pp. 195-208.
- SUTY, H., DE TRAVERSAY, C., & COST, M. (2004). Applications of advanced oxidation processes: present and future. *Water Science and Technology* , 49 (4), pp. 227-233.
- TASELI, B., & GOKCAY, C. (1999). Biological treatment of paper pulping effluents by using a fungal reactor. *Water Science and Technology* , 40 (11-12), pp. 93-99.
- TEZEL, U., GUVEN, E., ERGUDER, T., & DEMIRER, G. (2001). Sequential (anaerobic/aerobic) biological treatment of Dalaman SEKA Pulp and Paper Industry effluent. *Waste Management* , 21, pp. 717-724.
- THOMPSON, G., SWAIN, J., KAY, M., & FORSTER, C. (2001). The treatment of pulp and paper mill effluents: a review. *Bioresource Technology* , 77, pp. 275-286.
- THOMSON, J., PARKINSON, A., & RODDICK, F. (2004). Depolymerization of chromophoric natural organic matter. *Environmental Science and Technology* , 38, pp. 3360-3369.
- TOMIYASU, H., FUKUTOMI, H., & GORDON, G. (1985). Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. *Inorganic Chemistry* , 24, pp. 2962-2966.
- VIDAL, G., VIDELA, S., & DIEZ, M. (2001). Molecular weight distribution of Pinus radiata kraft mill wastewater treated by anaerobic digestion. *Bioresource Technology* , 77, pp. 183-191.
- von GUNTEN, U. (2003). Ozonation of drinking water: Part I – Oxidation kinetics and product formation. *Water Research* , 37, pp. 1443-1467.

WANG, F. (2004). *Advanced oxidation treatment of aged raw and biologically treated landfill leachate*. University of Alberta - PhD Thesis.

WANG, F., SMITH, D., & GAMAL EL-DIN, M. (2006). Aged raw landfill leachate: Membrane fractionation, O<sub>3</sub> only and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation, and molecular size distribution analysis. *Water Research* , 40, pp. 463-474.

WANG, R., CHEN, C., & GRATZL, J. (2004). Dechlorination and decolorization of chloro-organics in pulp bleach plant E-1 effluents by advanced oxidation processes. *Bioresource Technology* , 94, pp. 267-274.

WELANDER, T. (1988). An anaerobic process for treatment of CTMP effluent. *Water Science and Technology* , 20 (1), pp. 143-147.

WELANDER, T., LOFQVIST, A., & SELMER, A. (1997). Upgrading aerated lagoons at pulp and paper mills. *Water Science and Technology* , 35 (2-3), pp. 117-122.

WINGATE, K., STUTHRIDGE, T., & MANSFIELD, S. (2005). Colour remediation of pulp mill effluent using purified fungal cellobiose dehydrogenase: Reaction optimisation and mechanism of degradation. *Biotechnology and Bioengineering* , 90 (1), pp. 95-106.

YEBER, M., RODRIGUEZ, J., FREER, J., BAEZA, J., DURÁN, N., & MANSILLA, H. (1999). Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater. *Chemosphere* , 39 (10).

YU, Y., & HU, S. (1994). Preoxidation of chlorophenolic wastewaters for their subsequent biological treatment. *Water Science and Technology* , 29 (9), pp. 313-320.

ZHOU, H., SMITH, D., & STANLEY, S. (1994). Modeling of dissolved ozone concentration profiles in bubble columns. *Journal of Environmental Engineering* , 120, pp. 821-840.

ZHOU, Q., CABANISS, S., & MAURICE, P. (2000). Considerations in the use of high-pressure size exclusion chromatography (HPSEC) for determining molecular weights of aquatic humic substances. *Water Research* , 34 (14), pp. 3505-3514.

## ANEXOS

**ANEXO A** – Concentração de ozônio residual medido na saída do reator pelo uso do analisador de ozônio com o cálculo da dose consumida por mL de efluente. Apresenta-se somente o maior tempo de oxidação para os diferentes tipos de efluentes investigados.

<b>Água Destilada</b>			
Q	506	mL/min	
Tempo	16	min	
Entrada	43	gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	
Tempo (s)	offgas (gO <sub>3</sub> /Nm <sup>3</sup> )	Conc (mgO <sub>3</sub> /s)	Área
0	0	0	0.56925
15	9	0.0759	1.27765
30	11.2	0.094453333	1.714075
45	15.9	0.13409	2.270675
60	20	0.168666667	2.801975
75	24.3	0.20493	10.72088
120	32.2	0.271553333	4.142875
135	33.3	0.28083	4.282025
150	34.4	0.290106667	4.41485
165	35.4	0.29854	4.535025
180	36.3	0.30613	4.648875
195	37.2	0.31372	4.750075
210	37.9	0.319623333	4.8323
225	38.5	0.324683333	4.89555
240	38.9	0.328056667	4.94615
255	39.3	0.33143	5.003075
270	39.8	0.335646667	5.06
285	40.2	0.33902	5.1106
300	40.6	0.342393333	5.14855
315	40.8	0.34408	5.167525
330	40.9	0.344923333	10.48685
360	42	0.3542	5.32565
375	42.2	0.355886667	5.344625
390	42.3	0.35673	10.7019
420	42.3	0.35673	10.71455
450	42.4	0.357573333	10.73985
480	42.5	0.358416667	10.7525
510	42.5	0.358416667	10.7525
540	42.5	0.358416667	10.76515
570	42.6	0.35926	10.79045
600	42.7	0.360103333	10.8031
630	42.7	0.360103333	10.81575
660	42.8	0.360946667	10.8284
690	42.8	0.360946667	10.8284
720	42.8	0.360946667	10.8284

750	42.8	0.360946667	10.8284
780	42.8	0.360946667	10.8284
810	42.8	0.360946667	21.6821
870	42.9	0.36179	10.8537
900	42.9	0.36179	21.7074
960	42.9	0.36179	
		<b>Off-Gas</b>	312.6701 mgO <sub>3</sub>
		<b>Entrada</b>	348.128 mgO <sub>3</sub>
		<b>Dissolvido</b>	1.72 mgO <sub>3</sub>
		<b>Consumido</b>	0.067476 mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub>

<b>HP7</b>			
Q	506	mL/min	
Tempo	90	min	
Entrada	46	gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	
Tempo (s)	offgas (gO <sub>3</sub> /Nm <sup>3</sup> )	Conc (mgO <sub>3</sub> /s)	Área
0	0	0	0.253
15	2	0.033733333	0.524975
30	4.3	0.036263333	0.562925
45	4.6	0.038793333	0.6325
60	5.4	0.04554	0.7337
75	6.2	0.052286667	0.82225
90	6.8	0.057346667	0.879175
105	7.1	0.059876667	0.94875
120	7.9	0.066623333	1.0373
135	8.5	0.071683333	1.119525
150	9.2	0.077586667	2.61855
180	11.5	0.096983333	1.499025
195	12.2	0.102886667	1.625525
210	13.5	0.11385	1.75835
225	14.3	0.120596667	1.8722
240	15.3	0.12903	1.967075
255	15.8	0.133246667	2.06195
270	16.8	0.14168	2.16315
285	17.4	0.14674	2.245375
300	18.1	0.152643333	2.3529
315	19.1	0.161076667	2.4541
330	19.7	0.166136667	2.54265
345	20.5	0.172883333	2.650175
360	21.4	0.180473333	2.74505
375	22	0.185533333	8.76645
420	24.2	0.204086667	3.105575
435	24.9	0.20999	6.43885

465	26	0.219266667	3.3143
480	26.4	0.22264	3.371225
495	26.9	0.226856667	3.42815
510	27.3	0.23023	3.485075
525	27.8	0.234446667	3.535675
540	28.1	0.236976667	3.5926
555	28.7	0.242036667	3.65585
570	29.1	0.24541	3.70645
585	29.5	0.248783333	3.763375
600	30	0.253	3.813975
615	30.3	0.25553	3.85825
630	30.7	0.258903333	3.902525
645	31	0.261433333	3.940475
660	31.3	0.263963333	3.978425
675	31.6	0.266493333	12.20093
720	32.7	0.27577	8.33635
750	33.2	0.279986667	8.4502
780	33.6	0.28336	8.56405
810	34.1	0.287576667	8.69055
840	34.6	0.291793333	8.79175
870	34.9	0.294323333	8.9056
900	35.5	0.299383333	18.216
960	36.5	0.307816667	9.2598
990	36.7	0.309503333	9.3104
1020	36.9	0.31119	9.37365
1050	37.2	0.31372	9.4622
1080	37.6	0.317093333	9.5381
1110	37.8	0.31878	9.60135
1140	38.1	0.32131	19.481
1200	38.9	0.328056667	9.867
1230	39.1	0.329743333	9.90495
1260	39.2	0.330586667	9.9429
1290	39.4	0.332273333	9.9935
1320	39.6	0.33396	10.0441
1350	39.8	0.335646667	10.0694
1380	39.8	0.335646667	30.39795
1470	40.3	0.339863333	10.1959
1500	40.3	0.339863333	20.4171
1560	40.4	0.340706667	20.4677
1620	40.5	0.34155	20.5689
1680	40.8	0.34408	20.6195
1740	40.7	0.343236667	20.5942
1800	40.7	0.343236667	20.6195
1860	40.8	0.34408	20.6954



1920	41	0.345766667	20.7713
1980	41.1	0.34661	20.8472
2040	41.3	0.348296667	20.9231
2100	41.4	0.34914	42.0486
2220	41.7	0.35167	21.0749
2280	41.6	0.350826667	21.0749
2340	41.7	0.35167	63.4524
2520	41.9	0.353356667	21.2014
2580	41.9	0.353356667	42.4028
2700	41.9	0.353356667	21.2014
2760	41.9	0.353356667	84.8056
3000	41.9	0.353356667	63.6042
3180	41.9	0.353356667	42.4028
3300	41.9	0.353356667	84.7044
3540	41.8	0.352513333	42.3522
3660	41.9	0.353356667	42.3522
3780	41.8	0.352513333	63.4524
3960	41.8	0.352513333	63.4524
4140	41.8	0.352513333	63.4524
4320	41.8	0.352513333	63.3765
4500	41.7	0.35167	84.2996
4740	41.6	0.350826667	42.0992
4860	41.6	0.350826667	63.2247
5040	41.7	0.35167	21.0749
5100	41.6	0.350826667	20.999
5160	41.4	0.34914	20.9231
5220	41.3	0.348296667	41.7956
5340	41.3	0.348296667	20.8978
5400	41.3	0.348296667	
<b>Off-Gas</b>			1734.574 mgO <sub>3</sub>
<b>Entrada</b>			2094.84 mgO <sub>3</sub>
<b>Consumido</b>			0.720531 mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub>

<b>HA7</b>			
Q	506	mL/min	
Tempo	45	min	
Entrada	44	gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	
<b>Tempo (s)</b>	<b>offgas (gO<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup>)</b>	<b>Conc (mgO<sub>3</sub>/s)</b>	<b>Área</b>
0	0	0	0.06325
15	1	0.008433333	0.158125
30	1.5	0.01265	0.234025
45	2.2	0.018553333	0.317515

60	2.82	0.023782	0.368115
75	3	0.0253	0.39215
90	3.2	0.026986667	0.421878
105	3.47	0.029263667	0.46805
120	3.93	0.033143	1.14103
150	5.09	0.042925667	0.660963
165	5.36	0.045202667	0.7084
180	5.84	0.049250667	0.77671
195	6.44	0.054310667	0.834268
210	6.75	0.056925	0.901313
225	7.5	0.06325	0.98164
240	8.02	0.067635333	1.035403
255	8.35	0.070418333	1.078413
270	8.7	0.07337	1.166963
285	9.75	0.082225	1.249188
300	10	0.084333333	1.289668
315	10.39	0.087622333	1.349755
330	10.95	0.092345	1.432613
345	11.7	0.09867	1.516735
360	12.28	0.103561333	4.908833
405	13.59	0.114609	1.75582
420	14.17	0.119500333	1.82413
435	14.67	0.123717	1.885483
450	15.14	0.127680667	1.944305
465	15.6	0.13156	1.99617
480	15.96	0.134596	2.049933
495	16.45	0.138728333	2.0999
510	16.75	0.141258333	2.151765
525	17.27	0.145643667	2.212485
540	17.71	0.149354333	2.262453
555	18.06	0.152306	2.309258
570	18.45	0.155595	2.351003
585	18.72	0.157872	2.392748
600	19.11	0.161161	7.455278
645	20.18	0.170184667	2.57554
660	20.54	0.173220667	2.622345
675	20.92	0.176425333	2.670415
690	21.3	0.17963	2.711528
705	21.57	0.181907	2.746315
720	21.85	0.184268333	2.783633
735	22.16	0.186882667	2.822848
750	22.47	0.189497	5.75322
780	23.01	0.194051	2.933535
795	23.37	0.197087	2.969588

810	23.58	0.198858	3.00058
825	23.86	0.201219333	3.018923
840	23.87	0.201303667	9.218055
885	24.71	0.208387667	3.144158
900	25	0.210833333	12.87011
960	25.87	0.218170333	6.619745
990	26.46	0.223146	6.73992
1020	26.82	0.226182	6.83606
1050	27.22	0.229555333	6.920815
1080	27.49	0.231832333	7.00304
1110	27.87	0.235037	7.06376
1140	27.97	0.235880333	14.36787
1200	28.82	0.243048667	7.328145
1230	29.11	0.245494333	7.404045
1260	29.42	0.248108667	7.479945
1290	29.71	0.250554333	7.5394
1320	29.89	0.252072333	7.58241
1350	30.05	0.253421667	7.641865
1380	30.36	0.256036	15.53167
1440	31.03	0.261686333	7.882215
1470	31.28	0.263794667	7.95432
1500	31.6	0.266493333	8.00745
1530	31.7	0.267336667	8.04793
1560	31.92	0.269192	8.08335
1590	31.98	0.269698	8.114975
1620	32.17	0.271300333	16.42223
1680	32.74	0.276107333	8.30346
1710	32.9	0.277456667	8.342675
1740	33.05	0.278721667	16.7992
1800	33.35	0.281251667	16.97377
1860	33.74	0.284540667	17.18882
1920	34.2	0.28842	17.38869
1980	34.53	0.291203	17.5329
2040	34.77	0.293227	17.68723
2100	35.14	0.296347333	17.89975
2160	35.61	0.300311	18.10468
2220	35.95	0.303178333	18.32985
2280	36.5	0.307816667	18.63598
2340	37.16	0.313382667	18.95223
2400	37.75	0.318358333	19.19511
2460	38.12	0.321478667	19.34185
2520	38.33	0.323249667	38.97718
2640	38.7	0.32637	19.6075
2700	38.8	0.327213333	

<b>Off-Gas</b>	609.8186	mgO <sub>3</sub>
<b>Entrada</b>	1001.88	mgO <sub>3</sub>
<b>Consumido</b>	0.784083	mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub>

<b>HA12</b>			
Q	506	mL/min	
Tempo	60	min	
Entrada	45	gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	
Tempo (s)	offgas (gO <sub>3</sub> /Nm <sup>3</sup> )	Conc (mgO <sub>3</sub> /s)	Área
0	0	0	0
15	0	0	0
30	0	0	0
45	0	0	0
60	0	0	0
75	0	0	0
90	0	0	0
105	0	0	0
120	0	0	0
135	0	0	0
150	0	0	0
165	0	0	0
180	0	0	0
195	0	0	0
210	0	0	0
225	0	0	0.011385
240	0.18	0.001518	0.023403
255	0.19	0.001602333	0.029728
270	0.28	0.002361333	0.036053
285	0.29	0.002445667	0.043643
300	0.4	0.003373333	0.056293
315	0.49	0.004132333	0.069575
330	0.61	0.005144333	0.218845
360	1.12	0.009445333	0.1518
375	1.28	0.010794667	0.170143
390	1.41	0.011891	0.18975
405	1.59	0.013409	0.213153
420	1.78	0.015011333	0.237188
435	1.97	0.016613667	0.267548
450	2.26	0.019059333	0.292215
465	2.36	0.019902667	0.308028
480	2.51	0.021167667	0.329533
495	2.7	0.02277	0.354833
510	2.91	0.024541	0.386458

525	3.2	0.026986667	0.428835
540	3.58	0.030191333	0.464255
555	3.76	0.031709333	0.500308
570	4.15	0.034998333	1.13597
600	4.83	0.040733	0.62744
615	5.09	0.042925667	0.655903
630	5.28	0.044528	0.686263
645	5.57	0.046973667	0.7337
660	6.03	0.050853	0.774813
675	6.22	0.052455333	0.802643
690	6.47	0.054563667	0.848183
705	6.94	0.058527333	0.887398
720	7.09	0.059792333	0.913963
735	7.36	0.062069333	0.95381
750	7.72	0.065105333	0.996188
765	8.03	0.067719667	1.027813
780	8.22	0.069322	1.058173
795	8.51	0.071767667	1.093593
810	8.78	0.074044667	2.278265
840	9.23	0.077839667	1.193528
855	9.64	0.081297333	1.238435
870	9.94	0.083827333	1.268163
885	10.11	0.085261	1.296625
900	10.39	0.087622333	2.713425
930	11.06	0.093272667	2.857635
960	11.53	0.097236333	2.989195
990	12.1	0.102043333	3.113165
1020	12.51	0.105501	3.24346
1050	13.13	0.110729667	6.9069
1110	14.17	0.119500333	3.63308
1140	14.55	0.122705	3.738075
1170	15	0.1265	3.8456
1200	15.4	0.129873333	3.965775
1230	15.95	0.134511667	4.092275
1260	16.4	0.138306667	4.19221
1290	16.74	0.141174	8.73356
1350	17.78	0.149944667	4.55147
1380	18.2	0.153486667	4.66026
1410	18.64	0.157197333	4.767785
1440	19.05	0.160655	4.863925
1470	19.4	0.163606667	4.95374
1500	19.76	0.166642667	5.081505
1530	20.41	0.172124333	10.47673
1590	21	0.1771	5.37119

1620	21.46	0.180979333	5.47745	
1650	21.84	0.184184	5.572325	
1680	22.21	0.187304333	5.643165	
1710	22.4	0.188906667	5.6925	
1740	22.6	0.190593333	11.6886	
1800	23.6	0.199026667	12.0681	
1860	24.1	0.203243333	12.34134	
1920	24.68	0.208134667	25.53276	
2040	25.78	0.217411333	13.20154	
2100	26.4	0.22264	13.46719	
2160	26.83	0.226266333	27.89578	
2280	28.3	0.238663333	14.40076	
2340	28.62	0.241362	14.62846	
2400	29.2	0.246253333	30.2082	
2520	30.5	0.257216667	15.5848	
2580	31.1	0.262276667	15.89852	
2640	31.74	0.267674	32.83434	
2760	33.15	0.279565	16.94088	
2820	33.81	0.285131	17.25207	
2880	34.38	0.289938	35.40988	
3000	35.6	0.300226667	18.10721	
3060	35.97	0.303347	18.27672	
3120	36.27	0.305877	36.8874	
3240	36.63	0.308913	18.48924	
3300	36.45	0.307395	18.4437	
3360	36.45	0.307395	36.97848	
3480	36.63	0.308913	18.51201	
3540	36.54	0.308154	18.50442	
3600	36.6	0.30866		
		<b>Off-Gas</b>	639.9426	mgO <sub>3</sub>
		<b>Entrada</b>	1366.2	mgO <sub>3</sub>
		<b>Consumido</b>	1.452315	mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub>

<b>CA7</b>			
Q	500	mL/min	
Tempo	45	min	
Entrada	47	gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	
<b>Tempo (s)</b>	<b>offgas (gO<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup>)</b>	<b>Conc (mgO<sub>3</sub>/s)</b>	<b>Área</b>
0	0	0	0.075
15	1.2	0.01	0.238125
30	2.61	0.02175	0.344375
45	2.9	0.024166667	0.38625
60	3.28	0.027333333	0.44375

75	3.82	0.031833333	1.10125
105	4.99	0.041583333	0.64375
120	5.31	0.04425	1.48375
150	6.56	0.054666667	0.843125
165	6.93	0.05775	0.893125
180	7.36	0.061333333	0.95
195	7.84	0.065333333	1.00625
210	8.26	0.068833333	1.07625
225	8.96	0.074666667	1.143125
240	9.33	0.07775	1.205625
255	9.96	0.083	1.279375
270	10.51	0.087583333	1.34
285	10.93	0.091083333	1.393125
300	11.36	0.094666667	4.5675
345	13	0.108333333	1.659375
360	13.55	0.112916667	1.725625
375	14.06	0.117166667	1.7775
390	14.38	0.119833333	1.834375
405	14.97	0.12475	1.895
420	15.35	0.127916667	1.940625
435	15.7	0.130833333	2
450	16.3	0.135833333	2.05625
465	16.6	0.138333333	2.105625
480	17.09	0.142416667	2.161875
495	17.5	0.145833333	2.2125
510	17.9	0.149166667	2.2625
525	18.3	0.1525	2.3125
540	18.7	0.155833333	7.25625
585	20	0.166666667	2.52375
600	20.38	0.169833333	2.570625
615	20.75	0.172916667	2.603125
630	20.9	0.174166667	2.64375
645	21.4	0.178333333	2.70625
660	21.9	0.1825	2.75
675	22.1	0.184166667	2.78125
690	22.4	0.186666667	2.8125
705	22.6	0.188333333	2.85
720	23	0.191666667	2.89375
735	23.3	0.194166667	2.9375
750	23.7	0.1975	2.975
765	23.9	0.199166667	3.0125
780	24.3	0.2025	12.475
840	25.6	0.213333333	3.20625
855	25.7	0.214166667	3.23125

870	26	0.216666667	3.26875
885	26.3	0.219166667	3.30625
900	26.6	0.221666667	3.34375
915	26.9	0.224166667	3.375
930	27.1	0.225833333	3.4
945	27.3	0.2275	3.425
960	27.5	0.229166667	3.45
975	27.7	0.230833333	3.475
990	27.9	0.2325	3.5
1005	28.1	0.234166667	3.53125
1020	28.4	0.236666667	3.56875
1035	28.7	0.239166667	3.59375
1050	28.8	0.24	7.2875
1080	29.5	0.245833333	3.69375
1095	29.6	0.246666667	3.71875
1110	29.9	0.249166667	3.75
1125	30.1	0.250833333	3.76875
1140	30.2	0.251666667	3.79375
1155	30.5	0.254166667	3.825
1170	30.7	0.255833333	3.85
1185	30.9	0.2575	3.875
1200	31.1	0.259166667	3.9
1215	31.3	0.260833333	3.91875
1230	31.4	0.261666667	3.9375
1245	31.6	0.263333333	3.9625
1260	31.8	0.265	3.99375
1275	32.1	0.2675	4.01875
1290	32.2	0.268333333	8.1125
1320	32.7	0.2725	4.09375
1335	32.8	0.273333333	4.10625
1350	32.9	0.274166667	4.125
1365	33.1	0.275833333	4.15
1380	33.3	0.2775	4.175
1395	33.5	0.279166667	4.19375
1410	33.6	0.28	4.20625
1425	33.7	0.280833333	4.21875
1440	33.8	0.281666667	4.23125
1455	33.9	0.2825	4.24375
1470	34	0.283333333	4.2625
1485	34.2	0.285	4.2875
1500	34.4	0.286666667	4.30625
1515	34.5	0.2875	4.325
1530	34.7	0.289166667	8.725
1560	35.1	0.2925	4.39375



1575	35.2	0.293333333	4.40625
1590	35.3	0.294166667	4.425
1605	35.5	0.295833333	4.44375
1620	35.6	0.296666667	4.45625
1635	35.7	0.2975	4.46875
1650	35.8	0.298333333	4.48125
1665	35.9	0.299166667	4.5
1680	36.1	0.300833333	4.51875
1695	36.2	0.301666667	4.53125
1710	36.3	0.3025	4.55
1725	36.5	0.304166667	4.56875
1740	36.6	0.305	4.58125
1755	36.7	0.305833333	4.59375
1770	36.8	0.306666667	9.25
1800	37.2	0.31	4.65625
1815	37.3	0.310833333	4.66875
1830	37.4	0.311666667	4.675
1845	37.4	0.311666667	4.68125
1860	37.5	0.3125	9.4125
1890	37.8	0.315	9.475
1920	38	0.316666667	9.5125
1950	38.1	0.3175	9.55
1980	38.3	0.319166667	9.6
2010	38.5	0.320833333	9.65
2040	38.7	0.3225	9.6875
2070	38.8	0.323333333	9.7125
2100	38.9	0.324166667	9.75
2130	39.1	0.325833333	9.7875
2160	39.2	0.326666667	9.8125
2190	39.3	0.3275	9.83125
2220	39.35	0.327916667	9.85
2250	39.45	0.32875	9.86875
2280	39.5	0.329166667	9.8875
2310	39.6	0.33	9.9125
2340	39.7	0.330833333	9.93125
2370	39.75	0.33125	9.94375
2400	39.8	0.331666667	9.9575
2430	39.86	0.332166667	9.97
2460	39.9	0.3325	20
2520	40.1	0.334166667	10.0375
2550	40.2	0.335	10.05
2580	40.2	0.335	10.0575
2610	40.26	0.3355	10.07
2640	40.3	0.335833333	10.075

2670	40.3	0.335833333	10.0875	
2700	40.4	0.336666667		
			<b>Off-Gas</b>	653.21 mgO <sub>3</sub>
			<b>Entrada</b>	1057.5 mgO <sub>3</sub>
			<b>Consumido</b>	0.80858 mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub>

<b>CA12</b>			
Q	500	mL/min	
Tempo	30	min	
Entrada	45	gO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	
Tempo (s)	offgas (gO <sub>3</sub> /Nm <sup>3</sup> )	Conc (mgO <sub>3</sub> /s)	Área
0	0	0	0.025
15	0.4	0.003333333	0.085
30	0.96	0.008	0.1525
45	1.48	0.012333333	0.19875
60	1.7	0.014166667	0.225
75	1.9	0.015833333	0.256875
90	2.21	0.018416667	0.288125
105	2.4	0.02	0.31125
120	2.58	0.0215	0.328125
135	2.67	0.02225	0.34625
150	2.87	0.023916667	0.364375
165	2.96	0.024666667	0.38125
180	3.14	0.026166667	0.404375
195	3.33	0.02775	0.42125
210	3.41	0.028416667	0.449375
225	3.78	0.0315	0.484375
240	3.97	0.033083333	0.50875
255	4.17	0.03475	0.5325
270	4.35	0.03625	0.5675
285	4.73	0.039416667	0.594375
300	4.78	0.039833333	1.98375
345	5.8	0.048333333	0.739375
360	6.03	0.05025	0.770625
375	6.3	0.0525	0.80875
390	6.64	0.055333333	0.850625
405	6.97	0.058083333	0.8875
420	7.23	0.06025	0.919375
435	7.48	0.062333333	0.955
450	7.8	0.065	1.001875
465	8.23	0.068583333	1.048125
480	8.54	0.071166667	1.090625
495	8.91	0.07425	1.13125

510	9.19	0.076583333	1.160625
525	9.38	0.078166667	1.19
540	9.66	0.0805	3.77625
585	10.48	0.087333333	1.325
600	10.72	0.089333333	1.360625
615	11.05	0.092083333	1.403125
630	11.4	0.095	1.4525
645	11.84	0.098666667	1.50125
660	12.18	0.1015	1.539375
675	12.45	0.10375	1.576875
690	12.78	0.1065	1.613125
705	13.03	0.108583333	1.6475
720	13.33	0.111083333	1.6875
735	13.67	0.113916667	1.728125
750	13.98	0.1165	1.763125
765	14.23	0.118583333	1.795625
780	14.5	0.120833333	5.62125
825	15.48	0.129	1.95
840	15.72	0.131	1.9825
855	16	0.133333333	2.0125
870	16.2	0.135	2.0425
885	16.48	0.137333333	2.0775
900	16.76	0.139666667	2.113125
915	17.05	0.142083333	2.145
930	17.27	0.143916667	2.174375
945	17.52	0.146	2.20625
960	17.78	0.148166667	2.2425
975	18.1	0.150833333	2.283125
990	18.43	0.153583333	2.31625
1005	18.63	0.15525	2.346875
1020	18.92	0.157666667	7.24125
1065	19.7	0.164166667	2.4825
1080	20.02	0.166833333	2.51375
1095	20.2	0.168333333	2.54375
1110	20.5	0.170833333	2.574375
1125	20.69	0.172416667	2.603125
1140	20.96	0.174666667	2.64375
1155	21.34	0.177833333	2.679375
1170	21.53	0.179416667	2.703125
1185	21.72	0.181	2.73125
1200	21.98	0.183166667	2.768125
1215	22.31	0.185916667	2.798125
1230	22.46	0.187166667	2.82125
1245	22.68	0.189	2.85

1260	22.92	0.191	8.709375	
1305	23.53	0.196083333	2.9625	
1320	23.87	0.198916667	2.994375	
1335	24.04	0.200333333	3.0175	
1350	24.24	0.202	3.046875	
1365	24.51	0.20425	3.071875	
1380	24.64	0.205333333	3.09375	
1395	24.86	0.207166667	3.114375	
1410	24.97	0.208083333	9.4875	
1455	25.63	0.213583333	3.21875	
1470	25.87	0.215583333	3.244375	
1485	26.04	0.217	3.26625	
1500	26.22	0.2185	3.28875	
1515	26.4	0.22	3.3125	
1530	26.6	0.221666667	3.33625	
1545	26.78	0.223166667	3.36	
1560	26.98	0.224833333	3.383125	
1575	27.15	0.22625	3.4	
1590	27.25	0.227083333	3.421875	
1605	27.5	0.229166667	3.446875	
1620	27.65	0.230416667	3.466875	
1635	27.82	0.231833333	3.486875	
1650	27.97	0.233083333	10.59938	
1695	28.56	0.238	3.574375	
1710	28.63	0.238583333	3.588125	
1725	28.78	0.239833333	3.613125	
1740	29.03	0.241916667	3.634375	
1755	29.12	0.242666667	3.64625	
1770	29.22	0.2435	3.67125	
1785	29.52	0.246	3.695	
1800	29.6	0.246666667		
		<b>Off-Gas</b>	240.2525	mgO <sub>3</sub>
		<b>Entrada</b>	675	mgO <sub>3</sub>
		<b>Consumido</b>	0.869495	mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub>

**ANEXO B – Resultados apresentados pelo software PeakFit com a divisão de picos e respectivos valores de área e de tempo de retenção.**

**Resultados obtidos pelo uso do software PeakFit para o efluente HP7 (efluente primário da indústria Howe Sound)**

**Description: HP7 - Dose de ozônio = 0.00 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)

Y Variable: HP-7

**Fitted Parameters**

r<sup>2</sup> Coef Det DF Adj r<sup>2</sup> Fit Std Err F-value  
 0.99952111 0.99949677 0.00066252 41816.8893

Peak	Type	Anlytc	Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.15456514	1.22873053	0.15456514	1.22878561	584.128792	203.768516	
2	EVal4 Area Tailed	0.22970987	1.82610091	0.22970987	1.82618276	605.093632	93.4012219	
3	EVal4 Area Tailed	0.42879017	3.40870903	0.42879017	3.40886182	622.871991	80.8243083	
4	EVal4 Area Tailed	0.72952582	5.79943617	0.72952582	5.79969613	640.221320	82.1421602	
5	EVal4 Area Tailed	1.07761582	8.56661143	1.07761582	8.56699542	657.624206	84.7712997	
6	EVal4 Area Tailed	1.42157195	11.3009240	1.42157195	11.3014305	675.046344	86.2539812	
7	EVal4 Area Tailed	1.69472201	13.4723569	1.69472201	13.4729608	692.469593	82.2538526	
8	EVal4 Area Tailed	1.92988620	15.3418174	1.92988620	15.3425051	710.414734	75.9615597	
9	EVal4 Area Tailed	1.46178666	11.6206147	1.46178666	11.6211356	731.826137	79.0780087	
10	EVal4 Area Tailed	0.86915204	6.90940835	0.86915204	6.90971806	747.293351	99.8377859	
11	EVal4 Area Tailed	0.69554203	5.52927875	0.69554203	5.52952660	764.913406	83.9033772	
12	EVal4 Area Tailed	0.68315138	5.43077813	0.68315138	5.43102156	782.015533	74.9487760	
13	EVal4 Area Tailed	0.25591885	2.03445167	0.25591885	2.03454286	801.997955	90.0135445	
14	EVal4 Area Tailed	0.20881034	1.65995806	0.20881034	1.66003247	818.271410	89.3013919	
15	EVal4 Area Tailed	0.15737201	1.25104406	0.15737201	1.25110013	835.659095	85.5755051	
16	EVal4 Area Tailed	0.12020963	0.95561806	0.12020963	0.95566090	852.538916	84.3339709	
17	EVal4 Area Tailed	0.09559316	0.75992710	0.09559316	0.75996117	870.868242	99.2049507	
18	EVal4 Area Tailed	0.10092264	0.80229430	0.10092264	0.80233026	894.423925	210.689785	
19	EVal4 Area Tailed	0.26440844	2.10194054	0.26384461	2.09755233	948.341441	2131.88087	
	Total	12.5792542	100.000000	12.5786903	100.000000			

**Description: HP7-10 - Dose de ozônio = 0.32 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)  
Y Variable: HP-7-10

## Fitted Parameters

r<sup>2</sup> Coef Det DF Adj r<sup>2</sup> Fit Std Err F-value  
0.99962831 0.99961145 0.00058734 60537.4167

Peak	Type	Anlytc	Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.17287442	1.41294303	0.17287442	1.41296444	584.898035	304.480372	
2	EVal4 Area Tailed	0.21335859	1.74382963	0.21335859	1.74385605	605.201511	110.440765	
3	EVal4 Area Tailed	0.39073642	3.19358006	0.39073642	3.19362844	622.871931	87.4721492	
4	EVal4 Area Tailed	0.67660336	5.53003739	0.67660336	5.53012117	640.067999	86.5857923	
5	EVal4 Area Tailed	1.02542308	8.38102248	1.02542308	8.38114945	657.374824	88.4064777	
6	EVal4 Area Tailed	1.39058186	11.3655505	1.39058186	11.3657227	674.746391	88.5394971	
7	EVal4 Area Tailed	1.69540492	13.8569406	1.69540492	13.8571505	692.200524	83.0936134	
8	EVal4 Area Tailed	1.98519373	16.2254523	1.98519373	16.2256981	710.262085	76.1689782	
9	EVal4 Area Tailed	1.52574877	12.4703012	1.52574877	12.4704902	732.070196	74.9665068	
10	EVal4 Area Tailed	0.83666957	6.83829592	0.83666957	6.83839951	747.663621	107.916529	
11	EVal4 Area Tailed	0.70862993	5.79179800	0.70862993	5.79188574	764.931390	90.0417117	
12	EVal4 Area Tailed	0.65486084	5.35233066	0.65486084	5.35241174	781.455777	80.0433063	
13	EVal4 Area Tailed	0.24738802	2.02196009	0.24738802	2.02199072	801.765894	94.0449975	
14	EVal4 Area Tailed	0.17514886	1.43153255	0.17514886	1.43155423	817.235184	102.887611	
15	EVal4 Area Tailed	0.11691989	0.95561355	0.11691989	0.95562802	835.923667	123.851107	
16	EVal4 Area Tailed	0.11662039	0.95316568	0.11662039	0.95318012	859.101237	262.998068	
17	EVal4 Area Tailed	0.30289680	2.47564634	0.30271145	2.47416894	904.099900	2711.82367	
Total		12.2350594	100.000000	12.2348741	100.000000			

**Description: HP7-20 - Dose de ozônio = 0.41 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)  
Y Variable: HP-7-20

## Fitted Parameters

r<sup>2</sup> Coef Det DF Adj r<sup>2</sup> Fit Std Err F-value  
0.99955241 0.99952965 0.00049864 44741.6139

Peak	Type	Anlytc	Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
------	------	--------	------	--------	----------	--------	----------	---------

1	EVal4 Area Tailed	0.15079301	1.50076245	0.15079301	1.50076267	582.724216	282.170831
2	EVal4 Area Tailed	0.16725641	1.66461384	0.16725641	1.66461409	604.502044	99.9130120
3	EVal4 Area Tailed	0.28808585	2.86716488	0.28808585	2.86716531	622.277502	79.0847060
4	EVal4 Area Tailed	0.48000894	4.77727303	0.48000894	4.77727375	639.482652	78.1474019
5	EVal4 Area Tailed	0.70911009	7.05739458	0.70911009	7.05739565	656.757135	79.2106914
6	EVal4 Area Tailed	0.95126145	9.46739788	0.95126145	9.46739931	674.076458	78.1522432
7	EVal4 Area Tailed	1.18246477	11.7684412	1.18246477	11.7684430	691.419484	70.7572039
8	EVal4 Area Tailed	1.46472454	14.5776222	1.46472454	14.5776244	709.671526	62.5432821
9	EVal4 Area Tailed	1.36433181	13.5784669	1.36433181	13.5784689	731.677994	61.6003546
10	EVal4 Area Tailed	0.76146216	7.57842683	0.76146216	7.57842798	747.872880	97.9697565
11	EVal4 Area Tailed	0.81547091	8.11594706	0.81547091	8.11594829	765.242150	81.3616380
12	EVal4 Area Tailed	0.65686797	6.53745666	0.65686797	6.53745765	781.258202	73.7358545
13	EVal4 Area Tailed	0.24465449	2.43491571	0.24465449	2.43491608	802.258458	75.6350269
14	EVal4 Area Tailed	0.20243339	2.01471160	0.20243339	2.01471190	817.480485	85.1222744
15	EVal4 Area Tailed	0.14652092	1.45824461	0.14652092	1.45824483	834.934422	83.8787174
16	EVal4 Area Tailed	0.14858101	1.47874752	0.14858101	1.47874775	851.335501	76.5359666
17	EVal4 Area Tailed	0.08133260	0.80946004	0.08133260	0.80946016	869.107886	95.8758303
18	EVal4 Area Tailed	0.07018646	0.69852840	0.07018646	0.69852851	890.453973	168.713345
19	EVal4 Area Tailed	0.16221351	1.61442457	0.16221199	1.61440969	928.399236	1082.23166
	Total	10.0477603	100.000000	10.0477588	100.000000		

Description: HP7-35 - Dose de ozônio = 0.48 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>

X Variable: Time (s)

Y Variable: HP-7-35

Fitted Parameters

r <sup>2</sup>	Coef Det	DF Adj	r <sup>2</sup>	Fit Std Err	F-value
0.99960102	0.99958074		0.00036458	50195.9477	

Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.09834560	1.25066079	0.09834560	1.25066081	601.518206	156.123472
2	EVal4 Area Tailed	0.16328692	2.07651935	0.16328692	2.07651938	621.970293	85.6835680
3	EVal4 Area Tailed	0.30735411	3.90862136	0.30735411	3.90862141	639.705072	80.0780373
4	EVal4 Area Tailed	0.49988342	6.35701609	0.49988342	6.35701617	657.138288	81.8725425
5	EVal4 Area Tailed	0.71078045	9.03899309	0.71078045	9.03899320	674.623021	84.4006115
6	EVal4 Area Tailed	0.90981835	11.5701576	0.90981835	11.5701578	692.093490	82.8821062

7	EVal4 Area Tailed	1.11284773	14.1520817	1.11284773	14.1520819	710.105473	79.3361861
8	EVal4 Area Tailed	1.06580502	13.5538396	1.06580502	13.5538398	731.246208	78.5251829
9	EVal4 Area Tailed	0.65095308	8.27816862	0.65095308	8.27816873	747.647108	96.2643169
10	EVal4 Area Tailed	0.68595783	8.72332392	0.68595783	8.72332403	764.823093	81.2328589
11	EVal4 Area Tailed	0.52786110	6.71280823	0.52786110	6.71280831	782.031986	84.2058863
12	EVal4 Area Tailed	0.28634564	3.64145677	0.28634564	3.64145681	801.387991	87.9172808
13	EVal4 Area Tailed	0.20342791	2.58699222	0.20342791	2.58699225	817.879325	86.0581911
14	EVal4 Area Tailed	0.15959469	2.02956527	0.15959469	2.02956530	835.305343	81.3437013
15	EVal4 Area Tailed	0.15577147	1.98094538	0.15577147	1.98094541	852.355131	79.1518873
16	EVal4 Area Tailed	0.09487503	1.20652550	0.09487503	1.20652552	869.607170	87.9894960
17	EVal4 Area Tailed	0.06859743	0.87235338	0.06859743	0.87235339	887.064977	88.8825751
18	EVal4 Area Tailed	0.05855530	0.74464766	0.05855530	0.74464767	907.459447	130.970478
19	EVal4 Area Tailed	0.10343035	1.31532343	0.10343024	1.31532215	944.035419	666.891788
	Total	7.86349143	100.000000	7.86349132	100.000000		

**Description: HP7-60 - Dose de ozônio = 0.62 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)

Y Variable: HP-7-60

Fitted Parameters

r<sup>2</sup> Coef Det DF Adj r<sup>2</sup> Fit Std Err F-value  
0.99968124 0.99966591 0.00030975 66497.7335

Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.06686175	0.93575441	0.06686175	0.93575441	602.956268	140.037814
2	EVal4 Area Tailed	0.12825540	1.79498083	0.12825540	1.79498083	622.151714	77.4869220
3	EVal4 Area Tailed	0.26378915	3.69182482	0.26378915	3.69182482	639.382053	73.4949952
4	EVal4 Area Tailed	0.45173759	6.32223139	0.45173759	6.32223140	656.598339	76.5297740
5	EVal4 Area Tailed	0.65506384	9.16785601	0.65506384	9.16785602	673.956167	77.5791454
6	EVal4 Area Tailed	0.83822705	11.7312917	0.83822705	11.7312917	691.369773	70.9173185
7	EVal4 Area Tailed	1.05597857	14.7788031	1.05597857	14.7788031	709.447982	65.7748227
8	EVal4 Area Tailed	1.05067786	14.7046179	1.05067786	14.7046179	731.343090	63.5405363
9	EVal4 Area Tailed	0.61148120	8.55790121	0.61148120	8.55790122	749.127215	92.1664029
10	EVal4 Area Tailed	0.65725675	9.19854667	0.65725675	9.19854668	766.182652	79.9132016



11	EVal4	Area	Tailed	0.43501188	6.08814905	0.43501188	6.08814906	781.187243	78.6088471
12	EVal4	Area	Tailed	0.21041563	2.94484305	0.21041563	2.94484305	800.124305	77.0072286
13	EVal4	Area	Tailed	0.27748644	3.88352345	0.27748644	3.88352345	816.948935	68.2072569
14	EVal4	Area	Tailed	0.12571690	1.75945367	0.12571690	1.75945368	834.291927	84.4138212
15	EVal4	Area	Tailed	0.13311128	1.86294071	0.13311128	1.86294071	852.201695	68.2969576
16	EVal4	Area	Tailed	0.05716642	0.80006476	0.05716642	0.80006476	869.721294	92.2202834
17	EVal4	Area	Tailed	0.04405799	0.61660756	0.04405799	0.61660756	890.301168	132.726622
18	EVal4	Area	Tailed	0.08292817	1.16060979	0.08292816	1.16060968	924.066694	691.046729
	Total			7.14522387	100.000000	7.14522386	100.000000		

Description: HP7-90 - Dose de ozônio = 0.72 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>

X Variable: Time (s)

Y Variable: HP-7-90

Fitted Parameters

r<sup>2</sup> Coef Det DF Adj r<sup>2</sup> Fit Std Err F-value  
0.99981716 0.99980937 0.00021722 1.3112e+05

Peak	Type	Anlytc	Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2	
1	EVal4	Area	Tailed	0.10787843	1.74379642	0.10787843	1.74379642	640.477279	121.290979
2	EVal4	Area	Tailed	0.26432031	4.27259459	0.26432031	4.27259459	658.614724	85.9192155
3	EVal4	Area	Tailed	0.50625272	8.18330080	0.50625272	8.18330081	675.565780	84.2070227
4	EVal4	Area	Tailed	0.73516174	11.8834910	0.73516174	11.8834910	692.851762	82.7194891
5	EVal4	Area	Tailed	0.98147267	15.8649737	0.98147267	15.8649738	710.380351	79.7428131
6	EVal4	Area	Tailed	0.98526205	15.9262270	0.98526205	15.9262270	731.541794	73.2479694
7	EVal4	Area	Tailed	0.58849919	9.51277041	0.58849919	9.51277042	749.344580	96.4308006
8	EVal4	Area	Tailed	0.71985572	11.6360776	0.71985572	11.6360776	766.180706	83.3161730
9	EVal4	Area	Tailed	0.41252681	6.66827231	0.41252681	6.66827232	783.663869	93.2673781
10	EVal4	Area	Tailed	0.27649707	4.46942531	0.27649707	4.46942531	802.975417	83.7607780
11	EVal4	Area	Tailed	0.18483870	2.98781731	0.18483870	2.98781731	818.986847	90.4945819
12	EVal4	Area	Tailed	0.12524324	2.02448910	0.12524324	2.02448910	836.787298	84.6818854
13	EVal4	Area	Tailed	0.09876300	1.59645042	0.09876300	1.59645042	853.544730	83.6232332
14	EVal4	Area	Tailed	0.06130762	0.99100441	0.06130762	0.99100441	870.860616	96.1374401
15	EVal4	Area	Tailed	0.04806750	0.77698508	0.04806750	0.77698508	890.538411	157.004031

16	EVal4 Area Tailed	0.09046542	1.46232454	0.09046542	1.46232440	922.630027	685.671472
	Total	6.18641222	100.000000	6.18641221	100.000000		

**Resultados obtidos pelo uso do software PeakFit® para o efluente HA7 (efluente de extração alcalina da indústria Howe Sound)**

**Description: HA7 - Dose de ozônio = 0.00 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)

Y Variable: HA(2)

Fitted Parameters

r <sup>2</sup>	Coef Det	DF Adj	r <sup>2</sup>	Fit Std Err	F-value
0.99971318	0.99969912		0.00298044	72381.8122	

Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.39547047	0.48952733	0.39545724	0.48951103	483.844243	120.695046
2	EVal4 Area Tailed	0.83218315	1.03010571	0.83218315	1.03010588	502.829788	84.7704230
3	EVal4 Area Tailed	1.57667406	1.95166286	1.57667406	1.95166318	520.181047	79.8943959
4	EVal4 Area Tailed	2.55862550	3.16715706	2.55862550	3.16715757	537.189410	79.9617440
5	EVal4 Area Tailed	3.73920545	4.62852064	3.73920545	4.62852140	554.269412	81.6075297
6	EVal4 Area Tailed	4.99381154	6.18151639	4.99381154	6.18151740	571.418350	82.5969239
7	EVal4 Area Tailed	6.23436638	7.71711901	6.23436638	7.71712028	588.520647	82.6260581
8	EVal4 Area Tailed	7.56098848	9.35925872	7.56098848	9.35926025	605.670380	84.0973903
9	EVal4 Area Tailed	8.70959916	10.7810496	8.70959916	10.7810514	622.908360	85.4920856
10	EVal4 Area Tailed	9.15992214	11.3384753	9.15992214	11.3384772	639.920293	83.2717132
11	EVal4 Area Tailed	9.34245867	11.5644255	9.34245867	11.5644274	656.949615	79.7479703
12	EVal4 Area Tailed	8.46299778	10.4757977	8.46299778	10.4757994	675.824048	74.7038271
13	EVal4 Area Tailed	6.42454843	7.95253307	6.42454843	7.95253437	698.056536	69.4359201
14	EVal4 Area Tailed	3.16232909	3.91444270	3.16232909	3.91444334	713.055370	100.409407
15	EVal4 Area Tailed	2.62023018	3.24341351	2.62023018	3.24341404	731.609766	72.4810127
16	EVal4 Area Tailed	1.73317103	2.14538034	1.73317103	2.14538069	749.139809	71.7008294
17	EVal4 Area Tailed	0.79422112	0.98311497	0.79422112	0.98311513	770.953591	68.4895070
18	EVal4 Area Tailed	0.63241559	0.78282636	0.63241559	0.78282649	783.757199	98.0506424
19	EVal4 Area Tailed	0.78028195	0.96586057	0.78028195	0.96586072	804.382809	105.018522
20	EVal4 Area Tailed	1.07268928	1.32781269	1.07268928	1.32781291	841.028101	857.243023

Total 80.7861894 100.000000 80.7861762 100.000000

Description: HA7-5 - Dose de ozônio = 0.20 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>

X Variable: Time (s)

Y Variable: 7 - 5:00

Fitted Parameters

r<sup>2</sup> Coef Det DF Adj r<sup>2</sup> Fit Std Err F-value  
 0.99973644 0.99972353 0.00253817 78773.1204

Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.53698087	0.78007412	0.53698056	0.78007368	497.505408	166.567860
2	EVal4 Area Tailed	0.88581387	1.28682513	0.88581387	1.28682514	517.460751	95.3341712
3	EVal4 Area Tailed	1.58389919	2.30093629	1.58389919	2.30093630	535.079516	86.8953721
4	EVal4 Area Tailed	2.51807167	3.65801215	2.51807167	3.65801217	552.316319	86.8318517
5	EVal4 Area Tailed	3.66538901	5.32472435	3.66538901	5.32472438	569.634984	88.5307492
6	EVal4 Area Tailed	4.89045865	7.10438761	4.89045865	7.10438765	586.944253	88.8310949
7	EVal4 Area Tailed	6.21222151	9.02451747	6.21222151	9.02451751	604.215447	89.4678500
8	EVal4 Area Tailed	7.54091999	10.9547227	7.54091999	10.9547228	621.530063	90.9244417
9	EVal4 Area Tailed	8.37530926	12.1668432	8.37530926	12.1668432	638.700387	89.7640136
10	EVal4 Area Tailed	8.82435871	12.8191790	8.82435871	12.8191790	655.955953	87.4805413
11	EVal4 Area Tailed	8.02844569	11.6629532	8.02844569	11.6629532	674.465958	85.2446667
12	EVal4 Area Tailed	5.55794193	8.07404307	5.55794193	8.07404312	694.959564	91.2683803
13	EVal4 Area Tailed	3.46734168	5.03702025	3.46734168	5.03702028	711.077480	106.558969
14	EVal4 Area Tailed	2.25845675	3.28086859	2.25845675	3.28086861	729.022478	91.3562562
15	EVal4 Area Tailed	1.35031541	1.96160826	1.35031541	1.96160827	746.138277	88.1974636
16	EVal4 Area Tailed	0.78964393	1.14711870	0.78964393	1.14711870	764.432896	84.8675895
17	EVal4 Area Tailed	0.59404098	0.86296555	0.59404098	0.86296556	781.298298	84.2488169
18	EVal4 Area Tailed	0.47495716	0.68997204	0.47495716	0.68997204	799.811689	92.6568399
19	EVal4 Area Tailed	0.42696259	0.62025016	0.42696259	0.62025016	820.351046	167.082455
20	EVal4 Area Tailed	0.85563092	1.24297824	0.85563087	1.24297818	865.034853	1084.39141
	Total	68.8371598	100.000000	68.8371594	100.000000		

**Description: HA7-10 - Dose de ozônio = 0.35 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)

Y Variable: HA7-10

Fitted Parameters

r<sup>2</sup> Coef Det DF Adj r<sup>2</sup> Fit Std Err F-value  
 0.99973807 0.99972589 0.00251091 83633.6973

Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.49576213	0.76296686	0.49576209	0.76296680	499.256167	156.142980
2	EVal4 Area Tailed	0.86289431	1.32797509	0.86289431	1.32797509	519.052735	91.1033784
3	EVal4 Area Tailed	1.55676229	2.39582243	1.55676229	2.39582243	536.622704	82.0123449
4	EVal4 Area Tailed	2.51241910	3.86655695	2.51241910	3.86655695	553.810212	81.6514039
5	EVal4 Area Tailed	3.69651487	5.68885392	3.69651487	5.68885393	571.010350	82.7616371
6	EVal4 Area Tailed	5.06183011	7.79004360	5.06183011	7.79004362	588.256386	83.8910665
7	EVal4 Area Tailed	6.59341837	10.1471238	6.59341837	10.1471238	605.602074	85.9389411
8	EVal4 Area Tailed	7.91650254	12.1833208	7.91650254	12.1833208	622.920775	86.7649808
9	EVal4 Area Tailed	8.53539126	13.1357767	8.53539126	13.1357767	639.927173	84.0676413
10	EVal4 Area Tailed	8.67421929	13.3494300	8.67421929	13.3494300	657.020322	80.6124226
11	EVal4 Area Tailed	7.47401518	11.5023426	7.47401518	11.5023426	675.963988	77.5054991
12	EVal4 Area Tailed	4.46968394	6.87874386	4.46968394	6.87874387	698.058670	74.9503743
13	EVal4 Area Tailed	2.43994792	3.75502541	2.43994792	3.75502542	713.276567	100.396159
14	EVal4 Area Tailed	1.49820471	2.30570363	1.49820471	2.30570363	731.732242	82.4449866
15	EVal4 Area Tailed	1.06566955	1.64004166	1.06566955	1.64004167	749.098817	79.8319605
16	EVal4 Area Tailed	0.48242243	0.74243735	0.48242243	0.74243736	767.267425	101.221642
17	EVal4 Area Tailed	0.39167825	0.60278409	0.39167825	0.60278409	783.604015	100.289987
18	EVal4 Area Tailed	0.40130307	0.61759647	0.40130307	0.61759647	806.475669	158.283701
19	EVal4 Area Tailed	0.84956061	1.30745483	0.84956054	1.30745472	850.530088	1312.06641
	Total	64.9781999	100.000000	64.9781998	100.000000		

**Description: HA7-30 - Dose de ozônio = 0.70 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)

Y Variable: HA7-30(2)

Fitted Parameters

r <sup>2</sup>	Coef Det	DF	Adj r <sup>2</sup>	Fit	Std Err	F-value		
0.99972608	0.99971335			0.00221291		79974.4610		
Peak	Type	Anlytc	Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.58204246	1.05476666	0.58204246	1.05476667	515.295382	171.248045	
2	EVal4 Area Tailed	0.90615861	1.64212401	0.90615861	1.64212401	535.437190	91.1146734	
3	EVal4 Area Tailed	1.60142800	2.90207843	1.60142800	2.90207843	553.061595	81.2441978	
4	EVal4 Area Tailed	2.57258783	4.66199646	2.57258783	4.66199647	570.307922	80.9812006	
5	EVal4 Area Tailed	3.83596419	6.95146391	3.83596419	6.95146392	587.636897	82.9398093	
6	EVal4 Area Tailed	5.23939507	9.49473560	5.23939507	9.49473561	604.951511	84.0411678	
7	EVal4 Area Tailed	6.66965524	12.0866268	6.66965524	12.0866268	622.226967	85.6177718	
8	EVal4 Area Tailed	7.55779445	13.6960964	7.55779445	13.6960964	639.323126	84.4221509	
9	EVal4 Area Tailed	7.82839541	14.1864745	7.82839541	14.1864745	656.502027	81.1870232	
10	EVal4 Area Tailed	6.78225505	12.2906781	6.78225505	12.2906781	675.341622	78.5623940	
11	EVal4 Area Tailed	4.17341807	7.56299164	4.17341807	7.56299164	697.414624	75.6203081	
12	EVal4 Area Tailed	2.25873974	4.09324670	2.25873974	4.09324670	712.723617	100.675586	
13	EVal4 Area Tailed	1.64074344	2.97332515	1.64074344	2.97332515	730.847773	81.6421552	
14	EVal4 Area Tailed	1.04765199	1.89853571	1.04765199	1.89853572	748.264184	85.1494600	
15	EVal4 Area Tailed	0.55342271	1.00290248	0.55342271	1.00290248	766.434952	94.4051042	
16	EVal4 Area Tailed	0.43692940	0.79179544	0.43692940	0.79179544	782.316839	87.2764621	
17	EVal4 Area Tailed	0.33630013	0.60943693	0.33630013	0.60943693	800.388736	90.8177373	
18	EVal4 Area Tailed	0.40565731	0.73512472	0.40565731	0.73512473	821.003566	128.063685	
19	EVal4 Area Tailed	0.75356700	1.36560028	0.75356695	1.36560021	866.017348	1119.69132	
Total		55.1821061	100.000000	55.1821061	100.000000			

**Description: HA7-35 - Dose de ozônio = 0.72 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)

Y Variable: HA7-35

Fitted Parameters

r <sup>2</sup>	Coef Det	DF	Adj r <sup>2</sup>	Fit	Std Err	F-value		
0.99977378	0.99976383			0.00198608		1.0247e+05		
Peak	Type	Anlytc	Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.40951101	0.76966274	0.40951101	0.76966274	516.376594	170.600920	
2	EVal4 Area Tailed	0.70831960	1.33126386	0.70831960	1.33126386	535.912737	95.0649298	
3	EVal4 Area Tailed	1.34165918	2.52160518	1.34165918	2.52160520	553.469456	84.9220925	
4	EVal4 Area Tailed	2.27041131	4.26716487	2.27041131	4.26716489	570.706480	84.3557383	

5	EVal4 Area Tailed	3.50853708	6.59418235	3.50853708	6.59418238	587.933923	85.9251975
6	EVal4 Area Tailed	5.05413100	9.49907630	5.05413100	9.49907634	605.254483	88.6689447
7	EVal4 Area Tailed	6.56382142	12.3364908	6.56382142	12.3364908	622.536371	89.7845465
8	EVal4 Area Tailed	7.47712895	14.0530229	7.47712895	14.0530229	639.527325	86.9739791
9	EVal4 Area Tailed	7.87564570	14.8020222	7.87564570	14.8020223	656.694720	83.7091649
10	EVal4 Area Tailed	6.81945602	12.8169478	6.81945602	12.8169478	675.587423	81.3553059
11	EVal4 Area Tailed	4.02691890	7.56846427	4.02691890	7.56846430	697.735219	78.5176084
12	EVal4 Area Tailed	2.24457291	4.21860243	2.24457291	4.21860245	712.709712	106.400759
13	EVal4 Area Tailed	1.57088814	2.95243363	1.57088814	2.95243364	731.087071	86.0991147
14	EVal4 Area Tailed	1.05020495	1.97382636	1.05020495	1.97382637	748.348654	90.5894355
15	EVal4 Area Tailed	0.50526915	0.94963708	0.50526915	0.94963708	766.067206	107.824263
16	EVal4 Area Tailed	0.38477493	0.72317207	0.38477493	0.72317207	782.903290	115.181911
17	EVal4 Area Tailed	0.41632452	0.78246852	0.41632452	0.78246852	807.209651	226.683283
18	EVal4 Area Tailed	0.97897750	1.83995665	0.97897728	1.83995624	845.633790	1497.80758
	Total	53.2065523	100.000000	53.2065520	100.000000		

**Description: HA7-45 - Dose de ozônio = 0.78 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)

Y Variable: HA7-45

Fitted Parameters

r<sup>2</sup> Coef Det DF Adj r<sup>2</sup> Fit Std Err F-value  
0.99970815 0.99969532 0.00209305 79419.3797

Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.75750995	1.50172352	0.75750995	1.50172355	531.019228	205.427347
2	EVal4 Area Tailed	1.10057966	2.18184112	1.10057966	2.18184115	551.564002	97.7097701
3	EVal4 Area Tailed	1.89921932	3.76510211	1.89921932	3.76510217	569.341063	83.5111131
4	EVal4 Area Tailed	3.06356544	6.07335688	3.06356544	6.07335698	586.696609	83.5986704
5	EVal4 Area Tailed	4.44113026	8.80430646	4.44113026	8.80430660	603.997600	84.9342981
6	EVal4 Area Tailed	5.90383005	11.7040316	5.90383005	11.7040318	621.252357	86.6276570
7	EVal4 Area Tailed	6.92296061	13.7244042	6.92296061	13.7244044	638.338259	85.0860550
8	EVal4 Area Tailed	7.44121559	14.7518174	7.44121559	14.7518176	655.602346	81.6357703
9	EVal4 Area Tailed	6.58398121	13.0523954	6.58398121	13.0523956	674.409221	79.8191420
10	EVal4 Area Tailed	4.10941640	8.14670124	4.10941640	8.14670137	696.495163	77.3550591
11	EVal4 Area Tailed	2.34799335	4.65477295	2.34799335	4.65477303	711.728825	102.185491
12	EVal4 Area Tailed	1.74985778	3.46900075	1.74985778	3.46900080	729.840653	83.6360745

13	EVal4 Area Tailed	1.10769835	2.19595354	1.10769835	2.19595357	747.427952	90.5674752
14	EVal4 Area Tailed	0.66008669	1.30858704	0.66008669	1.30858706	764.852731	95.0791555
15	EVal4 Area Tailed	0.48309759	0.95771549	0.48309759	0.95771551	781.583325	88.7359280
16	EVal4 Area Tailed	0.39581588	0.78468409	0.39581588	0.78468411	799.793553	99.1245282
17	EVal4 Area Tailed	0.52908839	1.04888982	0.52908839	1.04888983	820.921238	135.663474
18	EVal4 Area Tailed	0.94565762	1.87471635	0.94565681	1.87471477	867.583824	1449.37463
	Total	50.4427042	100.000000	50.4427033	100.000000		

**Resultados obtidos pelo uso do software PeakFit® para o efluente HA12 (efluente de extração alcalina da indústria Howe Sound)**

**Description: HA12 - Dose de ozônio = 0.00 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)

Y Variable: HA(2)

Fitted Parameters

r<sup>2</sup> Coef Det DF Adj r<sup>2</sup> Fit Std Err F-value  
0.99971270 0.99969862 0.00298303 72260.6911

Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.39676355	0.49106518	0.39674952	0.49104790	483.826616	121.231382
2	EVal4 Area Tailed	0.83282292	1.03076590	0.83282292	1.03076607	502.826537	84.8446909
3	EVal4 Area Tailed	1.57720058	1.95206512	1.57720058	1.95206546	520.180251	79.9017704
4	EVal4 Area Tailed	2.55914709	3.16739788	2.55914709	3.16739843	537.188927	79.9577924
5	EVal4 Area Tailed	3.73972631	4.62857381	3.73972631	4.62857461	554.269020	81.6014625
6	EVal4 Area Tailed	4.99432355	6.18136015	4.99432355	6.18136122	571.418015	82.5901997
7	EVal4 Area Tailed	6.23486279	7.71674721	6.23486279	7.71674855	588.520354	82.6187447
8	EVal4 Area Tailed	7.56147244	9.35866167	7.56147244	9.35866329	605.670128	84.0893966
9	EVal4 Area Tailed	8.71006457	10.7802479	8.71006457	10.7802498	622.908177	85.4843193
10	EVal4 Area Tailed	9.16036070	11.3375691	9.16036070	11.3375711	639.920188	83.2662651
11	EVal4 Area Tailed	9.34288511	11.5634754	9.34288511	11.5634774	656.949476	79.7454722
12	EVal4 Area Tailed	8.46346474	10.4750369	8.46346474	10.4750387	675.823744	74.7030074
13	EVal4 Area Tailed	6.42511374	7.95221647	6.42511374	7.95221785	698.056057	69.4392476
14	EVal4 Area Tailed	3.16271466	3.91441968	3.16271466	3.91442036	713.055090	100.400239
15	EVal4 Area Tailed	2.62061846	3.24347960	2.62061846	3.24348016	731.609594	72.4793959
16	EVal4 Area Tailed	1.73358030	2.14561272	1.73358030	2.14561310	749.139665	71.7027787
17	EVal4 Area Tailed	0.79458795	0.98344335	0.79458795	0.98344352	770.952086	68.5009761
18	EVal4 Area Tailed	0.63275724	0.78314918	0.63275724	0.78314932	783.757661	98.0355967
19	EVal4 Area Tailed	0.78060755	0.96614013	0.78060755	0.96614029	804.382281	105.011508

20	EVal4 Area Tailed	1.07344032	1.32857256	1.07344032	1.32857279	841.027537	856.572039
	Total	80.7965146	100.000000	80.7965005	100.000000		

**Description: HA12-5 - Dose de ozônio = 0.21 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)

Y Variable: HA12-5(2)

Fitted Parameters

r <sup>2</sup>	Coef Det	DF Adj	r <sup>2</sup>	Fit Std Err	F-value
0.99973734	0.99972513	0.00278103	83403.0322		

Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.87136129	1.16713937	0.87136000	1.16713767	499.075504	185.976209
2	EVal4 Area Tailed	1.28381952	1.71960395	1.28381952	1.71960399	519.219359	96.1927922
3	EVal4 Area Tailed	2.13604002	2.86110532	2.13604002	2.86110538	536.838677	83.3790487
4	EVal4 Area Tailed	3.23236765	4.32957444	3.23236765	4.32957453	554.035613	82.4833643
5	EVal4 Area Tailed	4.47298255	5.99130824	4.47298255	5.99130837	571.224727	83.0833233
6	EVal4 Area Tailed	5.84867557	7.83397157	5.84867557	7.83397174	588.445433	84.0842885
7	EVal4 Area Tailed	7.27994189	9.75107220	7.27994189	9.75107241	605.679261	85.1166369
8	EVal4 Area Tailed	8.62403985	11.5514157	8.62403985	11.5514160	622.924396	86.3392412
9	EVal4 Area Tailed	9.22625087	12.3580435	9.22625087	12.3580437	639.923064	83.6350396
10	EVal4 Area Tailed	9.39322832	12.5817004	9.39322832	12.5817006	656.992219	79.7447752
11	EVal4 Area Tailed	8.38721136	11.2341973	8.38721136	11.2341975	675.958789	75.1292449
12	EVal4 Area Tailed	5.55608790	7.44206685	5.55608790	7.44206701	698.253011	70.5050506
13	EVal4 Area Tailed	2.75082549	3.68457584	2.75082549	3.68457592	713.637067	101.963868
14	EVal4 Area Tailed	1.79853333	2.40903411	1.79853333	2.40903416	731.779680	79.3532690
15	EVal4 Area Tailed	1.24414749	1.66646550	1.24414749	1.66646554	749.063514	74.2540572
16	EVal4 Area Tailed	0.54224312	0.72630412	0.54224312	0.72630413	769.009342	89.1333305
17	EVal4 Area Tailed	0.46913300	0.62837724	0.46913300	0.62837725	783.222285	107.396399
18	EVal4 Area Tailed	0.51873462	0.69481581	0.51873462	0.69481582	806.239094	148.081685
19	EVal4 Area Tailed	1.02223676	1.36922857	1.02223647	1.36922821	851.799807	1470.16282
	Total	74.6578606	100.000000	74.6578590	100.000000		

**Description: HA12-10 - Dose de ozônio = 0.41 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**



X Variable: Time (s)  
 Y Variable: HA12-10(2)

Fitted Parameters

r<sup>2</sup> Coef Det DF Adj r<sup>2</sup> Fit Std Err F-value  
 0.99974465 0.99973278 0.00254640 85789.2185

Peak	Type	Anlytc	Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.62328549	0.92549852	0.62328523	0.92549814	499.451538	173.656782	
2	EVal4 Area Tailed	0.97843620	1.45285149	0.97843620	1.45285150	519.482964	94.1843188	
3	EVal4 Area Tailed	1.68852977	2.50724882	1.68852977	2.50724883	537.103703	83.0408147	
4	EVal4 Area Tailed	2.63577919	3.91379197	2.63577919	3.91379199	554.297621	82.1604212	
5	EVal4 Area Tailed	3.78987245	5.62747153	3.78987245	5.62747157	571.498932	83.1126137	
6	EVal4 Area Tailed	5.11013661	7.58789345	5.11013661	7.58789349	588.707808	83.9777781	
7	EVal4 Area Tailed	6.56716588	9.75139390	6.56716588	9.75139396	605.927218	85.0931000	
8	EVal4 Area Tailed	7.92165257	11.7626318	7.92165257	11.7626319	623.087636	85.8100396	
9	EVal4 Area Tailed	8.78349725	13.0423600	8.78349725	13.0423601	640.112585	84.6434687	
10	EVal4 Area Tailed	8.93412398	13.2660212	8.93412398	13.2660213	657.250615	80.9407434	
11	EVal4 Area Tailed	7.89404368	11.7216362	7.89404368	11.7216363	676.156165	76.7393681	
12	EVal4 Area Tailed	5.01272174	7.44324494	5.01272174	7.44324498	698.304620	75.2164329	
13	EVal4 Area Tailed	2.57104226	3.81766598	2.57104226	3.81766601	713.425961	106.094448	
14	EVal4 Area Tailed	1.56463950	2.32328776	1.56463950	2.32328777	731.728320	83.9095507	
15	EVal4 Area Tailed	1.06398901	1.57988638	1.06398901	1.57988639	749.274410	77.4427398	
16	EVal4 Area Tailed	0.48635747	0.72217808	0.48635747	0.72217809	768.313235	91.9947721	
17	EVal4 Area Tailed	0.41050795	0.60955133	0.41050795	0.60955133	783.731566	102.905719	
18	EVal4 Area Tailed	0.42637610	0.63311348	0.42637610	0.63311349	806.892522	157.631264	
19	EVal4 Area Tailed	0.88376238	1.31227310	0.88376224	1.31227289	851.908873	1384.47826	
Total		67.3459195	100.000000	67.3459191	100.000000			

**Description: HA12-15 - Dose de ozônio = 0.64 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)  
 Y Variable: HA12-15

Fitted Parameters

r<sup>2</sup> Coef Det DF Adj r<sup>2</sup> Fit Std Err F-value  
 0.99969825 0.99968423 0.00265414 72595.4648

Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.42349856	0.67290645	0.42349848	0.67290633	498.609920	158.866721
2	EVal4 Area Tailed	0.70594009	1.12168419	0.70594009	1.12168419	518.510752	88.7405572
3	EVal4 Area Tailed	1.27673823	2.02863827	1.27673823	2.02863827	536.076412	79.5567609
4	EVal4 Area Tailed	2.08836286	3.31824701	2.08836286	3.31824702	553.270656	79.1023176
5	EVal4 Area Tailed	3.15312002	5.01006376	3.15312002	5.01006376	570.486455	80.1467870
6	EVal4 Area Tailed	4.47953678	7.11763737	4.47953678	7.11763738	587.744217	81.2349661
7	EVal4 Area Tailed	6.09206752	9.67982395	6.09206752	9.67982397	605.093808	83.4076892
8	EVal4 Area Tailed	7.63362353	12.1292372	7.63362353	12.1292372	622.410487	84.4479351
9	EVal4 Area Tailed	8.51102710	13.5233636	8.51102710	13.5233636	639.396300	82.1237027
10	EVal4 Area Tailed	8.79044570	13.9673381	8.79044570	13.9673381	656.449580	78.9983422
11	EVal4 Area Tailed	7.81293688	12.4141522	7.81293688	12.4141522	675.333022	75.0259282
12	EVal4 Area Tailed	4.82984116	7.67424393	4.82984116	7.67424394	697.592332	70.8737257
13	EVal4 Area Tailed	2.36411793	3.75640047	2.36411793	3.75640048	713.274877	101.977080
14	EVal4 Area Tailed	1.51463978	2.40664542	1.51463978	2.40664542	730.847529	81.6874970
15	EVal4 Area Tailed	1.02409476	1.62720735	1.02409476	1.62720735	748.718961	76.0755473
16	EVal4 Area Tailed	0.50843135	0.80785808	0.50843135	0.80785808	766.711569	92.5491693
17	EVal4 Area Tailed	0.41605310	0.66107619	0.41605310	0.66107619	783.148140	95.9487104
18	EVal4 Area Tailed	0.42676873	0.67810250	0.42676873	0.67810250	805.409919	149.752330
19	EVal4 Area Tailed	0.88448233	1.40537398	0.88448231	1.40537396	848.151895	1177.60975
	Total	62.9357264	100.000000	62.9357263	100.000000		

**Description: HA12-20 - Dose de ozônio = 0.76 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)

Y Variable: HA12-20(2)

Fitted Parameters

r<sup>2</sup> Coef Det DF Adj r<sup>2</sup> Fit Std Err F-value  
0.99979610 0.99978713 0.00207820 1.1368e+05

Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.93481139	1.57007469	0.93481131	1.57007517	515.439206	268.196122
2	EVal4 Area Tailed	1.14544929	1.92385434	1.14544929	1.92385508	535.914044	113.345608
3	EVal4 Area Tailed	1.85012851	3.10740754	1.85012851	3.10740875	553.770923	89.8058178
4	EVal4 Area Tailed	2.85785493	4.79994762	2.85785493	4.79994949	570.959188	85.9830502
5	EVal4 Area Tailed	4.14954484	6.96942230	4.14954484	6.96942501	588.153432	86.8216923

6	EVal4 Area Tailed	5.66006325	9.50643324	5.66006325	9.50643694	605.362245	88.3529541
7	EVal4 Area Tailed	7.24715365	12.1720517	7.24715365	12.1720564	622.599032	89.7383383
8	EVal4 Area Tailed	8.22803888	13.8195103	8.22803888	13.8195157	639.689450	87.1396504
9	EVal4 Area Tailed	8.47443654	14.2333507	8.47443654	14.2333562	656.907311	82.4658063
10	EVal4 Area Tailed	7.44208023	12.4994432	7.44208023	12.4994480	675.846686	77.0186611
11	EVal4 Area Tailed	4.67054086	7.84446797	4.67054086	7.84447102	698.003996	69.8783746
12	EVal4 Area Tailed	2.25246173	3.78315155	2.25246173	3.78315302	713.732818	111.718349
13	EVal4 Area Tailed	1.47190978	2.47216531	1.47190978	2.47216627	730.859050	91.3658382
14	EVal4 Area Tailed	0.95119150	1.59758613	0.95119150	1.59758675	748.664039	82.5449578
15	EVal4 Area Tailed	0.43198127	0.72553979	0.43198127	0.72554007	767.845556	103.858897
16	EVal4 Area Tailed	0.37395344	0.62807839	0.37395344	0.62807864	783.419392	121.720346
17	EVal4 Area Tailed	0.39665825	0.66621256	0.39665825	0.66621282	807.773902	222.869512
18	EVal4 Area Tailed	1.00103576	1.68130270	1.00101269	1.68126461	856.883944	2375.94031
	Total	59.5392941	100.000000	59.5392710	100.000000		

**Description: HA12-60 - Dose de ozônio = 1.45 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)

Y Variable: HA12-60

Fitted Parameters

r<sup>2</sup> Coef Det DF Adj r<sup>2</sup> Fit Std Err F-value  
0.99971625 0.99970519 0.00185192 92338.8392

Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.77570653	1.87234277	0.77570653	1.87234283	548.772187	228.324267
2	EVal4 Area Tailed	1.07871379	2.60371916	1.07871379	2.60371925	569.250040	100.072553
3	EVal4 Area Tailed	1.97566521	4.76871382	1.97566521	4.76871397	587.035485	84.4160215
4	EVal4 Area Tailed	3.35116974	8.08880442	3.35116974	8.08880468	604.376085	84.1755498
5	EVal4 Area Tailed	4.98252289	12.0264434	4.98252289	12.0264438	621.599464	85.3857541
6	EVal4 Area Tailed	6.23984983	15.0612857	6.23984983	15.0612862	638.525139	83.0097745
7	EVal4 Area Tailed	6.93538977	16.7401283	6.93538977	16.7401288	655.667866	80.1541935
8	EVal4 Area Tailed	6.22387548	15.0227280	6.22387548	15.0227285	674.410540	76.5625889
9	EVal4 Area Tailed	3.85264228	9.29922156	3.85264228	9.29922186	697.223805	70.4581808
10	EVal4 Area Tailed	1.88270453	4.54433224	1.88270453	4.54433238	711.657557	111.693427
11	EVal4 Area Tailed	1.43181919	3.45601874	1.43181919	3.45601885	730.062399	81.3279974
12	EVal4 Area Tailed	0.77125593	1.86160024	0.77125593	1.86160030	747.262055	92.7445950
13	EVal4 Area Tailed	0.44780093	1.08086860	0.44780093	1.08086864	764.300473	95.2323210

14	EVal4 Area Tailed	0.33840427	0.81681508	0.33840427	0.81681510	781.665500	105.974333
15	EVal4 Area Tailed	0.31004136	0.74835479	0.31004136	0.74835481	803.678850	202.169682
16	EVal4 Area Tailed	0.83216712	2.00862314	0.83216582	2.00862006	850.697009	1798.56522
	Total	41.4297289	100.000000	41.4297275	100.000000		

Resultados obtidos pelo uso do software PeakFit® para o efluente CA7 (efluente de extração alcalina da indústria Catalyst Paper)

Description: CA7 - Dose de ozônio = 0.00 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>

X Variable: Time (s)

Y Variable: CA7

Fitted Parameters

r<sup>2</sup> Coef Det DF Adj r<sup>2</sup> Fit Std Err F-value  
0.99983900 0.99983015 0.00257217 1.1455e+05

Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.45286919	0.44215694	0.45286503	0.44215344	431.984087	82.4258724
2	EVal4 Area Tailed	0.50526077	0.49330924	0.50526077	0.49330986	451.607948	85.5555825
3	EVal4 Area Tailed	0.70260670	0.68598711	0.70260670	0.68598798	469.501301	87.7426584
4	EVal4 Area Tailed	1.11416452	1.08780987	1.11416452	1.08781124	487.056962	88.4373242
5	EVal4 Area Tailed	1.78848748	1.74618227	1.78848748	1.74618446	504.342389	89.1248316
6	EVal4 Area Tailed	2.74110693	2.67626828	2.74110693	2.67627164	521.530666	90.2827681
7	EVal4 Area Tailed	3.96700570	3.87316942	3.96700570	3.87317428	538.722399	91.7434183
8	EVal4 Area Tailed	5.39704745	5.26938470	5.39704745	5.26939131	555.916375	92.8851990
9	EVal4 Area Tailed	6.97789985	6.81284332	6.97789985	6.81285187	573.120972	94.1838950
10	EVal4 Area Tailed	8.51029543	8.30899134	8.51029543	8.30900177	590.299848	95.2436434
11	EVal4 Area Tailed	9.71765934	9.48779604	9.71765934	9.48780795	607.401159	95.7029449
12	EVal4 Area Tailed	10.1120750	9.87288211	10.1120750	9.87289450	624.242576	93.4537662
13	EVal4 Area Tailed	10.3019020	10.0582189	10.3019020	10.0582316	641.159426	92.4421411
14	EVal4 Area Tailed	10.3467309	10.1019875	10.3467309	10.1020001	658.912761	91.3949258
15	EVal4 Area Tailed	9.41232892	9.18968796	9.41232892	9.18969949	678.147974	85.8817555
16	EVal4 Area Tailed	7.12783434	6.95923124	7.12783434	6.95923997	699.788216	79.3035949
17	EVal4 Area Tailed	3.58319555	3.49843798	3.58319555	3.49844237	715.505982	123.022037
18	EVal4 Area Tailed	3.01458082	2.94327337	3.01458082	2.94327706	732.818673	95.6736449
19	EVal4 Area Tailed	1.93740107	1.89157343	1.93740107	1.89157581	748.133661	80.7870226

20	EVal4 Area Tailed	0.87949844	0.85869462	0.87949844	0.85869570	769.177352	70.7061820
21	EVal4 Area Tailed	0.84166741	0.82175845	0.84166741	0.82175949	784.567084	83.7404588
22	EVal4 Area Tailed	0.78898981	0.77032690	0.78898981	0.77032787	806.015687	98.8289919
23	EVal4 Area Tailed	0.66691566	0.65114031	0.66691566	0.65114113	826.392537	311.726970
24	EVal4 Area Tailed	1.53520266	1.49888869	1.53507825	1.49876911	875.663889	2400.22933
	Total	102.422726	100.000000	102.422597	100.000000		

**Description: CA7-5 - Dose de ozônio = 0.20 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)

Y Variable: CA7-5

Fitted Parameters

r<sup>2</sup> Coef Det DF Adj r<sup>2</sup> Fit Std Err F-value  
0.99985936 0.99985229 0.00231007 1.4369e+05

Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.63319138	0.68406092	0.63258532	0.68341154	441.554641	235.521657
2	EVal4 Area Tailed	0.57965260	0.62622092	0.57965260	0.62622585	467.834415	129.248964
3	EVal4 Area Tailed	0.84826442	0.91641257	0.84826442	0.91641977	486.522148	98.6206058
4	EVal4 Area Tailed	1.40781376	1.52091516	1.40781376	1.52092712	503.854885	92.2404545
5	EVal4 Area Tailed	2.26695386	2.44907714	2.26695386	2.44909640	521.121620	93.1140649
6	EVal4 Area Tailed	3.36734862	3.63787577	3.36734862	3.63790438	538.357876	94.0760746
7	EVal4 Area Tailed	4.71979292	5.09897318	4.71979292	5.09901328	555.545007	95.2967181
8	EVal4 Area Tailed	6.29304131	6.79861371	6.29304131	6.79866718	572.742560	96.9499307
9	EVal4 Area Tailed	7.92849781	8.56546004	7.92849781	8.56552740	589.935574	98.4600816
10	EVal4 Area Tailed	9.40696745	10.1627075	9.40696745	10.1627874	607.128519	99.5969512
11	EVal4 Area Tailed	9.95536574	10.7551631	9.95536574	10.7552477	624.025055	96.2206072
12	EVal4 Area Tailed	10.1727317	10.9899919	10.1727317	10.9900783	640.894912	93.5151065
13	EVal4 Area Tailed	10.2101177	11.0303814	10.2101177	11.0304682	658.639529	92.7753207
14	EVal4 Area Tailed	8.94295125	9.66141297	8.94295125	9.66148895	677.852438	85.3330064
15	EVal4 Area Tailed	5.97713701	6.45733019	5.97713701	6.45738097	699.364041	74.4015510
16	EVal4 Area Tailed	2.97304525	3.21189472	2.97304525	3.21191998	715.835467	125.707389
17	EVal4 Area Tailed	2.45990855	2.65753349	2.45990855	2.65755439	732.134687	107.748264
18	EVal4 Area Tailed	1.40976628	1.52302454	1.40976628	1.52303652	747.421901	86.1144698
19	EVal4 Area Tailed	0.60253726	0.65094410	0.60253726	0.65094922	768.144668	73.9111009
20	EVal4 Area Tailed	0.49684723	0.53676310	0.49684723	0.53676732	784.631281	103.393135
21	EVal4 Area Tailed	0.57195017	0.61789969	0.57195017	0.61790455	810.522814	208.811421

22	EVal4 Area Tailed	1.33971353	1.44734387	1.33959168	1.44722362	854.645610	2920.64785
	Total	92.5635958	100.000000	92.5628678	100.000000		

**Description: CA7-10 - Dose de ozônio = 0.35 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)

Y Variable: CA7-10

Fitted Parameters

r <sup>2</sup>	Coef Det	DF	Adj r <sup>2</sup>	Fit	Std Err	F-value
0.99982799	0.99981975			0.00232904		1.2336e+05

Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.88449658	1.07837032	0.87871121	1.07139256	459.235981	672.732737
2	EVal4 Area Tailed	0.65477393	0.79829451	0.65477393	0.79835093	485.327460	155.614202
3	EVal4 Area Tailed	1.03528896	1.26221503	1.03528896	1.26230423	503.982971	100.742371
4	EVal4 Area Tailed	1.73288384	2.11271646	1.73288384	2.11286577	521.227509	91.0096387
5	EVal4 Area Tailed	2.70067929	3.29264402	2.70067929	3.29287672	538.361250	90.7178586
6	EVal4 Area Tailed	3.91432202	4.77230637	3.91432202	4.77264364	555.553997	92.0874441
7	EVal4 Area Tailed	5.40442598	6.58902777	5.40442598	6.58949343	572.857580	94.4236304
8	EVal4 Area Tailed	6.93580071	8.45606614	6.93580071	8.45666374	590.108021	95.3725728
9	EVal4 Area Tailed	8.34495693	10.1740968	8.34495693	10.1748158	607.204286	95.6704201
10	EVal4 Area Tailed	9.10635458	11.1023860	9.10635458	11.1031706	624.014008	93.3857220
11	EVal4 Area Tailed	9.45218343	11.5240174	9.45218343	11.5248319	640.826766	91.5118454
12	EVal4 Area Tailed	9.50931158	11.5936676	9.50931158	11.5944869	658.488244	91.2589407
13	EVal4 Area Tailed	8.27713757	10.0914120	8.27713757	10.0921252	677.595149	84.1957332
14	EVal4 Area Tailed	5.43053584	6.62086068	5.43053584	6.62132859	699.063425	77.2895058
15	EVal4 Area Tailed	2.77666543	3.38528564	2.77666543	3.38552488	715.496688	129.710902
16	EVal4 Area Tailed	2.25353348	2.74748785	2.25353348	2.74768202	731.808683	105.291575
17	EVal4 Area Tailed	1.25126939	1.52553644	1.25126939	1.52564425	748.020058	88.1121537
18	EVal4 Area Tailed	0.55717987	0.67930871	0.55717987	0.67935672	768.236283	73.8517611
19	EVal4 Area Tailed	0.43170428	0.52633000	0.43170428	0.52636719	785.007145	96.9359106
20	EVal4 Area Tailed	0.44158016	0.53837058	0.44158016	0.53840863	810.996463	210.913013
21	EVal4 Area Tailed	0.92651573	1.12959969	0.92650490	1.12966631	851.580403	2211.52611
	Total	82.0215996	100.000000	82.0158034	100.000000		

**Description: CA7-20 - Dose de ozônio = 0.53 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)

Y Variable: CA7-20

Fitted Parameters

r <sup>2</sup>	Coef Det	DF	Adj r <sup>2</sup>	Fit Std Err	F-value
0.99987098	0.99986511			0.00180973	1.7308e+05

Peak	Type	Anlytc	Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.80720846	1.13375239	0.80689384	1.13331664	481.230676	789.962877	
2	EVal4 Area Tailed	0.68076772	0.95616197	0.68076772	0.95616716	502.329427	160.956083	
3	EVal4 Area Tailed	1.11675417	1.56852012	1.11675417	1.56852862	520.923133	105.289633	
4	EVal4 Area Tailed	1.87409274	2.63222852	1.87409274	2.63224279	538.173809	94.5802133	
5	EVal4 Area Tailed	2.90610908	4.08173142	2.90610908	4.08175355	555.254660	93.7063006	
6	EVal4 Area Tailed	4.21340678	5.91787658	4.21340678	5.91790866	572.409010	95.4381367	
7	EVal4 Area Tailed	5.73178656	8.05049386	5.73178656	8.05053749	589.606886	97.4859206	
8	EVal4 Area Tailed	7.35153683	10.3254895	7.35153683	10.3255455	606.886092	99.8798887	
9	EVal4 Area Tailed	8.52555170	11.9744343	8.52555170	11.9744992	624.163560	99.6886908	
10	EVal4 Area Tailed	8.73906862	12.2743263	8.73906862	12.2743928	641.239226	94.5695008	
11	EVal4 Area Tailed	8.52805878	11.9779556	8.52805878	11.9780205	658.605965	89.3475962	
12	EVal4 Area Tailed	7.61564864	10.6964438	7.61564864	10.6965018	677.373546	83.5533859	
13	EVal4 Area Tailed	4.98032728	6.99504313	4.98032728	6.99508105	698.549172	72.7991879	
14	EVal4 Area Tailed	2.58380058	3.62903791	2.58380058	3.62905758	715.767036	123.217854	
15	EVal4 Area Tailed	2.17151206	3.04996432	2.17151206	3.04998085	731.134222	110.534111	
16	EVal4 Area Tailed	1.12895484	1.58565640	1.12895484	1.58566499	747.535106	94.7732168	
17	EVal4 Area Tailed	0.55138830	0.77444408	0.55138830	0.77444827	767.344567	77.7573871	
18	EVal4 Area Tailed	0.39529442	0.55520478	0.39529442	0.55520779	784.630636	98.6445415	
19	EVal4 Area Tailed	0.43382867	0.60932747	0.43382867	0.60933077	811.684490	216.434915	
20	EVal4 Area Tailed	0.86285333	1.21190756	0.86278205	1.21181401	852.480278	2932.50069	
Total		71.1979495	100.000000	71.1975636	100.000000			

**Description: CA7-45 - Dose de ozônio = 0.81 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)

Y Variable: CA7-45

Fitted Parameters

r <sup>2</sup>	Coef Det	DF	Adj r <sup>2</sup>	Fit Std Err	F-value			
0.99985921	0.99985313			0.00159450	1.6733e+05			
Peak	Type	Anlytc	Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.43370486	0.76062910	0.43370486	0.76062910	501.557175	292.332216	
2	EVal4 Area Tailed	0.53790168	0.94336888	0.53790168	0.94336889	520.921196	111.440319	
3	EVal4 Area Tailed	1.00584498	1.76404516	1.00584498	1.76404517	538.424456	90.6558064	
4	EVal4 Area Tailed	1.74574390	3.06167567	1.74574390	3.06167567	555.475664	88.2644426	
5	EVal4 Area Tailed	2.79658343	4.90463202	2.79658343	4.90463202	572.613412	90.1118447	
6	EVal4 Area Tailed	4.18156013	7.33359623	4.18156013	7.33359624	589.872516	92.9511507	
7	EVal4 Area Tailed	5.66462117	9.93458019	5.66462117	9.93458020	607.040312	94.1498404	
8	EVal4 Area Tailed	6.97606524	12.2345833	6.97606524	12.2345833	624.091356	94.6084649	
9	EVal4 Area Tailed	7.52636471	13.1996953	7.52636471	13.1996954	640.966269	91.7704865	
10	EVal4 Area Tailed	7.60725583	13.3415617	7.60725583	13.3415618	658.218015	89.3418824	
11	EVal4 Area Tailed	6.76719766	11.8682725	6.76719766	11.8682726	676.831130	85.4344109	
12	EVal4 Area Tailed	4.46458678	7.82996674	4.46458678	7.82996675	697.881066	77.2679100	
13	EVal4 Area Tailed	2.42340494	4.25015372	2.42340494	4.25015373	715.185161	115.618430	
14	EVal4 Area Tailed	1.94947684	3.41898133	1.94947684	3.41898133	730.705920	99.0528628	
15	EVal4 Area Tailed	1.01720231	1.78396358	1.01720231	1.78396359	747.884064	92.0887999	
16	EVal4 Area Tailed	0.55958805	0.98140232	0.55958805	0.98140232	766.551596	79.7104712	
17	EVal4 Area Tailed	0.36660620	0.64295185	0.36660620	0.64295185	784.134795	91.7325818	
18	EVal4 Area Tailed	0.35916778	0.62990640	0.35916778	0.62990640	811.544334	164.171919	
19	EVal4 Area Tailed	0.63635392	1.11603386	0.63635386	1.11603376	834.818349	1473.71328	
Total		57.0192304	100.000000	57.0192304	100.000000			

Resultados obtidos pelo uso do software PeakFit<sup>®</sup> para o efluente CA12 (efluente de extração alcalina da indústria Catalyst Paper)

Description: CA12 - Dose de ozônio = 0.00 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>

X Variable: Time (s)

Y Variable: CA12

Fitted Parameters

r <sup>2</sup>	Coef Det	DF	Adj r <sup>2</sup>	Fit Std Err	F-value
----------------	----------	----	--------------------	-------------	---------



Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.40177891	0.38906552	0.40177744	0.38906418	430.464151	70.6343037
2	EVal4 Area Tailed	0.58636210	0.56780798	0.58636210	0.56780811	451.172187	108.863857
3	EVal4 Area Tailed	0.79203048	0.76696845	0.79203048	0.76696862	471.239535	116.128827
4	EVal4 Area Tailed	1.18441084	1.14693281	1.18441084	1.14693306	489.153450	112.455644
5	EVal4 Area Tailed	1.86902714	1.80988597	1.86902714	1.80988637	506.169540	112.194464
6	EVal4 Area Tailed	2.88084570	2.78968780	2.88084570	2.78968842	523.181813	114.584088
7	EVal4 Area Tailed	4.11438647	3.98419594	4.11438647	3.98419682	540.206612	116.146849
8	EVal4 Area Tailed	5.55334129	5.37761826	5.55334129	5.37761945	557.236796	117.906947
9	EVal4 Area Tailed	7.15434209	6.92795898	7.15434209	6.92796051	574.323956	120.077734
10	EVal4 Area Tailed	8.75911155	8.48194911	8.75911155	8.48195098	591.472337	122.332878
11	EVal4 Area Tailed	10.1784286	9.85635510	10.1784286	9.85635728	608.767563	124.711900
12	EVal4 Area Tailed	10.6911255	10.3528288	10.6911255	10.3528311	626.053002	123.126033
13	EVal4 Area Tailed	11.0288741	10.6798901	11.0288741	10.6798924	643.769109	122.806366
14	EVal4 Area Tailed	10.9259283	10.5802018	10.9259283	10.5802041	662.493869	118.244916
15	EVal4 Area Tailed	7.56692972	7.32749120	7.56692972	7.32749281	680.233465	76.4024665
16	EVal4 Area Tailed	6.97065864	6.75008778	6.97065864	6.75008927	699.980636	63.6253506
17	EVal4 Area Tailed	3.56573292	3.45290330	3.56573292	3.45290406	716.860940	88.7564272
18	EVal4 Area Tailed	3.04324363	2.94694701	3.04324363	2.94694766	733.954831	78.1501713
19	EVal4 Area Tailed	1.53174691	1.48327822	1.53174691	1.48327855	747.267060	52.4549869
20	EVal4 Area Tailed	0.94672520	0.91676820	0.94672520	0.91676841	765.700984	74.8031067
21	EVal4 Area Tailed	0.97332758	0.94252881	0.97332758	0.94252902	782.690488	100.139050
22	EVal4 Area Tailed	0.80804951	0.78248059	0.80804951	0.78248077	806.024058	110.718842
23	EVal4 Area Tailed	0.70791301	0.68551269	0.70791301	0.68551284	827.945759	436.410313
24	EVal4 Area Tailed	1.03335375	1.00065559	1.03333243	1.00063516	873.547728	1946.24689
	Total	103.267674	100.000000	103.267651	100.000000		

**Description: CA12-4 - Dose de ozônio = 0.18 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)

Y Variable: CA12-4

Fitted Parameters

r <sup>2</sup>	Coef Det	DF Adj	r <sup>2</sup>	Fit Std Err	F-value
0.99985732	0.99985015	0.00240772	1.4164e+05		

Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.61715434	0.65372433	0.61681507	0.65336767	442.739937	229.096448
2	EVal4 Area Tailed	0.57406878	0.60808569	0.57406878	0.60808823	469.039848	129.116303
3	EVal4 Area Tailed	0.83707785	0.88667958	0.83707785	0.88668328	487.843245	99.0202856
4	EVal4 Area Tailed	1.39275259	1.47528127	1.39275259	1.47528743	505.196743	92.0203749
5	EVal4 Area Tailed	2.23869486	2.37135054	2.23869486	2.37136044	522.354144	92.0260829
6	EVal4 Area Tailed	3.39683951	3.59812200	3.39683951	3.59813702	539.605572	94.3456558
7	EVal4 Area Tailed	4.76774111	5.05025749	4.76774111	5.05027858	556.842770	95.6004751
8	EVal4 Area Tailed	6.36609961	6.74332802	6.36609961	6.74335618	574.024910	96.9160325
9	EVal4 Area Tailed	8.08408057	8.56310934	8.08408057	8.56314510	591.179273	98.2694828
10	EVal4 Area Tailed	9.56838432	10.1353667	9.56838432	10.1354090	608.249549	98.3395334
11	EVal4 Area Tailed	10.2849005	10.8943406	10.2849005	10.8943861	625.076315	95.3022228
12	EVal4 Area Tailed	10.5871192	11.2144676	10.5871192	11.2145144	641.980016	92.8165409
13	EVal4 Area Tailed	10.7672970	11.4053219	10.7672970	11.4053695	659.902883	92.8587325
14	EVal4 Area Tailed	9.28044209	9.83036225	9.28044209	9.83040329	679.225501	83.2211770
15	EVal4 Area Tailed	6.28403689	6.65640261	6.28403689	6.65643040	700.611887	67.1115578
16	EVal4 Area Tailed	2.89813746	3.06986895	2.89813746	3.06988177	717.527130	115.232721
17	EVal4 Area Tailed	2.29311230	2.42899253	2.29311230	2.42900267	733.757726	109.149630
18	EVal4 Area Tailed	1.27568266	1.35127427	1.27568266	1.35127992	748.263009	81.8745883
19	EVal4 Area Tailed	0.56488195	0.59835449	0.56488195	0.59835699	769.111560	74.3278616
20	EVal4 Area Tailed	0.49615456	0.52555461	0.49615456	0.52555680	784.665452	99.5851628
21	EVal4 Area Tailed	0.56024795	0.59344590	0.56024795	0.59344838	809.777511	188.524576
22	EVal4 Area Tailed	1.27099539	1.34630926	1.27094051	1.34625675	851.344498	2674.02266
	Total	94.4059014	100.000000	94.4055073	100.000000		

**Description: CA12-9 - Dose de ozônio = 0.36 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)

Y Variable: CA12-9

Fitted Parameters

r<sup>2</sup> Coef Det DF Adj r<sup>2</sup> Fit Std Err F-value  
 0.99951679 0.99949477 0.00425737 46195.8869

Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	0.75530994	0.86128039	0.75530968	0.86128010	461.209939	232.770697
2	EVal4 Area Tailed	0.77838439	0.88759221	0.77838439	0.88759221	485.573778	94.2973091

3	EVal4 Area Tailed	1.25706684	1.43343410	1.25706684	1.43343410	503.648472	79.1598123
4	EVal4 Area Tailed	2.02029564	2.30374437	2.02029564	2.30374438	520.925012	78.2565657
5	EVal4 Area Tailed	3.03948090	3.46592196	3.03948090	3.46592197	538.163139	78.7020709
6	EVal4 Area Tailed	4.36633676	4.97893652	4.36633676	4.97893653	555.506124	79.9142959
7	EVal4 Area Tailed	5.87524275	6.69954295	5.87524275	6.69954297	572.822398	80.0412532
8	EVal4 Area Tailed	7.54537661	8.60399763	7.54537661	8.60399765	590.049558	80.4792174
9	EVal4 Area Tailed	9.07916864	10.3529816	9.07916864	10.3529817	607.177007	81.2911125
10	EVal4 Area Tailed	9.81291089	11.1896684	9.81291089	11.1896684	623.925049	80.1136581
11	EVal4 Area Tailed	10.3268347	11.7756961	10.3268347	11.7756961	640.684444	81.3519896
12	EVal4 Area Tailed	10.3033967	11.7489697	10.3033967	11.7489697	658.292087	83.0667921
13	EVal4 Area Tailed	8.92607759	10.1784118	8.92607759	10.1784118	677.172802	77.3270835
14	EVal4 Area Tailed	6.14568257	7.00792565	6.14568257	7.00792567	698.480553	73.2726098
15	EVal4 Area Tailed	2.75521787	3.14177665	2.75521787	3.14177666	715.141915	99.9760302
16	EVal4 Area Tailed	1.98644896	2.26514899	1.98644896	2.26514899	732.642095	83.8276869
17	EVal4 Area Tailed	1.11273635	1.26885395	1.11273635	1.26885395	748.957914	76.1980372
18	EVal4 Area Tailed	0.50931678	0.58077424	0.50931678	0.58077424	768.996037	70.5046586
19	EVal4 Area Tailed	0.45097425	0.51424621	0.45097425	0.51424621	786.156099	103.346836
20	EVal4 Area Tailed	0.64991339	0.74109665	0.64991339	0.74109665	815.736298	306.058030
	Total	87.6961726	100.000000	87.6961723	100.000000		

**Description: CA12-15 - Dose de ozônio = 0.56 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)

Y Variable: CA12-15

Fitted Parameters

r <sup>2</sup>	Coef Det	DF Adj	r <sup>2</sup>	Fit Std Err	F-value
0.99988887	0.99988433		0.00191762	2.2427e+05	

Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	1.44705624	1.80576292	1.43989336	1.79698758	484.838740	1307.88696
2	EVal4 Area Tailed	1.10472121	1.37856743	1.10472121	1.37869258	502.833323	250.031891
3	EVal4 Area Tailed	1.50991855	1.88420799	1.50991855	1.88437905	521.591199	134.892947
4	EVal4 Area Tailed	2.40945761	3.00673124	2.40945761	3.00700421	539.109755	109.748194
5	EVal4 Area Tailed	3.60625084	4.50019416	3.60625084	4.50060272	556.219338	103.471570
6	EVal4 Area Tailed	5.08228780	6.34212174	5.08228780	6.34269752	573.302310	102.972424
7	EVal4 Area Tailed	6.79769876	8.48276108	6.79769876	8.48353119	590.411752	103.957769

8	EVal4 Area Tailed	8.46131422	10.5587655	8.46131422	10.5597241	607.464830	103.757296
9	EVal4 Area Tailed	9.51373556	11.8720685	9.51373556	11.8731464	624.313517	100.591480
10	EVal4 Area Tailed	10.0676023	12.5632317	10.0676023	12.5643723	641.290012	98.2658154
11	EVal4 Area Tailed	10.1095067	12.6155237	10.1095067	12.6166690	659.241082	98.0894026
12	EVal4 Area Tailed	8.29646722	10.3530550	8.29646722	10.3539949	678.417950	85.2669467
13	EVal4 Area Tailed	5.15338007	6.43083687	5.15338007	6.43142070	699.332358	60.6488050
14	EVal4 Area Tailed	2.23713198	2.79168829	2.23713198	2.79194174	717.146468	94.0274495
15	EVal4 Area Tailed	1.61114712	2.01052982	1.61114712	2.01071235	733.002690	123.657642
16	EVal4 Area Tailed	0.75253030	0.93907291	0.75253030	0.93915816	746.082230	127.584620
17	EVal4 Area Tailed	0.61450971	0.76683878	0.61450971	0.76690840	775.546616	322.160781
18	EVal4 Area Tailed	1.36073389	1.69804236	1.36062225	1.69805720	808.887981	4038.32895
	Total	80.1354500	100.000000	80.1281755	100.000000		

**Description: CA12-30 - Dose de ozônio = 0.87 mgO<sub>3</sub>/mL<sub>efluente</sub>**

X Variable: Time (s)

Y Variable: CA12-30

Fitted Parameters

r<sup>2</sup> Coef Det DF Adj r<sup>2</sup> Fit Std Err F-value  
0.99991056 0.99990731 0.00148456 3.1489e+05

Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid	Moment2
1	EVal4 Area Tailed	1.01552027	1.56969050	1.01552020	1.56969054	506.608178	653.620068
2	EVal4 Area Tailed	0.89116535	1.37747500	0.89116535	1.37747512	522.228207	188.670568
3	EVal4 Area Tailed	1.38612733	2.14253814	1.38612733	2.14253833	539.816173	120.023764
4	EVal4 Area Tailed	2.27806736	3.52121056	2.27806736	3.52121088	556.688006	104.373660
5	EVal4 Area Tailed	3.52608569	5.45027350	3.52608569	5.45027399	573.565208	102.177280
6	EVal4 Area Tailed	5.11672002	7.90891829	5.11672002	7.90891899	590.582493	103.374231
7	EVal4 Area Tailed	6.92265625	10.7003554	6.92265625	10.7003563	607.690688	104.986804
8	EVal4 Area Tailed	8.54587837	13.2093711	8.54587837	13.2093723	624.926703	105.560596
9	EVal4 Area Tailed	9.06457379	14.0111191	9.06457379	14.0111203	642.094077	100.935645
10	EVal4 Area Tailed	8.83913823	13.6626631	8.83913823	13.6626643	659.677560	95.8398080
11	EVal4 Area Tailed	7.07093996	10.9295576	7.07093996	10.9295586	678.086237	78.9091954
12	EVal4 Area Tailed	4.54222909	7.02092719	4.54222909	7.02092782	698.644680	58.2917958
13	EVal4 Area Tailed	1.93462144	2.99034593	1.93462144	2.99034619	716.200656	95.0890558
14	EVal4 Area Tailed	1.45801922	2.25366148	1.45801922	2.25366169	734.140438	133.459095

15	EVal4 Area Tailed	0.76563086	1.18343624	0.76563086	1.18343635	752.459994	523.199356
16	EVal4 Area Tailed	1.33820003	2.06845687	1.33819433	2.06844824	776.694042	3296.12181
	Total	64.6955733	100.000000	64.6955675	100.000000		

**ANEXO C – Cálculo da massa molecular aparente e divisões das diferentes faixas de massa molecular.**

**Cálculo da distribuição da massa molecular do efluente HP7 (tratamento primário da indústria Howe Sound) com divisão das diferentes faixas de massa.**

Peak	HP7			HP7-10			HP7-20			HP7-35			HP7-60			HP7-90		
	area	RT	AMW	area	RT	AMW	area	RT	AMW	area	RT	AMW	area	RT	AMW	area	RT	AMW
1	0.15	582.1	3049	0.17	582.4	3037	0.15	580.4	3112	0.10	599.7	2453	0.07	601.3	2405	0.11	638.9	1513
2	0.23	603.7	2336	0.21	603.7	2336	0.17	603.1	2352	0.16	620.6	1895	0.13	621.0	1888	0.26	657.3	1206
3	0.43	621.6	1873	0.39	621.5	1875	0.29	621.1	1885	0.31	638.4	1522	0.26	638.2	1526	0.51	674.3	978
4	0.73	638.9	1513	0.68	638.7	1516	0.48	638.3	1525	0.50	655.8	1228	0.45	655.4	1235	0.74	691.6	790
5	1.08	656.3	1221	1.03	656.0	1225	0.71	655.6	1232	0.71	673.3	990	0.66	672.8	997	0.98	709.1	637
6	1.42	673.7	985	1.39	673.4	989	0.95	672.9	995	0.91	690.8	798	0.84	690.2	804	0.99	730.3	490
7	1.69	691.2	794	1.70	690.9	797	1.18	690.3	803	1.11	708.8	639	1.06	708.3	643	0.59	748.0	394
8	1.93	709.2	636	1.99	709.0	637	1.46	708.6	641	1.07	730.0	492	1.05	730.3	490	0.72	764.9	320
9	1.46	730.6	489	1.53	730.8	487	1.36	730.6	488	0.65	746.2	403	0.61	747.8	395	0.41	782.3	258
10	0.87	745.9	405	0.84	746.2	403	0.76	746.5	401	0.69	763.5	325	0.66	765.0	320	0.28	801.7	203
11	0.70	763.6	325	0.71	763.6	325	0.82	764.0	323	0.53	780.7	263	0.44	780.0	266	0.18	817.6	167
12	0.68	780.8	263	0.65	780.2	265	0.66	780.1	265	0.29	800.0	207	0.21	798.9	210	0.13	835.5	134
13	0.26	800.6	206	0.25	800.4	207	0.24	801.1	205	0.20	816.6	169	0.28	815.8	171	0.10	852.3	109
14	0.21	816.9	168	0.18	815.8	171	0.20	816.2	170	0.16	834.0	136	0.13	833.0	138	0.06	869.5	88
15	0.16	834.3	136	0.12	834.3	136	0.15	833.7	137	0.16	851.1	111	0.13	851.1	111	0.05	888.8	69
16	0.12	851.2	110	0.12	856.8	103	0.15	850.2	112	0.09	868.3	89	0.06	868.4	89	0.09	918.9	48
17	0.10	869.4	88	0.30	896.8	63	0.08	867.8	90	0.07	885.7	72	0.04	888.7	69			
18	0.10	892.4	66				0.07	888.7	69	0.06	905.8	56	0.08	920.5	47			
19	0.26	942.0	36				0.16	923.9	45	0.10	940.3	37						
<b>SOMA</b>	<b>12.58</b>			<b>12.24</b>			<b>10.05</b>			<b>7.86</b>			<b>7.15</b>			<b>6.19</b>		

Distribuição da Área						
Faixa	Dose (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )					
	0,00	0,32	0,41	0,48	0,62	0,72
>2K	0.38	0.39	0.32	0.10	0.07	0.00
1K-2K	2.24	2.09	1.48	0.97	0.84	0.37
0.5K-1K	5.05	5.07	3.60	2.73	2.55	2.22
<0.5K	4.91	4.68	4.65	4.06	3.69	3.59
<b>SOMA</b>	<b>12.58</b>	<b>12.24</b>	<b>10.05</b>	<b>7.86</b>	<b>7.15</b>	<b>6.19</b>

% da Área						
Faixa	Dose (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )					
	0,00	0,32	0,41	0,48	0,62	0,72
>2K	3.1%	3.2%	3.2%	1.3%	0.9%	0.0%
1K-2K	17.8%	17.1%	14.7%	12.3%	11.8%	6.0%
0.5K-1K	40.1%	41.4%	35.8%	34.8%	35.7%	35.9%
<0.5K	39.1%	38.3%	46.3%	51.6%	51.6%	58.1%

% da Redução						
Faixa	Dose (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )					
	0,00	0,32	0,41	0,48	0,62	0,72
>2K	0.0%	-0.5%	17.2%	74.4%	82.6%	100.0%
1K-2K	0.0%	6.4%	33.9%	56.6%	62.3%	83.4%
0.5K-1K	0.0%	-0.5%	28.7%	45.8%	49.5%	55.9%
<0.5K	0.0%	4.6%	5.3%	17.3%	25.0%	26.9%

**Cálculo da distribuição da massa molecular do efluente HA7 (extração alcalina da indústria Howe Sound) com divisão das diferentes faixas de massa.**

Peak	HA7			HA7-5			HA7-10			HA7-30			HA7-35			HA7-45		
	area	RT	AMW	area	RT	AMW	area	RT	AMW	area	RT	AMW	area	RT	AMW	area	RT	AMW
1	0.40	482.2	10448	0.54	495.6	8865	0.50	497.4	8663	0.58	513.4	7115	0.41	514.5	7022	0.76	528.9	5873
2	0.83	501.5	8240	0.89	516.0	6891	0.86	517.7	6750	0.91	534.1	5515	0.71	534.5	5486	1.10	550.1	4523
3	1.58	518.9	6649	1.58	533.7	5540	1.56	535.3	5430	1.60	551.8	4433	1.34	552.1	4413	1.90	568.0	3627
4	2.56	535.9	5391	2.52	550.9	4479	2.51	552.5	4393	2.57	569.0	3584	2.27	569.4	3568	3.06	585.4	2928
5	3.74	553.0	4368	3.67	568.2	3618	3.70	569.7	3554	3.84	586.3	2895	3.51	586.6	2885	4.44	602.7	2366
6	4.99	570.1	3536	4.89	585.5	2923	5.06	586.9	2873	5.24	603.6	2338	5.05	603.9	2331	5.90	619.9	1913
7	6.23	587.2	2863	6.21	602.8	2362	6.59	604.2	2320	6.67	620.9	1890	6.56	621.1	1884	6.92	637.0	1549
8	7.56	604.3	2318	7.54	620.1	1908	7.92	621.6	1874	7.56	638.0	1530	7.48	638.2	1527	7.44	654.3	1252
9	8.71	621.6	1874	8.38	637.3	1544	8.54	638.6	1519	7.83	655.2	1238	7.88	655.3	1235	6.58	673.1	992
10	9.16	638.6	1519	8.82	654.5	1248	8.67	655.7	1230	6.78	674.1	981	6.82	674.3	978	4.11	695.2	756
11	9.34	655.7	1231	8.03	673.1	993	7.47	674.7	973	4.17	696.2	747	4.03	696.4	744	2.35	710.3	628
12	8.46	674.6	975	5.56	693.5	772	4.47	696.8	741	2.26	711.3	620	2.24	711.2	620	1.75	728.5	501
13	6.42	696.8	741	3.47	709.5	633	2.44	711.8	616	1.64	729.5	495	1.57	729.7	494	1.11	746.0	404
14	3.16	711.6	617	2.26	727.6	507	1.50	730.4	490	1.05	746.9	399	1.05	746.9	399	0.66	763.4	326
15	2.62	730.4	490	1.35	744.7	410	1.07	747.8	395	0.55	765.0	319	0.51	764.5	321	0.48	780.2	265
16	1.73	747.9	394	0.79	763.0	327	0.48	765.8	316	0.44	781.0	262	0.38	781.3	261	0.40	798.4	212
17	0.79	769.7	301	0.59	779.9	266	0.39	782.1	259	0.34	799.0	210	0.42	805.0	195	0.53	819.2	164
18	0.63	782.3	258	0.47	798.4	212	0.40	804.6	196	0.41	819.4	163	0.98	839.9	127	0.95	862.1	97
19	0.78	802.9	200	0.43	818.4	165	0.85	845.2	119	0.75	861.2	98						
20	1.07	836.8	132	0.86	860.1	99												
<b>SOMA</b>	<b>80.79</b>			<b>68.84</b>			<b>64.98</b>			<b>55.18</b>			<b>53.21</b>			<b>50.44</b>		



Distribuição da Área						
Faixa	Dose (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )					
	0,00	0,20	0,35	0,70	0,72	0,78
>5K	5.36	3.01	2.92	1.49	1.12	0.76
2.5K-5K	14.97	11.07	11.27	8.01	7.12	6.06
1K-2.5K	34.77	30.95	31.72	27.30	26.97	24.71
<1K	25.68	23.80	19.07	18.39	18.00	18.91
<b>SOMA</b>	<b>80.79</b>	<b>68.84</b>	<b>64.98</b>	<b>55.18</b>	<b>53.21</b>	<b>50.44</b>

% da Área						
Faixa	Dose (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )					
	0,00	0,20	0,35	0,70	0,72	0,78
>5K	6.6%	4.4%	4.5%	2.7%	2.1%	1.5%
2.5K-5K	18.5%	16.1%	17.3%	14.5%	13.4%	12.0%
1K-2.5K	43.0%	45.0%	48.8%	49.5%	50.7%	49.0%
<1K	31.8%	34.6%	29.4%	33.3%	33.8%	37.5%

% de Redução						
Faixa	Dose (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )					
	0,00	0,20	0,35	0,70	0,72	0,78
>5K	0.0%	43.9%	45.6%	72.3%	79.2%	85.9%
2.5K-5K	0.0%	26.0%	24.7%	46.5%	52.4%	59.5%
1K-2.5K	0.0%	11.0%	8.8%	21.5%	22.4%	28.9%
<1K	0.0%	7.3%	25.7%	28.4%	29.9%	26.4%

**Cálculo da distribuição da massa olecular do efluente HA12 (extração alcalina da indústria Howe Sound) com divisão das diferentes faixas de massa**

Peak	HA12			HA12-5			HA12-10			HA12-15			HA12-20			HA12-60		
	area	RT	AMW	area	RT	AMW	area	RT	AMW	area	RT	AMW	area	RT	AMW	area	RT	AMW
1	0.40	482.22	10450	0.87	497.09	8699	0.62	497.53	8653	0.42	496.80	8731	0.93	513.05	7145	0.78	546.62	4723
2	0.83	501.49	8240	1.28	517.79	6739	0.98	518.07	6716	0.71	517.16	6792	1.15	534.36	5494	1.08	567.83	3636
3	1.58	518.88	6649	2.14	535.51	5416	1.69	535.77	5399	1.28	534.79	5464	1.85	552.39	4399	1.98	585.73	2916
4	2.56	535.89	5391	3.23	552.72	4381	2.64	552.98	4367	2.09	551.99	4420	2.86	569.61	3557	3.35	603.07	2354
5	3.74	552.96	4368	4.47	569.90	3544	3.79	570.17	3532	3.15	569.20	3575	4.15	586.79	2878	4.98	620.28	1904
6	4.99	570.10	3536	5.85	587.11	2866	5.11	587.37	2857	4.48	586.45	2890	5.66	603.99	2328	6.24	637.23	1545
7	6.23	587.20	2863	7.28	604.34	2318	6.57	604.58	2311	6.09	603.78	2334	7.25	621.22	1882	6.94	654.39	1250
8	7.56	604.34	2318	8.62	621.57	1874	7.92	621.74	1870	7.63	621.09	1885	8.23	638.33	1524	6.22	673.17	992
9	8.71	621.56	1874	9.23	638.59	1519	8.78	638.77	1516	8.51	638.09	1528	8.47	655.58	1232	3.85	696.03	748
10	9.16	638.59	1519	9.39	655.70	1230	8.93	655.94	1226	8.79	655.17	1238	7.44	674.57	975	1.88	710.15	628
11	9.34	655.65	1231	8.39	674.70	973	7.89	674.88	971	7.81	674.09	981	4.67	696.78	741	1.43	728.78	499
12	8.46	674.57	975	5.56	697.03	739	5.01	697.04	739	4.83	696.38	745	2.25	712.19	613	0.77	745.89	404
13	6.43	696.84	741	2.75	712.17	613	2.57	711.92	615	2.36	711.82	616	1.47	729.46	495	0.45	762.91	328
14	3.16	711.60	617	1.80	730.49	489	1.56	730.39	490	1.51	729.55	495	0.95	747.34	397	0.34	780.20	265
15	2.62	730.37	490	1.24	747.81	395	1.06	747.99	394	1.02	747.46	397	0.43	766.36	314	0.31	801.65	203
16	1.73	747.91	394	0.54	767.64	309	0.49	766.91	312	0.51	765.33	318	0.37	781.81	260	0.83	844.66	120
17	0.79	769.75	301	0.47	781.72	260	0.41	782.25	258	0.42	781.74	260	0.40	805.59	194			
18	0.63	782.32	258	0.52	804.47	196	0.43	805.06	195	0.43	803.65	198	1.00	849.77	112			
19	0.78	802.89	200	1.02	846.23	117	0.88	846.48	117	0.88	843.22	122						
20	1.07	836.77	132															
<b>SOMA</b>	<b>80.80</b>			<b>74.66</b>			<b>67.35</b>			<b>62.94</b>			<b>59.54</b>			<b>41.43</b>		

<b>Distribuição da Área</b>						
Faixa	Dose (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )					
	0,00	0,21	0,41	0,64	0,76	1,45
>5K	5.37	4.29	3.29	2.41	2.08	0.00
2.5K-5K	14.97	13.55	11.54	9.72	8.86	3.83
1K-2.5K	34.77	34.52	32.21	31.03	29.61	21.51
<1K	25.69	22.29	20.31	19.78	18.99	16.09
<b>SOMA</b>	<b>80.80</b>	<b>74.66</b>	<b>67.35</b>	<b>62.94</b>	<b>59.54</b>	<b>41.43</b>

<b>% da Área</b>						
Faixa	Dose (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )					
	0,00	0,21	0,41	0,64	0,76	1,45
>5K	6.6%	5.7%	4.9%	3.8%	3.5%	0.0%
2.5K-5K	18.5%	18.2%	17.1%	15.4%	14.9%	9.2%
1K-2.5K	43.0%	46.2%	47.8%	49.3%	49.7%	51.9%
<1K	31.8%	29.9%	30.2%	31.4%	31.9%	38.8%

<b>% da Redução</b>						
Faixa	Dose (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )					
	0,00	0,21	0,41	0,64	0,76	1,45
>5K	0.0%	20.0%	38.7%	55.2%	61.2%	100.0%
2.5K-5K	0.0%	9.5%	22.9%	35.1%	40.8%	74.4%
1K-2.5K	0.0%	0.7%	7.4%	10.8%	14.9%	38.1%
<1K	0.0%	13.2%	20.9%	23.0%	26.1%	37.4%

**Cálculo da distribuição da massa molecular do efluente CA7 (extração alcalina da indústria Catalyst Paper) com divisão das diferentes faixas de massa.**

Peak	CA7			CA7-5			CA7-10			CA7-20			CA7-45		
	area	RT	AMW	area	RT	AMW	area	RT	AMW	area	RT	AMW	area	RT	AMW
1	0.45	430.6	19755	0.63	439.1	17778	0.88	454.8	14660	0.81	476.9	11161	0.43	499.0	8499
2	0.51	450.2	15513	0.58	466.1	12752	0.65	483.4	10297	0.68	500.4	8353	0.54	519.3	6612
3	0.70	468.1	12444	0.85	485.0	10099	1.04	502.5	8143	1.12	519.4	6611	1.01	537.0	5318
4	1.11	485.6	10022	1.41	502.4	8150	1.73	519.8	6577	1.87	536.7	5338	1.75	554.1	4309
5	1.79	502.9	8098	2.27	519.6	6588	2.70	536.9	5324	2.91	553.8	4324	2.80	571.2	3488
6	2.74	520.1	6552	3.37	536.9	5327	3.91	554.1	4307	4.21	570.9	3500	4.18	588.4	2820
7	3.97	537.3	5301	4.72	554.0	4310	5.40	571.4	3480	5.73	588.1	2832	5.66	605.6	2282
8	5.40	554.4	4289	6.29	571.2	3487	6.94	588.6	2814	7.35	605.4	2289	6.98	622.6	1850
9	6.98	571.6	3469	7.93	588.4	2821	8.34	605.7	2279	8.53	622.6	1849	7.53	639.5	1502
10	8.51	588.8	2807	9.41	605.6	2282	9.11	622.5	1852	8.74	639.8	1497	7.61	656.8	1214
11	9.72	605.9	2273	9.96	622.5	1852	9.45	639.4	1505	8.53	657.2	1208	6.77	675.4	964
12	10.11	622.8	1847	10.17	639.4	1504	9.51	657.0	1210	7.62	676.0	958	4.46	696.6	743
13	10.30	639.7	1499	10.21	657.2	1208	8.28	676.2	955	4.98	697.2	737	2.42	713.6	603
14	10.35	657.4	1204	8.94	676.4	953	5.43	697.7	733	2.58	714.1	599	1.95	729.2	497
15	9.41	676.7	949	5.98	698.0	730	2.78	713.8	601	2.17	729.5	495	1.02	746.4	402
16	7.13	698.4	726	2.97	714.1	599	2.25	730.2	491	1.13	746.0	404	0.56	765.2	319
17	3.58	713.8	601	2.46	730.5	489	1.25	746.6	401	0.55	766.0	316	0.37	782.7	257
18	3.01	731.3	484	1.41	746.0	404	0.56	766.9	312	0.40	783.1	256	0.36	809.6	184
19	1.94	746.8	400	0.60	766.8	312	0.43	783.5	254	0.43	809.4	185	0.64	829.0	145
20	0.88	767.9	308	0.50	783.1	256	0.44	808.8	186	0.86	844.2	120			
21	0.84	783.2	255	0.57	808.3	187	0.93	844.4	120						
22	0.79	804.5	196	1.34	846.3	117									
23	0.67	823.7	155												
24	1.54	868.2	90												
<b>SOMA</b>	<b>102.42</b>			<b>92.56</b>			<b>82.02</b>			<b>71.20</b>			<b>57.02</b>		

Distribuição da Área					
Faixa	Dose (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )				
	0,0	0,20	0,35	0,53	0,81
>10K	2.77	2.06	1.54	0.81	0.00
5-10K	8.50	7.04	5.47	3.67	1.98
1-5K	61.36	58.69	52.67	46.00	36.50
<1K	29.79	24.77	22.35	20.72	18.54
<b>SOMA</b>	102.42	92.56	82.02	71.20	57.02

% da Área					
Faixa	Dose (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )				
	0,0	0,20	0,35	0,53	0,81
>10K	2.7%	2.2%	1.9%	1.1%	0.0%
5-10K	8.3%	7.6%	6.7%	5.2%	3.5%
1-5K	59.9%	63.4%	64.2%	64.6%	64.0%
<1K	29.1%	26.8%	27.2%	29.1%	32.5%

% de Redução					
Faixa	Dose (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )				
	0,0	0,20	0,35	0,53	0,81
>10K	0.0%	25.7%	44.5%	70.9%	100.0%
5-10K	0.0%	17.1%	35.6%	56.8%	76.7%
1-5K	0.0%	4.4%	14.2%	25.0%	40.5%
<1K	0.0%	16.8%	25.0%	30.4%	37.7%

**Cálculo da distribuição da massa molecular do efluente CA12 (extração alcalina da indústria Catalyst Paper) com divisão das diferentes faixas de massa.**

Peak	CA12			CA12-4			CA12-9			CA12-15			CA12-30		
	area	RT	AMW	area	RT	AMW	area	RT	AMW	area	RT	AMW	area	RT	AMW
1	0.40	429.1	20117	0.62	440.4	17505	0.76	459.0	13916	1.45	478.7	10912	1.02	502.7	8115
2	0.59	449.5	15645	0.57	467.3	12561	0.78	484.2	10203	1.10	500.4	8352	0.89	520.1	6547
3	0.79	469.5	12223	0.84	486.3	9935	1.26	502.4	8152	1.51	519.8	6574	1.39	538.2	5243
4	1.18	487.5	9797	1.39	503.7	8015	2.02	519.6	6587	2.41	537.5	5286	2.28	555.1	4252
5	1.87	504.5	7942	2.24	520.9	6487	3.04	536.9	5326	3.61	554.6	4278	3.53	572.0	3452
6	2.88	521.5	6440	3.40	538.1	5245	4.37	554.2	4301	5.08	571.7	3465	5.12	589.0	2799
7	4.11	538.5	5221	4.77	555.3	4241	5.88	571.5	3474	6.80	588.8	2806	6.92	606.1	2267
8	5.55	555.5	4233	6.37	572.5	3431	7.55	588.8	2809	8.46	605.9	2274	8.55	623.4	1833
9	7.15	572.6	3429	8.08	589.7	2777	9.08	605.9	2274	9.51	622.8	1846	9.06	640.6	1482
10	8.76	589.7	2776	9.57	606.7	2250	9.81	622.6	1850	10.07	639.8	1497	8.84	658.2	1193
11	10.18	607.0	2243	10.28	623.6	1828	10.33	639.4	1504	10.11	657.7	1200	7.07	676.7	949
12	10.69	624.3	1812	10.59	640.5	1484	10.30	657.0	1211	8.30	677.0	946	4.54	697.5	735
13	11.03	642.0	1457	10.77	658.4	1189	8.93	675.9	959	5.15	698.1	729	1.93	714.7	594
14	10.93	660.8	1156	9.28	677.8	936	6.15	697.2	737	2.24	715.7	587	1.46	732.4	478
15	7.57	678.8	925	6.28	699.4	718	2.76	713.7	602	1.61	731.3	484	0.77	749.0	389
16	6.97	698.7	724	2.90	715.9	586	1.99	731.3	484	0.75	744.3	412	1.34	768.0	308
17	3.57	715.4	589	2.29	732.2	479	1.11	747.7	396	0.61	772.8	290			
18	3.04	732.5	477	1.28	746.9	400	0.51	767.8	309	1.36	799.1	210			
19	1.53	746.1	403	0.56	767.8	309	0.45	784.7	251						
20	0.95	764.3	322	0.50	783.1	255	0.65	813.2	176						
21	0.97	781.1	262	0.56	807.7	189									
22	0.81	804.3	197	1.27	843.5	121									
23	0.71	824.6	153												
24	1.03	866.5	91												
<b>SOMA</b>	<b>103.27</b>			<b>94.41</b>			<b>87.70</b>			<b>80.14</b>			<b>64.70</b>		

Distribuição da Área					
Faixa	Dose (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )				
	0,0	0,18	0,36	0,56	0,87
>10K	1.78	1.19	1.53	1.45	0.00
5-10K	10.05	7.87	6.32	5.02	3.29
1-5K	64.29	60.43	57.31	53.64	44.29
<1K	27.15	24.92	22.54	20.03	17.11
<b>SOMA</b>	103.27	94.41	87.70	80.14	64.70

% da Área					
Faixa	Dose (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )				
	0,0	0,18	0,36	0,56	0,87
>10K	1.7%	1.3%	1.7%	1.8%	0.0%
5-10K	9.7%	8.3%	7.2%	6.3%	5.1%
1-5K	62.3%	64.0%	65.3%	66.9%	68.5%
<1K	26.3%	26.4%	25.7%	25.0%	26.4%

% de Redução					
Faixa	Dose (mgO <sub>3</sub> /mL <sub>efluente</sub> )				
	0,0	0,18	0,36	0,56	0,87
>10K	0.0%	33.1%	13.8%	18.7%	100.0%
5-10K	0.0%	21.7%	37.1%	50.0%	67.2%
1-5K	0.0%	6.0%	10.9%	16.6%	31.1%
<1K	0.0%	8.2%	17.0%	26.2%	37.0%