

MÁRCIO DIAS RABELO

**AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO COMBINADA DOS PROCESSOS  
FOTO-FENTON E BIOLÓGICO NO TRATAMENTO DE  
EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE CELULOSE  
KRAFT BRANQUEADA**

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

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2005

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

T

R114a  
2005

Rabelo, Márcio Dias, 1979-

Avaliação da aplicação combinada dos processos foto-Fenton e biológico no tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada / Márcio Dias Rabelo. – Viçosa : UFV, 2005.

xii, 102f. : il. ; 29cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Carlos Roberto Bellato.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 92-98.

1. Águas residuais - Purificação - Processo de lodo ativado. 2. Polpação alcalina por sulfato. 3. Polpa de madeira - Branqueamento. 4. Indústria de celulose.  
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 628.5


MÁRCIO DIAS RABELO

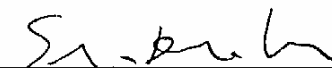
**AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO COMBINADA DOS PROCESSOS  
FOTO-FENTON E BIOLÓGICO NO TRATAMENTO DE  
EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE CELULOSE  
KRAFT BRANQUEADA**

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

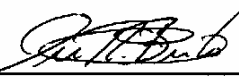
APROVADA: 29 de julho de 2005.

  
Prof<sup>a</sup> Ann Honor Mounteer  
(Conselheira)

  
Prof. Cláudio Mudado Silva  
(Conselheiro)

  
Prof<sup>a</sup> Elita Duarte Costa

  
Prof. Antônio Augusto Neves

  
Prof. Carlos Roberto Bellato  
(Orientador)

*Pobre estuda porque é teimoso.*

Antonio Louriano Rabelo

À Camilinha, por não soltar a minha mão.

À minha doce filhotinha, Maria Clara, por encher a minha vida.

À minha mãe, Waldomira, e ao meu pai, Antonio, pelo amor incomparável.

Ao meu irmão Vanderlúcio e à sua esposa Jordana, pelo apoio a qualquer hora.

Às minhas queridas irmãs, Valdinéia e Marileci, por gostarem tanto de mim.

Aos meus irmãozinhos, Raphael e Gabriel, pelos quais tenho tanto amor.

A Borges, Carmélia e Zé, parte mais recente da minha família.

A toda minha família, pela torcida e incentivo.

À memória de quem deixou saudades.

DEDICO.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por permitir o milagre da vida.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realização do curso.

Ao Departamento de Química e ao Laboratório de Celulose, pela oportunidade.

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida.

À CENIBRA, pela concessão dos efluentes.

Ao laboratório da ETA (UFV), pelas várias análises realizadas.

Ao professor Cláudio Mudado Silva, pelo exemplo, pelos conselhos e pelo tempo dedicado desde a época da iniciação científica.

Ao professor Carlos Roberto Bellato, pela orientação efetiva no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Jorge Luiz Collodete, por conceder as análises de AOX e COT.

Ao professor Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, pelas análises cromatográficas.

À professora Ann, pelos aconselhamentos.

Aos membros da banca examinadora, Elita, Ann, Toninho, Mudado e Bellato, pela contribuição com a elaboração final desta dissertação.

Ao Leandro, pela presteza na concessão de efluentes e pelos conselhos.

Aos amigos do Laboratório de Celulose e Papel, em especial (e em ordem alfabética) a Aldarir, Ana Paula, Arcanjo, Bittencourt, Cassiano, Carlinhos, Cirinho, Dora, Fred, Igor, Jairo, Nelson, Paulinho, Rose e Valéria, pelo apoio constante.

A todos os meus amigos, pela amizade gratuita.

Aos amigos das Repúblicas Submundo (Gordo, Tameirão, Cachaça, Daniel Sucupira, Gil Sucupira, Bira, Dalai, Ricardo, Matheus, Jhonson, Edgard, Fabiano e Ed Personal) e Xilindrops (Ti Bibim, Gabriel, Eduardo, Fabiano, Cezar e Raul), pela convivência especial.

Aos meus companheiros de mestrado, Wallace (Zé dend'água), Cris, Baiocão, Lincoln (Bahiano), Marininha, Luciana, Guilherme, Paulo Henrique e Maju, pelas brincadeiras e pelos trabalhos na Química.

À minha querida equipe técnica, Ruy (Ruizim), D. Onenzina (um anjo), Sr. Antonio (Pescador), Zé Luiz (Perigoso), Carlos, Ricardo Natalino, Ricardo (Valentão), Zé Valdemir (Gaiovota), Marisa, Cida, Lucinha, Conceição, Viviane e Camila, por me oferecerem, além das análises, a amizade.

## CONTEÚDO

	<b>Página</b>
RESUMO .....	ix
ABSTRACT .....	xi
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	5
2.1. A indústria de celulose branqueada kraft de eucalipto .....	5
2.2. Os efluentes da indústria de celulose branqueada kraft .....	8
2.3. Tratamento de efluentes .....	10
2.3.1. Tratamento biológico aeróbico .....	10
2.3.2. Tratamento de efluentes de indústrias de celulose .....	12
2.3.3. Tratamento secundário ou biológico .....	12
2.4. O sistema de lodos ativados .....	13
2.5. Lodos ativados em fluxo intermitente (batelada) .....	15
2.6. Parâmetros operacionais .....	16
2.6.1. Concentração de biomassa no reator .....	16
2.6.2. Idade do lodo ( $\theta_c$ ) ou tempo de residência celular .....	16
2.6.3. Tempo de detenção hidráulica ( $\theta$ ) .....	17
2.6.4. Relação alimento/microrganismo (A/M) .....	17
2.7. Tratabilidade biológica dos efluentes da indústria de celulose e papel .....	18
2.8. O tratamento de efluentes por processos químicos .....	21

	<b>Página</b>
2.8.1. Os processos oxidativos avançados .....	23
2.8.1.1. O processo Fenton .....	25
2.8.1.1.1. Reações que envolvem os radicais $\bullet\text{OH}$ e substratos orgânicos .....	27
2.8.1.1.2. Abstração de hidrogênio .....	27
2.8.1.1.3. Adição radicalar .....	28
2.8.1.1.4. Transferência de elétrons .....	28
2.8.1.2. O processo foto-Fenton .....	29
2.8.1.3. Fatores que influenciam as reações de Fenton e foto-Fenton .....	30
2.8.1.3.1. Efeito da concentração inicial de $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	30
2.8.1.3.2. Efeito da concentração inicial de $\text{Fe}^{2+}$ .....	31
2.8.1.3.3. Efeito da proporção entre os reagentes $\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{2+}$ .....	31
2.8.1.3.4. Efeito do pH .....	32
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	33
3.1. Coleta e preservação dos efluentes .....	33
3.1.1. Coleta do inoculo (lodo biológico) .....	35
3.2. Caracterização físico-química dos efluentes .....	35
3.3. Unidade experimental .....	36
3.4. Processo químico .....	36
3.5. Correção da interferência do residual de $\text{H}_2\text{O}_2$ na análise da DQO .....	39
3.5.1. Descrição do método da adição-padrão .....	40
3.6. Estudo das condições ótimas para o processo foto-Fenton .....	42
3.6.1. Estudo do pH .....	43
3.6.2. Estudo das concentrações e proporções dos reagentes $\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{2+}$ .....	43
3.6.3. Estudo da remoção da DQO, $\text{DBO}_5$ , COT e AOX dos efluentes ..	44
3.6.4. Identificação de compostos orgânicos presentes nos efluentes antes e após a aplicação do tratamento foto-Fenton .....	44
3.6.5. Estudo da adição fracionada dos reagentes $\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{2+}$ .....	45
3.7. Processo biológico (RBS) .....	46
3.7.1. Adaptação do lodo .....	47
3.7.2. O tratamento biológico dos efluentes .....	49

	<b>Página</b>
3.8. Tratamento terciário.....	50
3.9. Equipamentos utilizados .....	50
3.10. Reagentes e brancos .....	51
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>52</b>
4.1. Caracterização físico-química dos efluentes.....	52
4.2. Correção da interferência do residual de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na análise da DQO .	54
4.3. Estudo do pH.....	58
4.4. Estudo das concentrações e proporções dos reagentes H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> .....	59
4.4.1. Tratamentos realizados sob radiação solar .....	59
4.4.2. Tratamentos realizados sob radiação artificial .....	66
4.5. Remoção da DQO, DBO <sub>3</sub> , COT e AOX dos efluentes.....	70
4.6. Identificação de compostos orgânicos presentes nos efluentes antes e após a aplicação do tratamento foto-Fenton.....	72
4.7. Estudo da adição fracionada dos reagentes H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> .....	74
4.8. O tratamento biológico dos efluentes .....	76
4.8.1. Adaptação do lodo .....	76
4.8.2. O tratamento biológico de referência .....	76
4.8.3. Tratamento biológico dos efluentes pré-tratados pelo processo foto-Fenton.....	78
4.8.4. Aplicação do processo foto-Fenton como tratamento terciário dos efluentes .....	86
<b>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>89</b>
5.1. Conclusões .....	89
5.2. Sugestões .....	91
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>92</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>99</b>

## RESUMO

RABELO, Márcio Dias, M.S., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2005.  
**Avaliação da aplicação combinada dos processos foto-Fenton e biológico no tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada.** Orientador: Carlos Roberto Bellato. Conselheiros: Ann Honor Mounter e Cláudio Mudado Silva.

Neste trabalho foi avaliada a aplicação combinada dos processos foto-Fenton e lodos ativados, para o tratamento de efluentes de indústria de celulose branqueada kraft. O processo foto-Fenton foi empregado antes e após o tratamento biológico dos efluentes. Na primeira etapa da pesquisa foram estudadas as condições de tratamento (pH do meio, concentração, proporção e forma de aplicação dos reagentes  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$ ), avaliando os seus efeitos sobre a eficiência do processo foto-Fenton, aplicado no tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada. A eficiência dos tratamentos foi monitorada principalmente através da remoção de DQO dos efluentes. Por este motivo, foi avaliado e proposto um método para corrigir os erros no valor da DQO, causados por possíveis residuais de  $H_2O_2$  nos efluentes. Após avaliadas as melhores condições para o tratamento químico, os efluentes foram tratados através dos processos combinados (químico + biológico e biológico + químico) e também pelo processo convencional (lodos ativados convencional), que serviu como referência. Os tratamentos químicos foram realizados com três doses distintas do reagente de Fenton. Os resultados mostram que o pH ótimo

para o tratamento dos efluentes, através do processo foto-Fenton, foi igual a 3. Dosagens mais elevadas de  $H_2O_2$  aumentaram a remoção da DQO dos efluentes tratados pelo processo químico. Contudo, este aumento não foi diretamente proporcional ao incremento na dosagem de  $H_2O_2$ . Foram encontrados efeitos de interação entre as proporções e as dosagens dos reagentes  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$ , devendo ser ressaltado que, para a maioria dos casos, a proporção de 100:1 levou às maiores reduções na DQO dos efluentes. Os processos combinados aumentaram as remoções globais de DQO, TOC e AOX dos efluentes, comparados ao tratamento convencional. Contudo, a remoção biológica da DQO e TOC foi menor para os tratamentos combinados. Em alguns casos, os tratamentos combinados aumentaram a cor dos efluentes. No entanto, o processo foto-Fenton, quando aplicado após o tratamento biológico e com doses de  $H_2O_2$  iguais a 500 e 1.000  $mg L^{-1}$ , removeu mais de 99% da cor dos efluentes. Os mesmos tratamentos reduziram o valor da DQO dos efluentes para menos de 90  $mg L^{-1}$ . Todos os tratamentos removeram mais de 90% da  $DBO_5$  dos efluentes.

## ABSTRACT

RABELO, Márcio Dias, M.S., Universidade Federal de Viçosa, July 2005.  
**Evaluation of the combined application of the photo-Fenton and biological processes in the treatment of bleached kraft cellulose industry effluents.** Adviser: Carlos Roberto Bellato. Committee Members: Ann Honor Mounteer and Cláudio Mudado Silva.

This work evaluated the combined application of the photo-Fenton and activated iodine processes to the treatment of bleached kraft cellulose industry effluents. The photo-Fenton process was applied before and after the biological treatment of the effluents. During the first stage of this research, the treatment conditions (medium pH, concentration, proportion and mode of application of the reagents  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}^{2+}$ ), were studied by evaluating their effects on the efficiency of the photo Fenton process application to the treatment of bleached kraft cellulose industry effluents. Treatment efficiency was monitored mainly through COD removal from the effluents. Thus, a method was evaluated and proposed to correct the errors in the COD values, caused by possible  $\text{H}_2\text{O}_2$  residues in the effluents. After evaluation of the best conditions for the chemical treatment, the effluents were treated through combined processes (chemical+ biological and biological + chemical) and also by conventional process (conventional activated iodine), which was used as reference. The chemical treatments were carried out with three distinct doses of the Fenton reagent. The results showed that optimum pH for the treatment of the effluents through the

photo-Fenton process was equal to 3. Higher  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosages increased COD removal from the effluents treated by the chemical process. However, such increase was not directly proportional to the increase in  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage. Effects of the interaction between the proportions and dosages of the reagents  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}^{2+}$  were found, and it must be emphasized that, for most of the cases, the proportion of 100:1 led to the greatest reductions in the COD of the effluents. The combined processes increased the global COD, TOC and AOX removals from the effluents, compared to the conventional treatment. However, the biological removal of COD and TOC was lower for the combined treatments. In some cases, the combined treatments enhanced the color of the effluents. However, when applied after the biological treatment, and at  $\text{H}_2\text{O}_2$  doses equal to 500 and 1.000  $\text{mg L}^{-1}$ , the photo-Fenton process removed more than 99% of the color of the effluents. The same treatments reduced the COD value of the effluents to less than 90  $\text{mg L}^{-1}$ . All the treatments removed over 90% of the BOD from the effluents.

## 1. INTRODUÇÃO

No início do século XXI, a falta de água é um problema importante que o homem terá que enfrentar. A escassez de água atinge hoje mais de 40% da população mundial, devido a razões políticas, econômicas e climatológicas. Além disso, mais de 25% da população do Planeta está acometida por problemas de saúde e higiene relacionados à água, devendo ser destacado que a maioria dessas pessoas está concentrada em países subdesenvolvidos da África, Ásia e América Latina (WHO, 2000).

Ao longo de décadas, a atividade industrial tem produzido rejeitos gasosos, líquidos e sólidos, muitas vezes nocivos e contaminantes do ambiente. Embora nem sempre a gravidade da contaminação gerada esteja relacionada à quantidade de rejeito produzido, as atividades industriais que utilizam grandes volumes de água fresca em seus processos de produção contribuem potencialmente para a contaminação dos corpos d'água, principalmente na ausência de sistemas adequados para o tratamento dos efluentes gerados. Neste contexto, uma fração expressiva da poluição dos corpos d'água é conferida às atividades das refinarias de petróleo, indústrias químicas, têxteis e papeleiras (FREIRE, 2000).

As indústrias de celulose branqueada (kraft ou sulfato) são enquadradas como unidades potencialmente poluidoras dos corpos d'água, pelo fato de o processo químico de fabricação de celulose branqueada kraft requerer uma apreciável quantidade de água industrial tratada, que é utilizada para diversos

fins fabris, como lavagem, diluição e transporte da polpa de celulose, para resfriamento de equipamentos etc. Os efluentes líquidos das fábricas são importante fonte de poluição, pois além de se tratar de volumes elevados, possuem, principalmente, uma quantidade significativa de matéria orgânica oriunda da própria madeira, usada como matéria-prima para produção da celulose.

O branqueamento da polpa é a etapa que gera os maiores volumes de efluentes em uma indústria de celulose kraft branqueada. Além disso, no branqueamento são aplicados agentes químicos seletivos que atacam, solubilizam e extraem a lignina (substância orgânica cimentante das fibras de celulose) remanescente na polpa após a etapa de polpação ou cozimento da madeira. Como tradicionalmente são usados agentes de branqueamento à base de cloro, compostos organoclorados são inevitavelmente formados nessa etapa do processo da produção de celulose branqueada. Muitos desses organoclorados formados, como dioxinas, clorofenóis, clorocatecóis e cloroguaicóis, são considerados altamente tóxicos e resistentes à biodegradação em ambiente natural e plantas de tratamento, podendo acumular-se em sedimentos ou em diferentes níveis da cadeia trófica (HEINZLE *et al.*, 1992; FREIRE *et al.*, 2000). Assim, esses compostos organoclorados e os fragmentos da lignina extraída da polpa são os principais responsáveis pela alta carga orgânica e recalcitrância dos efluentes das indústrias de celulose e papel.

As legislações ambientais estabelecem padrões de qualidade dos efluentes, de modo que o seu lançamento possa transcorrer com o mínimo de impacto ao ambiente. Para isto, as ETEs (estações de tratamento de efluentes) devem garantir a redução dos contaminantes de forma a serem obtidos efluentes com um padrão de qualidade estipulado pelas leis. Normalmente os tratamentos físicos (primários) consorciados com biológicos (secundários) são os mais utilizados pelas indústrias de celulose kraft branqueada. Esses tratamentos, muitas vezes, apresentam dificuldades para reduzir os contaminantes dos efluentes, uma vez que parte da matéria orgânica é biorrecalcitrante nas condições de operação das ETEs.

Normalmente, nas fábricas de celulose e papel o tratamento secundário é suficiente para enquadrar os seus efluentes nos limites de

lançamento, sendo o tratamento terciário raramente adotado. Porém, diante da escassez de recursos naturais e das pressões da sociedade, cada vez mais interessada nas temáticas ambientais, têm surgido leis rígidas que impõem sobre os parâmetros e os valores de lançamento de efluentes em corpos d'água. Em resposta a essas novas leis, as fontes geradoras têm sido forçadas a dispensar tratamentos que resultem no aumento da qualidade dos efluentes tratados, ou seja, efluentes com menores quantidades de contaminantes.

Uma alternativa para aumentar a remoção dos contaminantes orgânicos, melhorando a qualidade dos efluentes tratados, seria elevar a sua tratabilidade biológica, ou seja, tornar biodegradáveis aqueles compostos recalcitrantes aos tratamentos biológicos. Com essa finalidade, pode-se tentar a modificação da estrutura química dos compostos orgânicos, incompatíveis com o tratamento biológico, para compostos mais simples, de menor massa molecular, menos tóxicos aos microrganismos e, conseqüentemente, mais biodegradáveis.

Recentemente, a tecnologia conhecida como Processos Oxidativos Avançados (POA) vem sendo testada na oxidação de vários tipos de compostos orgânicos, como os fenólicos clorados, podendo convertê-los completamente em CO<sub>2</sub> ou apenas oxidá-los parcialmente (CASERO *et al.*, 1996; GHALY *et al.*, 2001; KATSUMATA *et al.*, 2004; TITUS *et al.*, 2004).

Experiências com diferentes técnicas de oxidação avançada têm mostrado que a oxidação parcial de vários tipos compostos refratários, contaminantes de efluentes, pode aumentar a sua tratabilidade biológica (TITUS *et al.*, 2004).

Atualmente, um dos POAs mais testados na degradação de contaminantes orgânicos em águas é o processo foto-Fenton. Contudo, a aplicação desse processo, combinado com os sistemas biológicos, para o tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft foi pouco estudada.

Desse modo, visando melhorar a qualidade do efluente final, tornando-o menos deletério ao ambiente receptor de maneira geral, este trabalho teve como objetivo principal estudar a associação de um processo químico (foto-Fenton) com um processo biológico (lodos ativados), para o tratamento dos efluentes de indústria de celulose kraft branqueada.

Foram objetivos específicos deste trabalho: i) avaliar um método para corrigir a interferência do  $\text{H}_2\text{O}_2$  na determinação da demanda química de oxigênio (DQO) dos efluentes; ii) otimizar as dosagens dos reagentes empregados no processo químico (foto-Fenton); iii) avaliar a eficiência da reação foto-Fenton, empregando-se duas fontes de radiação (solar e artificial); e iv) avaliar e comparar a eficiência dos processos combinados sob diferentes configurações: foto-Fenton (radiação solar) + RBS (reator de batelada seqüencial), RBS + foto-Fenton (radiação solar).

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1. A indústria de celulose branqueada kraft de eucalipto**

A celulose é um polissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo  $\alpha$ -D-glicose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear. Os polímeros de celulose são ordenados, formando as microfibrilas, que formam as fibrilas, que, por sua vez, se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra. A parede celular de uma fibra tem sua rigidez conferida por uma substância química denominada lignina, que funciona como um agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, à compressão e à dobra. A lignina é um produto polimérico natural, formada a partir de precursores primários como o álcool trans-coniferílico, o álcool trans-sinapílico e o álcool trans-para-cumárico (D'ALMEIDA, 1988).

O processo de fabricação de celulose consiste basicamente na transformação da madeira (principal matéria-prima) em material fibroso, que é denominado pasta, polpa ou celulose industrial (<http://www.aracruz.com.br>). Este processo se inicia no pátio de madeiras, onde a matéria-prima é recebida na forma de toras de madeiras. As toras são processadas em descascadores, para a obtenção de uma madeira sem cascas e sem sujeiras. O descascamento pode ser realizado a seco ou em via úmida, sendo nesta última gerados efluentes líquidos. Depois de descascadas, as toras são

encaminhadas aos picadores, onde são transformadas em cavacos com dimensões apropriadas para a polpação. Os efluentes gerados nos processos de descascamento e produção de cavacos normalmente são contaminados com sólidos em suspensão e dissolvidos, porém muitas vezes podem ser tratados por meio de métodos simples, como a decantação.

A polpação ou cozimento é o processo de separação das fibras mediante a utilização de energia química e, ou, mecânica. Existem vários processos de polpação, mas o processo kraft é o mais utilizado mundialmente. Esse processo ajuda a manter a força inerente às fibras de madeira e, assim, produzir uma celulose especialmente adequada para a fabricação de papéis de imprimir e escrever, papéis especiais e papéis sanitários. Durante o cozimento kraft ocorre a separação das fibras de celulose e hemicelulose de outros componentes presentes na madeira, como a lignina e os extrativos. O processo acontece em reatores pressurizados, denominados digestores. Os digestores recebem os cavacos de madeira e, também, o licor branco forte (mistura de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio), que sob efeito de pressão e temperaturas entre 160 e 180 °C levam à despolimerização e dissolução das moléculas de lignina. Assim, o que se obtém após o cozimento é uma massa de fibras, contendo entre 5 e 10% da lignina presente no início da polpação, denominada polpa marrom ou celulose industrial não-branqueada. A polpa marrom é separada do licor de cozimento, agora chamado licor negro, e é enviada para a etapa de branqueamento.

O licor negro gerado no cozimento dos cavacos é rico em matéria orgânica constituinte da madeira, além dos químicos adicionados. Esse licor é posteriormente recuperado em um processo que ocorre em circuito fechado, eliminando uma fonte potencial de geração de efluentes contaminados.

As principais fontes de poluição hídrica nessa etapa do processo são os condensados contaminados, ricos em material orgânico, especialmente metanol e compostos reduzidos de enxofre, provenientes dos digestores, dos evaporadores e das unidades de recuperação. Esses condensados podem ser tratados por meio de arraste por vapor em colunas de destilação (*stripping*), de forma a serem reutilizados em outras etapas do processo, ou enviados para a estação de tratamento de efluentes (SOUZA *et al.*, 2001).

O branqueamento é um tratamento físico-químico realizado na pasta celulósica, para melhorar as suas propriedades e eliminar os grupos cromóforos que conferem cor à polpa (DANILAS, 1988). A lignina modificada no cozimento, subproduto da degradação da lignina, dos ácidos hexenurônicos, dos grupos carbonílicos, dos extrativos e dos íons metálicos, é a fonte mais importante de grupos cromóforos presentes na polpa (DENCE e REEVE, 1996).

No branqueamento, a lignina e outras fontes de cromóforos são removidas e, ou, alteradas através da ação de agentes de branqueamento, normalmente oxidantes químicos e, ou, enzimas. A reação destes agentes químicos com a polpa acontece em via úmida, no decorrer dos múltiplos estágios da seqüência de branqueamento. No Quadro 1 estão os símbolos representativos, os reagentes usados e os principais objetivos de alguns estágios de branqueamento.

Quadro 1 – Símbolos representativos, reagentes e objetivos gerais de alguns estágios de branqueamento

<b>Nome do Estágio</b>	<b>Reagentes Usados</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Objetivos Gerais do Estágio</b>
Cloração	Cloro gasoso ou água de cloro	C	Oxidação da lignina
Dioxidação	Solução aquosa de dióxido de cloro	D	Oxidação, descoloração e solubilização da lignina
Dioxidação em alta temperatura	Solução aquosa de dióxido de cloro em alta temperatura	D <sub>HT</sub>	Deslignificação e hidrólise de ácidos hexenurônicos
Extração alcalina	Solução de hidróxido de sódio	E	Remoção de ligninas cloradas e oxidadas, remoção dos ácidos graxos e resinas (polpa de coníferas), aumento da alvura, da polpa
Peroxidação	Solução aquosa de peróxido em meio alcalino	P	Deslignificação e alvejamento da polpa
Peroxidação pressurizada	Solução aquosa de peróxido em meio alcalino mais oxigênio	PO	Deslignificação
Extração oxidativa	Solução de hidróxido de sódio mais a inclusão de oxigênio e peróxido de hidrogênio	EOP	Hidrólise da clorolignina e remoção da lignina reativação da polpa para futura oxidação

As seqüências de branqueamento podem apresentar variações, mas rotineiramente o que se observa são estágios ácidos (onde se utiliza principalmente cloro e, ou, dióxido de cloro), seguidos de estágios alcalinos, com utilização de hidróxido de sódio combinado, ou não, com oxigênio e, ou, peróxido de hidrogênio.

No branqueamento, a polpa reage com produtos químicos por processos em via úmida. Além disto, entre um estágio ácido e um alcalino, a polpa passa por um processo de lavagem para remoção dos resíduos químicos e dos materiais orgânicos fragmentados pelos agentes de branqueamento. Assim, fragmentos de moléculas de lignina e carboidratos, além de uma variedade de outros compostos orgânicos, gerados nos estágios de branqueamento, são extraídos através da operação de lavagem. Conseqüentemente, é na etapa de branqueamento que é gerado o maior volume de efluentes líquidos contaminados com alta carga de materiais orgânicos oriundos da própria matéria-prima, a madeira.

Normalmente, os efluentes gerados nos últimos estágios do branqueamento são utilizados para lavar a polpa dos primeiros estágios, desde que possuam um pH compatível entre si. Este procedimento reduz o consumo de água fresca, além de concentrar a carga orgânica nos efluentes dos estágios iniciais do branqueamento.

Depois de branqueada a polpa é seca nas máquinas de secagem e posteriormente, embalada ou enviada para as máquinas de papel, quando é o caso de fábricas integradas.

A celulose branqueada pode ser usada para diversos fins, inclusive papéis para imprimir e escrever, papéis especiais e papéis sanitários. A celulose não-branqueada, de cor marrom, pode ser usada na produção de papéis para embalagem, embalagens corrugadas e outros materiais de embalagem de papel e papelão (<http://www.aracruz.com.br>).

## **2.2. Os efluentes da indústria de celulose branqueada kraft**

Independentemente do processo de fabricação utilizado, os efluentes da indústria de celulose são misturas complexas, constituídas de vários

compostos químicos derivados de materiais extraídos de madeira, utilizadas durante a produção da polpa (Nolasco, 1997, citado por SOUZA, 2001). Normalmente os efluentes irão conter lignina, carboidratos e extrativos derivados da madeira. Portanto, os efluentes da indústria de celulose e papel tornam-se uma fonte importante de poluição hídrica, uma vez que são contaminados com uma significativa carga de matéria orgânica.

O processo de polpação, onde o licor de cozimento é totalmente recuperado, teoricamente não seria problemático quanto à geração de efluentes. Contudo, na prática os vazamentos e derramamentos acabam por constituir uma fonte de geração de contaminantes para os efluentes. Além disso, durante a recuperação do licor de cozimento são gerados condensados contaminados, contendo alta carga de matéria orgânica, principalmente metanol e compostos reduzidos de enxofre (SOUZA, 2001). Esses condensados, quando não são tratados e reutilizados em outras etapas do processo, são enviados para a estação de tratamento de efluentes (ETE), aumentando a carga orgânica do efluente final. De acordo com Green e Hough (1992), na planta de evaporação do licor de cozimento são gerados de 1 a 2 m<sup>3</sup> de efluentes por tonelada de polpa produzida.

A etapa de branqueamento da celulose chega a ser, em algumas fábricas, responsável pela geração de mais de 50% dos efluentes líquidos. Estes efluentes são ricos em fragmentos de moléculas de lignina e em carboidratos, além de possuir uma variedade de subprodutos clorados. Volumes típicos de efluentes gerados no branqueamento, também chamados de licores de branqueamento, são da ordem de 15 a 60 m<sup>3</sup> por tonelada de polpa kraft branqueada (SPRINGER, 1993; EDF, 1995; US EPA, 1997b).

Em fábricas modernas onde o processo kraft é usado na produção de celulose, as cargas afluentes de DBO<sub>5</sub> variam de 20 a 50 kg DBO<sub>5</sub>/tsa, o que equivale a uma concentração média em torno de 250 a 400 mg L<sup>-1</sup>, e as cargas de DQO variam de 60 a 150 kg/tsa (750 a 1.200 mg L<sup>-1</sup>) (DENCE e REEVE, 1996).

Os efluentes do branqueamento reunidos com os demais efluentes líquidos da indústria dão origem ao efluente geral, ou final, que é destinado à estação de tratamento de efluentes (ETE), onde deverá receber o acondicionamento necessário, para posterior lançamento aos receptores.

## **2.3. Tratamento de efluentes**

O tratamento de águas residuárias consiste na remoção dos poluentes presentes na água, de forma a adequar o lançamento à qualidade desejada ou ao padrão de qualidade vigente (VON SPERLING, 1996).

Por sua vez, a escolha do processo a ser empregado no tratamento de águas residuárias depende das características físico-químicas, particulares, da água a ser tratada, do grau de tratamento a ser atingido e também dos custos operacionais daquele sistema.

O processo de tratamento de águas residuárias pode ser dividido em níveis, sendo:

- pré-tratamento ou tratamento preliminar;
- tratamento primário;
- tratamento secundário; e
- tratamento terciário.

O tratamento preliminar objetiva apenas a remoção de sólidos grosseiros, enquanto o tratamento primário visa a remoção de sólidos suspensos e, ou, sedimentáveis e parte da matéria orgânica. Nesses dois níveis do tratamento os fenômenos físicos governam a remoção de poluentes. Já no tratamento secundário, no qual predominam mecanismos biológicos, o objetivo é principalmente a remoção de matéria orgânica e, eventualmente, nutrientes (fósforo e nitrogênio). O tratamento terciário objetiva a remoção de poluentes específicos (usualmente tóxicos ou compostos não-biodegradáveis) ou, ainda, a remoção complementar de poluentes não suficientemente removidos no tratamento secundário. O tratamento terciário é bastante raro no Brasil (VON SPERLING, 1996).

### **2.3.1. Tratamento biológico aeróbio**

Um processo biológico de tratamento de efluentes é denominado aeróbio quando o oxigênio disponível no meio é utilizado como aceptor final de elétrons na cadeia respiratória dos microrganismos.

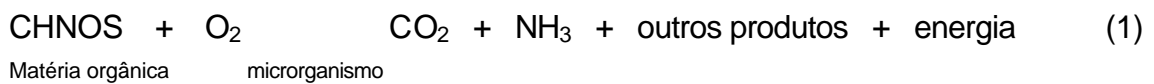
Em processos biológicos de tratamento, a depuração acontece quando microrganismos metabolizam a matéria orgânica dos efluentes, extraindo dela

energia para a síntese do seu próprio material celular. O metabolismo celular dos microrganismos pode ser dividido em duas etapas: a desassimilação ou catabolismo e a assimilação ou anabolismo.

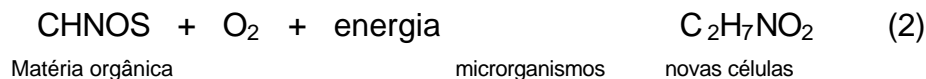
O catabolismo constitui o conjunto de reações químicas de produção de energia, nas quais ocorre a degradação do substrato. Já no anabolismo, as reações conduzem à formação de material celular (crescimento), com o auxílio da energia liberada na desassimilação (VON SPERLING, 1996; ROJAS, 2000).

As equações 1 e 2 ilustram o metabolismo do processo aeróbico:

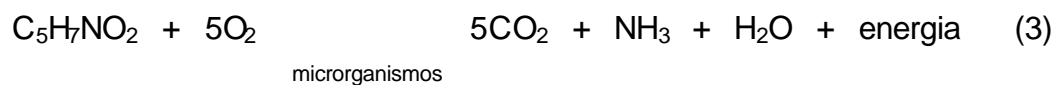
### Catabolismo



### Anabolismo



Pode-se observar que a matéria orgânica serve como fonte energética no catabolismo e como fonte material no anabolismo. Entretanto, na ausência de matéria orgânica, o tecido celular respirará endogenamente e se converterá a produtos gasosos e energia para manutenção, como verificado na equação 3 (ROJAS, 2000):



Existem vários processos aeróbios para remoção de matéria orgânica, entre os quais podem ser citados os processos de lodos ativados (convencional, mistura completa, aeração escalonada, alta taxa, oxigênio puro etc.), lagoas aeradas, filtros e biodiscos.

### **2.3.2. Tratamento de efluentes de indústrias de celulose**

Os processos de tratamento de efluentes aeróbios para remoção de matéria orgânica podem ser usados para os efluentes de todos os tipos de indústrias de celulose e papel (Sax, 1974; Schroeder, 1977, citados por DALVI, 2002).

Assim, nas fábricas de celulose o tratamento dos efluentes líquidos é normalmente realizado por uma seqüência de quatro etapas (ou níveis). No tratamento preliminar acontecem a remoção dos sólidos grosseiros, a correção do pH e o resfriamento dos efluentes. O tratamento primário remove sólidos em suspensão e uma pequena fração da matéria orgânica dissolvida, enquanto o tratamento secundário objetiva remover a matéria orgânica biodegradável. Por fim, o tratamento terciário visa essencialmente a remoção de cor e matéria orgânica recalcitrante ao tratamento biológico (SILVA, 1999).

### **2.3.3. Tratamento secundário ou biológico**

O tratamento biológico de águas residuárias ocorre por mecanismos biológicos e reproduzem, de certa maneira, os processos naturais que acontecem nos corpos d'água após o lançamento de despejos (VON SPERLING, 1996). Nas ETEs, o processo biológico de tratamento de efluentes acontece com emprego de tecnologias adequadas, devendo ser ressaltado que a ação conjunta de diferentes espécies de microrganismos, sob condições controladas e em taxas elevadas, resulta na depuração das águas residuárias (VAZOLLER, 1989; VON SPERLING, 1996).

Os sistemas biológicos mais difundidos no tratamento de efluentes de indústrias de celulose são os aeróbios, destacando-se as lagoas aeradas e o sistema de lodos ativados, que proporcionam elevadas eficiências na oxidação de matéria orgânica (SCHOROEDER, 1977; SPRINGER, 1993; METCALF E EDDY, 2003).

## 2.4. O sistema de lodos ativados

De acordo com Metcalf e Eddy (2003), a descoberta do sistema de lodos ativados foi anunciada em 1914, na Inglaterra, por Arden e Lockett, que publicaram dados experimentais sobre o assunto. Arden e Lockett, ao contrário de experimentos que os precederam, separavam o lodo e reutilizavam-no, sucessivamente, em experimentos posteriores. Concluíram com isso que o tempo gasto para depurar os esgotos diminuiu consideravelmente (SAWYER, 1965). A partir de 1917, estações de grande porte começaram a ser operadas nos Estados Unidos e na Inglaterra, porém avanços tecnológicos só surgiram a partir de 1930, quando foram divulgados os dados de experimentos bem fundamentados sobre a teoria biológica dos lodos ativados (SAWYER, 1965; PESSOA e JORDÃO, 1982).

O sistema de lodos ativados é amplamente utilizado para o tratamento de despejos domésticos e industriais, principalmente em situações que exigem alta qualidade dos efluentes tratados, mas disponibilizando apenas de espaços físicos reduzidos (VON SPERLING, 1997).

No sistema de lodos ativados, o efluente é inoculado com uma cultura mista de microrganismos, principalmente bactérias, protozoários, rotíferos e fungos, capazes de metabolizar os contaminantes orgânicos em condições aeróbicas (VON SPERLING, 1997; METCALF e EDDY, 2003). A aeração da mistura lodo/efluente é realizada através de difusores, posicionados dentro do sistema, sob condições de turbulência, ou por aeradores mecânicos de superfície.

O princípio básico do sistema de lodos ativados consiste na recirculação da biomassa para manter a maior concentração de microrganismos ativos no reator aerado, e assim acelerar a remoção dos substratos orgânicos dos efluentes (VON SPERLING, 1997).

A variante básica do sistema de lodos ativados é constituída de um reator ou tanque de aeração, e de um tanque de decantação (decantador secundário) integrado a um sistema de recirculação de lodo, como mostrado na Figura 1. No reator acontece a remoção da matéria orgânica carbonácea, podendo haver também a remoção da matéria nitrogenada. O metabolismo do substrato orgânico leva ao desenvolvimento dos microrganismos, que se

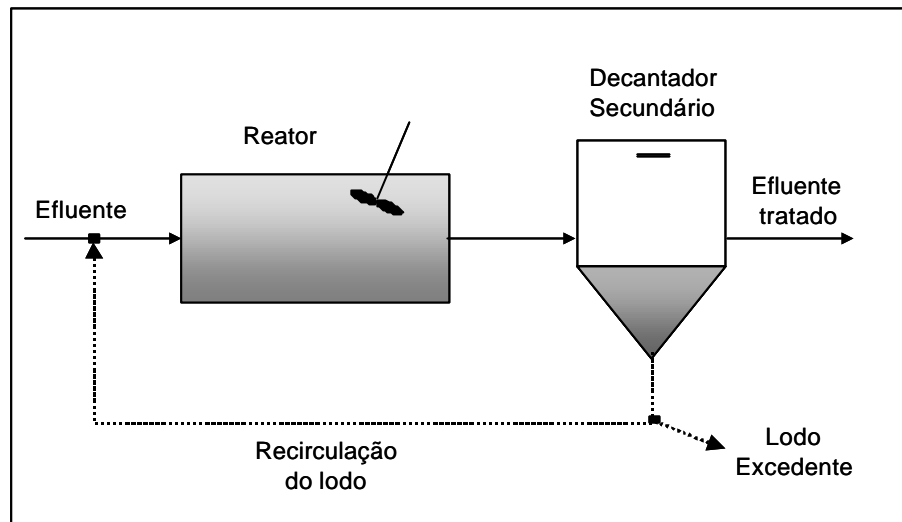


Figura 1 – Fluxograma típico de um sistema de lodos ativados convencional (Fonte: METCALF e EDDY, 2003).

aglutinam, formando uma unidade estrutural denominada floco, posteriormente separada do efluente tratado na etapa de sedimentação. Uma boa separação nessa etapa depende das características dos flocos formados.

O floco é uma estrutura heterogênea, composta por microrganismos e material orgânico diverso. Além das bactérias e dos protozoários, fungos, rotíferos, nematóides e, mais raramente, larvas de insetos também são encontrados, aglomerados nos flocos. Contudo, as condições que levam ao crescimento aglomerado dos microrganismos ainda não estão bem esclarecidas (VON SPERLING, 1996). O que se sabe é que as bactérias filamentosas funcionariam como uma espécie de esqueleto estrutural, ao qual as bactérias formadoras de floco se aderem, provavelmente através de exopolissacarídeo, presentes na forma de cápsula ou camada gelatinosa (VON SPERLING, 1996). Quando o lodo biológico apresenta um equilíbrio entre as bactérias filamentosas e as formadoras de flocos, a biomassa é separada do efluente com facilidade. Por outro lado, havendo pouca ou nenhuma ocorrência de bactérias filamentosas, o floco perde sua resistência às tensões de cisalhamento provocada pela turbulência da aeração, dando origem a um floco pequeno e fraco, de difícil decantação. Lodos biológicos com predominância dos organismos filamentosos levam ao aparecimento de flocos volumosos de difícil separação no decantador secundário. Este fenômeno é conhecido como intumescimento do lodo, ou na expressão inglesa: *sludge bulking*.

Parte da biomassa sedimentada no fundo do decantador secundário é recirculada para o reator, aumentando a sua concentração de sólidos e elevando a eficiência do sistema (VON SPERLING, 1997; METCALF e EDDY, 2003).

A parte do lodo retirada do sistema passa por uma etapa de tratamento, como adensamento, estabilização e desidratação, para seguir ao destino final, normalmente aterros sanitários.

## **2.5. Lodos ativados em fluxo intermitente (batelada)**

O sistema de lodos ativados com fluxo intermitente ou RBS (reator em batelada seqüencial) concentra em um único tanque todas as unidades, processos e operações usuais ao processo convencional. Decantação primária, oxidação biológica e decantação secundária são as operações que acontecem em seqüência num mesmo tanque, e não mais em unidades separadas, como ocorre nos processos convencionais de fluxo contínuo (VON SPERLING, 1997). Por utilizar um único reator, as operações são realizadas em ciclos, com duração definida. Deste modo, o RBS pode ser considerado um processo periódico, com as etapas do tratamento variando com o tempo (Cybis, 1995, citado por SOUZA, 2001).

Estações de tratamento que utilizam o RBS podem dispor de um ou mais tanques de aeração, no entanto em todos eles acontecem as mesmas etapas pertinentes ao tratamento, que, cronologicamente, são: enchimento ou alimentação, reação, sedimentação ou clarificação, esvaziamento ou descarga e repouso. Já o número de tanques utilizados para o tratamento dependerá essencialmente do volume de efluente a ser tratado (SOUZA, 2001).

As etapas de um RBS estão listadas e descritas no Quadro 2.

Quadro 2 – Etapas do ciclo de operação de um reator intermitente

<b>Etapa</b>	<b>Descrição</b>
Enchimento ou alimentação	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A operação de enchimento consiste da adição do efluente contendo substrato para a atividade microbiana.</li> <li>- Nesta etapa, a operação está sujeita a vários modos de controle denominado enchimento estático, enchimento com mistura e enchimento com reação (aerado).</li> <li>- O enchimento estático envolve a introdução do esgoto sem mistura ou aeração. Este tipo de enchimento é mais comum em estações que objetivam a remoção de nutrientes. Tanto a mistura quanto a aeração são efetuadas no estágio de enchimento com reação.</li> </ul>
Reação	<ul style="list-style-type: none"> <li>- O objetivo do estágio de reação é completar as reações iniciadas durante o enchimento.</li> <li>- A etapa de aeração pode compreender mistura, aeração, ou ambos.</li> </ul>
Sedimentação ou clarificação	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A separação da biomassa do efluente tratado ocorre durante a fase de sedimentação, análoga à operação de um decantador secundário em um sistema convencional.</li> <li>- A sedimentação em um sistema intermitente pode ter uma eficiência superior a de um decantador de fluxo contínuo, devido ao maior repouso do líquido em um tanque de batelada, sem interferência de entrada e saída de líquidos.</li> </ul>
Esvaziamento ou descarga	<ul style="list-style-type: none"> <li>- O efluente clarificado é retirado durante a fase de esvaziamento. Feito isso, a biomassa permanece em repouso até que um novo ciclo se reinicie.</li> </ul>
Repouso	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A fase final é denominada de repouso, sendo utilizada apenas em aplicações com vários tanques.</li> <li>- O descarte do lodo acontece tipicamente nesta fase.</li> </ul>

Fonte: adaptado de VON SPERLING (1997).

## 2.6. Parâmetros operacionais

### 2.6.1. Concentração de biomassa no reator

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

### **2.6.2. Idade do lodo ( $q_c$ ) ou tempo de residência celular**

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

A idade do lodo é definida como o tempo médio em que a biomassa permanece no sistema. Em termos práticos (considerando o sistema num estado estacionário), a idade do lodo é obtida ao dividir a massa total de microrganismos presentes no tanque de aeração pela massa total de microrganismos descartada do sistema (VON SPERLING, 1997).

### **2.6.3. Tempo de detenção hidráulica ( $q$ )**

O tempo de detenção hidráulica ( $q$ ) é definido como o tempo médio de permanência de um líquido no tanque de aeração. Em um sistema contínuo o valor de  $q$  é determinado quando se divide o volume do reator pela vazão afluente (VON SPERLING, 1997).

### **2.6.4. Relação alimento/microrganismo (A/M)**

Esta relação, também chamada carga de lodo, é amplamente usada pelos projetistas e operadores de estações de tratamento, uma vez que a quantidade de alimento ou substrato disponível por unidade de massa dos microrganismos está relacionada com a eficiência do sistema. A relação pode ser expressa em termos de kg de DBO (afluente ao sistema) por kg de SSV.dia. No tratamento de esgotos, os valores típicos para a relação A/M variam de 0,3 a 0,8 kg DBO<sub>5</sub>/kg SSV.d para lodos ativados convencionalmente e 0,08 a 0,15 kg DBO<sub>5</sub>/kg SSV.d em sistemas com aeração prolongada (VON SPERLING, 1997).

## 2.7. Tratabilidade biológica dos efluentes da indústria de celulose e papel

Nem toda matéria orgânica presente nos efluentes é passível de ser oxidada por microrganismos. Assim, a matéria carbonácea (referente ao carbono orgânico) presente nos efluentes pode ser inerte ou biodegradável. A matéria orgânica inerte, ou recalcitrante, é separada em duas frações, a solúvel e a particulada. A parte solúvel passa pelo tratamento sem sofrer transformações, saindo do sistema de tratamento praticamente na mesma concentração que entrou, enquanto a fração particulada, quando não é removida no tratamento primário, é aderida à biomassa, sendo posteriormente sedimentada e descartada junto com o lodo do fundo dos reatores. Ao contrário da matéria inerte, a matéria orgânica biodegradável sofre transformações durante a sua passagem pelo sistema. Porém, uma parte dessa matéria orgânica pode ser rapidamente biodegradada, como no caso de moléculas simples solubilizadas no efluente, enquanto a outra parte é biodegradada lentamente. A maior parte do material de degradação lenta é constituída de moléculas relativamente complexas, que precisam ser solubilizadas através de enzimas extracelulares para, então, serem utilizadas pelas bactérias (VON SPERLING, 1996).

Na indústria de celulose, o tratamento secundário tem como finalidade primordial a remoção da matéria orgânica biodegradável dissolvida, conferida em termos de  $DBO_5$  e, ou, DQO. Contudo, o tratamento biológico também chega a remover toxicidade e compostos organoclorados adsorvíveis (AOX), enquanto a remoção de cor é pouco significativa nesses sistemas (SOUZA *et al.*, 2001).

Os sistemas de tratamento biológico de fábricas de celulose kraft conseguem atingir reduções médias acima de 90% da  $DBO_5$ , mas apenas uma eficiência de 40 a 70% para a remoção da DQO é conseguida. Essas menores eficiências na redução da DQO acontecem justamente porque uma fração significativa do material orgânico presente nos efluentes das fábricas de celulose kraft não é biodegradável. Reduções de AOX em efluentes de fábricas de celulose, tratados pelos processos convencionais, são da ordem de 20 a 60% (HEIMBURGER *et al.*, 1988; BRYANT, 1992; HALL e RANDLE, 1992; GRAVES e JOYCE, 1994).

A biodegradabilidade ou tratabilidade biológica de um efluente pode ser indicada em termos da relação  $DBO_5/DQO$ . Quanto mais esta relação se aproxima de 1, mais fácil é a tratabilidade biológica do efluente em questão. Normalmente, quando a relação  $DBO_5/DQO$  de um efluente é menor que 0,3, a eficiência do tratamento biológico pode ser comprometida (METCALF E EDDY, 2003). Isto acontece justamente porque apenas uma parcela do material orgânico presente no efluente é biodegradável.

Para efluentes não-tratados de indústria de celulose kraft, a tratabilidade biológica ( $DBO_5/DQO$ ) normalmente varia entre 0,3 e 0,6. Evidentemente, para os efluentes tratados por processo biológico, essa relação decresce consideravelmente, chegando a valores de 0,03, ou seja, uma  $DQO$  30 vezes maior do que a  $DBO_5$  (SPRINGER, 1993).

A indústria de celulose é apontada como uma das que mais contribui para o processo de contaminação do meio ambiente por compostos organoclorados, principalmente com uma grande gama de compostos originados nos processos de branqueamento da polpa (FREIRE, 2000).

O uso de cloro ou compostos clorados como agentes de branqueamento da polpa de celulose leva à formação de uma variedade de compostos orgânicos clorados, que são descarregados no sistema de tratamento de efluentes. Esses compostos clorados são formados, primariamente, pela reação do cloro (ou outro agente de branqueamento clorado como o dióxido de cloro ou o hipoclorito) com a lignina não-removida da polpa pelo processo de polpação química, seja ele kraft ou sulfito (KRINGSTAD e LINDSTROM, 1984). O peso molecular desses organoclorados depende do grau com que a lignina é fragmentada durante a polpação e o branqueamento, podendo ser formados compostos não-identificáveis de alta massa molecular (AMM) e compostos identificáveis de baixa massa molecular (BMM), como os clorofenóis (SPENGEL *et al.*, 1994).

Os compostos orgânicos de AMM, principalmente aqueles com peso superior a 1.000 Daltons (como as cloroligninas), constituem a principal fonte de  $DQO$ ,  $AOX$  e cor dos efluentes tratados pelos processos biológicos convencionais (KRINGSTAD e LINDSTROM, 1984, LEUENBERGER *et al.*, 1985; Lindstrom *et al.*, 1981; Salkinoja-Salonen *et al.*, 1981; Bryant e Amy, 1989, citados por ARCHIBALD e ARCAND, 1995). Já uma grande parte da

matéria orgânica de BMM é removida dos efluentes através do tratamento biológico (SPENGEL *et al.*, 1994; ARCHIBALD e ARCAND, 1995). No entanto, uma gama de compostos de BMM, como os clorofenóis, é considerada tóxica, recalcitrante à biodegradação em ambiente natural e plantas de tratamento, podendo acumular-se em sedimentos ou em diferentes níveis da cadeia trófica (Voss, 1983; Fleming, 1985; Kordsachia, 1985, citados por HEINZLE *et al.*, 1992).

De acordo com Freire *et al.* (2000), outros autores também já apontaram que dentre os compostos organoclorados presentes nos efluentes das indústrias de celulose e papel muitos são considerados altamente tóxicos, como dioxinas, clorofenóis, clorocatecóis e cloroguaiacóis. A maior barreira desses compostos ao ataque microbiológico é devido à sua capacidade de transformação xenobiótica (Grady, 1985, citado por YU e HU, 1994).

Nos últimos anos, várias indústrias de celulose têm substituído a utilização do cloro elementar ( $\text{Cl}_2$ ) pelo dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ). Esta prática leva à redução na formação de compostos organoclorados (NAKAMATA e OHI, 2003), porém sem reduzir a alta carga orgânica dos efluentes.

Melhorar a qualidade dos efluentes finais, tornando-os menos deletérios ao ambiente receptor de maneira geral, certamente é um interesse unânime entre as fábricas de polpa de celulose, seja por motivos de comprometimento ambiental, por razões estratégicas, por exigências de mercado (principalmente o europeu), ou por razões subordinadas às legislações ambientais. Assim, as indústrias de celulose têm envidado esforços na busca de efluentes com melhores padrões para lançamento, ou seja, efluentes com menores cargas de DBO e DQO.

A legislação brasileira que estabelece os padrões, as condições e as exigências para o lançamento de efluentes tratados nos corpos d'água receptores não explicita os valores para a demanda química de oxigênio (DQO). Contudo, cabe aos órgãos ambientais federal, estaduais e municipais, no âmbito de sua competência, por meio de norma específica ou no licenciamento da atividade ou empreendimento, estabelecer a carga poluidora máxima para o lançamento de substâncias passíveis de estarem presentes ou serem formadas nos processos produtivos (BRASIL, 2005).

Em Minas Gerais, a Deliberação Normativa da COPAM nº 10, de 1986, estabeleceu que antes do lançamento a demanda bioquímica de oxigênio ( $DBO_5$ ) do efluente deverá estar abaixo de  $60 \text{ mg L}^{-1}$ , ou então que tais efluentes tenham passado por um tratamento que removesse 85% da  $DBO_5$ . Quanto à DQO do efluente a ser lançado, esta deverá ser menor que  $90 \text{ mg/L}$ , caso o sistema de tratamento não tenha apresentado uma remoção de DQO superior a 90%. Contudo, o artigo 17 dessa mesma deliberação normativa (COPAM nº 10) estabelece que, resguardado os padrões de qualidade do corpo receptor, mediante estudo de impacto ambiental realizado pela entidade responsável pela emissão, poderão ser autorizados lançamentos acima dos limites estabelecidos no artigo 15, fixando o tipo de tratamento e as condições para esse lançamento (MINAS GERAIS, 1987).

No Rio Grande do Sul, a Portaria nº 05/1989, que dispõe sobre critérios e padrões de efluentes líquidos a serem observados por qualquer fonte poluidora, estabelece valores de DQO para fontes existentes e fontes a serem implantadas, e difere os padrões de acordo com as vazões. Para vazões acima de  $10.000 \text{ m}^3/\text{d}$  de fontes existentes, estabelece o valor máximo DQO de  $160 \text{ mg L}^{-1}$  (RIO GRANDE DO SUL, 1989).

Nos outros Estados brasileiros não há legislação específica para lançamento de DQO, ficando a critério do órgão ambiental estabelecer este limite caso a caso.

De modo geral, os sistemas de tratamento de efluentes implantados nas fábricas de celulose e papel atendem com tranquilidade aos padrões de lançamento relativos à  $DBO_5$ , sendo os padrões relativos à DQO mais difíceis de ser enquadrados. Desta maneira, muitas vezes as indústrias de celulose trabalham com licenças de operação que estabelecem padrões mediante estudos técnicos para cada empreendimento.

## **2.8. O tratamento de efluentes por processos químicos**

Em função da necessidade de procedimentos que resultem em maior eficiência no tratamento de efluentes, várias técnicas foram testadas nas últimas décadas (FREIRE *et al.*, 2000). Uma alternativa para aumentar a

remoção dos contaminantes orgânicos presentes nos efluentes industriais seria melhorar a sua tratabilidade biológica, ou seja, tornar biodegradáveis aqueles compostos recalcitrantes aos tratamentos biológicos. Com essa finalidade, pode ser tentada a modificação dos compostos orgânicos incompatíveis com o tratamento biológico, em compostos mais simples, de menor peso molecular e menos tóxicos aos microrganismos.

Recentemente, a tecnologia conhecida como Processos Oxidativos Avançados (POA) vem sendo testada na oxidação de vários tipos de compostos orgânicos, como os fenólicos clorados, podendo convertê-los completamente em CO<sub>2</sub> ou apenas oxidá-los parcialmente (CASERO *et al.*, 1996; GHALY *et al.*, 2001; KATSUMATA *et al.*, 2004; TITUS *et al.*, 2004). Este tipo de tratamento também leva à fragmentação de moléculas mais complexas e de alto peso molecular em compostos intermediários mais simples, como o ácido acético, maleico e oxálico, além de acetona e derivados clorados mais simples, como o clorofórmio. Esses novos compostos formados, embora apresentem resistência a este tipo de oxidação química, fazem parte do ciclo bioenergético da maioria dos organismos vivos e, portanto, são compatíveis com o tratamento biológico (BIGDA, 1995).

Experiências com diferentes técnicas de oxidação avançada têm mostrado que a oxidação parcial de vários tipos de compostos refratários, contaminantes de efluentes, pode aumentar a sua tratabilidade biológica (TITUS *et al.*, 2004).

A aplicação de um tratamento terciário, ou seja, um tratamento subsequente ao tratamento biológico, também é encarada como possibilidade para melhorar a qualidade final dos efluentes que serão despejados no ambiente.

O tratamento terciário na indústria de celulose kraft objetiva primariamente a remoção de cor e DQO dos efluentes, embora freqüentemente remova outros poluentes. Em todo o mundo, o tratamento terciário de efluentes de indústrias de celulose kraft é pouco utilizado, uma vez que até então o tratamento secundário biológico é suficiente para remover efetivamente os principais poluentes e enquadrar os efluentes nos padrões estipulados nas leis ambientais existentes. Porém, principalmente nos últimos tempos, é evidente o enrijecimento das leis ambientais em nível mundial, o que pode acabar

obrigando as indústrias de celulose kraft a modificarem os seus processos de tratamento de efluente.

### 2.8.1. Os processos oxidativos avançados

A utilização de oxidantes fortes para o tratamento e a desinfecção de água é antiga. O primeiro trabalho utilizando ozônio para a desinfecção de água foi feito por De Meritens, em 1886. Entretanto, somente em 1973 foi utilizada a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada” (TEIXEIRA e JARDIM, 2004), sendo agora mais usual adotar a nomenclatura “Processos Oxidativos Avançados”.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) constituem um conjunto de técnicas baseadas na geração do radical livre hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), em quantidade suficiente para atingir a degradação oxidativa de compostos orgânicos contaminantes de águas, águas residuárias e solos (LEGRINI *et al.*, 1993). O radical  $\bullet\text{OH}$  possui um elevado potencial de redução,  $E^\circ = +2,80 \text{ V}$  versus eletrodo normal de hidrogênio (Tabela 1), conferindo-lhe baixa seletividade na oxidação da maioria dos compostos orgânicos.

Tabela 1 – Potencial de redução de alguns agentes oxidantes em meio ácido

Oxidante	Potencial Padrão de Redução (V versus EPH)
Flúor ( $\text{F}_2$ )	3,03
Radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ )	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1,77
Radical hidroperóxido ( $\bullet\text{O}_2\text{H}$ )	1,70
Permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ )	1,68
Ácido hipobromoso ( $\text{HBrO}$ )	1,59
Dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ )	1,50
Ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ )	1,49
Cloro elementar ( $\text{Cl}_2$ )	1,36
Bromo ( $\text{Br}_2$ )	1,09

Fonte: TITUS *et al.* (2004).

Vários processos de produção de radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise e o reagente de Fenton (FREIRE *et al.*, 2000). Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto os demais são chamados homogêneos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Os principais sistemas de POA estão resumidos no Quadro 3.

Quadro 3 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

<b>Sistemas Homogêneos</b>	<b>Com Irradiação</b>	
	Foto-Fenton	
	$\text{O}_3/\text{UV}^{\text{a}}$	
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	Feixe De Elétrons	
	$\text{US}^{\text{b}}$	
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$	
	$\text{UV}/\text{US}$	
	<b>Sem Irradiação</b>	
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
$\text{O}_3/\text{HO}^-$		
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (FENTON)		
<b>Sistemas Heterogêneos</b>	<b>Com Irradiação</b>	
	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$	
	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	<b>Sem Irradiação</b>	
	Eletro-Fenton	

<sup>a</sup> ultravioleta, <sup>b</sup> ultra-som.

Fonte: TEIXEIRA e JARDIM (2004).

Estudos com o uso de ozônio no tratamento de efluentes de indústrias de celulose kraft já foram reportados, sobretudo no início da década de 1990 (ARCAND *et al.*, 1991; HEINZLE *et al.*, 1992; BOYDEN *et al.*, 1994; YU e HU, 1994; ARCAND *et al.*, 1996; TUHKANEN *et al.*, 1997; RODIGUEZ *et al.*, 1998; HELBLE *et al.*, 1999). Esses estudos avaliaram a aplicação do ozônio tanto antes quanto após o tratamento biológico.

A aplicação do ozônio na pré-oxidação de compostos refratários tem mostrado efeitos positivos e negativos na sua biodegradabilidade (Yocum, 1978; David e Stover, 1983; Kincannon *et al.*, 1983; Templeton e Grady, 1998; Yu, 1990, citados por YU e HU, 1994).

Atualmente, um dos POAs mais testados na degradação de contaminantes orgânicos em águas é o processo Fenton. Contudo, estudos com a aplicação desse processo, combinado aos sistemas biológicos, para o tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft ainda são raros.

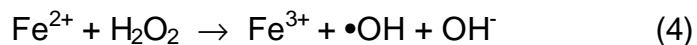
#### **2.8.1.1. O processo Fenton**

O peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) é um agente oxidante forte (potencial-padrão de redução igual a 1,80 e 0,87 a pH 0 e 14, respectivamente) e sua aplicação no tratamento de vários poluentes orgânicos e inorgânicos já é bem conhecida. No entanto, o  $H_2O_2$  sozinho não é efetivo no tratamento de alguns compostos refratários, como os compostos aromáticos clorados (NEYENS e BAEYENS, 2003). Por este motivo, o peróxido de hidrogênio tem sido usado como fonte de radicais livres, principalmente de radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ), que por sua vez são agentes oxidantes ainda mais poderosos.

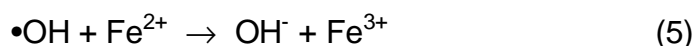
Radicais  $\bullet OH$  podem ser gerados a partir da mistura de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos ( $Fe^{2+}$ ), sendo esta mistura conhecida como reagente de Fenton. O nome da mistura é uma homenagem ao seu descobridor, H. J. H. Fenton, que em 1894 observou pela primeira vez que íons ferrosos, misturados com peróxido de hidrogênio, promoviam a oxidação do ácido tartárico.

Cerca de 40 anos após a descoberta de Fenton, Haber e Weiss identificaram o radical hidroxila como o principal agente oxidante do sistema. Já em 1940, Merz e Waters, com base no trabalho de Haber e Weiss, propuseram relações estequiométricas que poderiam ser usadas na determinação da suscetibilidade de vários substratos ao ataque do radical e os produtos de transformação de seus intermediários (RODRIGUES, 2000; MESQUITA, 2004). A reação de Fenton, que leva à formação dos radicais  $\bullet OH$ , é mostrada na equação 4.

Os íons ferrosos iniciam a decomposição do peróxido de hidrogênio, que resulta na geração de radicais hidroxila, através de uma complexa seqüência de reações (NEYENS e BAEYENS, 2003; PÉREZ *et al.*, 2002):



$$K_4 = 76,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



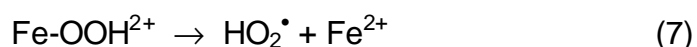
$$K_5 = 3,2 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

em que  $K$  é a constante de velocidade da reação direta.

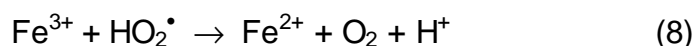
Contudo, os íons férricos formados podem reagir com o peróxido de hidrogênio, levando à formação de íons ferrosos e radicais livres (hidroperóxido). A reação do radical  $\text{HO}_2\bullet$  com o  $\text{Fe}^{3+}$  leva à formação de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{O}_2$ , enquanto a decomposição do peróxido de hidrogênio pelo radical  $\bullet\text{OH}$  resulta na formação de água e mais radicais peroxil:



$$K_6 = 0,001 - 0,01 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$K_7 = 2,7 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$K_8 = 1,2 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (em pH = 3,0)}$$



$$K_9 = 3,3 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

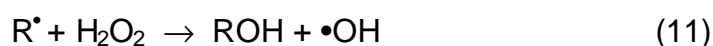
Observando as reações (4) e (9), constata-se que o peróxido de hidrogênio pode agir tanto como gerador (etapa de iniciação da reação) quanto como consumidor (etapa de terminação da reação) de radicais  $\bullet\text{OH}$ . Normalmente, os radicais  $\text{HO}_2\bullet$  produzidos na reação (9) não têm um papel importante no processo de oxidação dos substratos orgânicos, devido à sua menor reatividade, comparada aos radicais  $\bullet\text{OH}$ .

### 2.8.1.1.1. Reações que envolvem os radicais •OH e substratos orgânicos

Devido à sua alta reatividade, o radical •OH pode iniciar diferentes tipos de reações, com diferentes grupos funcionais. Os principais mecanismos de oxidação dos substratos orgânicos promovidos pelo •OH se iniciam via abstração de átomo de hidrogênio, adição radicalar às insaturações carbono-carbono e transferência de elétrons (LEGRINI *et al.*, 1993; TITUS *et al.*, 2004). Uma vez iniciadas, essas reações radicalares podem prosseguir até a completa mineralização dos compostos orgânicos (formação de CO<sub>2</sub>), ou levar à formação de compostos intermediários, mais oxidados que o material original.

### 2.8.1.1.2. Abstração de hidrogênio

Dependendo da natureza das espécies orgânicas, como no caso de alcanos e álcoois, os radicais •OH podem iniciar o ataque ao substrato orgânico (RH) através da abstração de um átomo de hidrogênio, produzindo um radical orgânico que é altamente reativo, o que inicia uma cadeia de reações radicalares (LEGRINI *et al.*, 1993; NEYENS e BAEYENS, 2003; TITUS *et al.*, 2004):



O peróxido de hidrogênio reage com o radical orgânico (R•), formado na reação (10), regenerando novos radicais •OH. Já a reação entre o radical R• e o oxigênio molecular dissolvido na solução leva à formação de radicais organoperóxidos (ROO•), que podem se decompor, formando HO<sub>2</sub>• ou outro produto oxigenado. Se a concentração de reagente não for limitante e o tratamento for continuado, os compostos orgânicos poderão ser completamente oxidados e convertidos a CO<sub>2</sub> (NEYENS e BAEYENS, 2003).

O radical R• pode ainda ser oxidado pelo Fe<sup>3+</sup>, reduzido pelo Fe<sup>2+</sup>, ou dimerizado, de acordo com as seguintes reações:

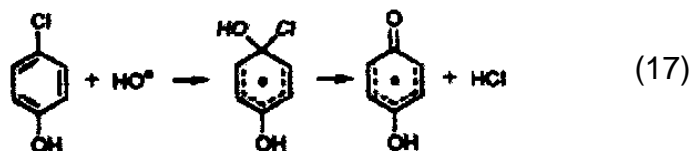


### 2.8.1.1.3. Adição radicalar

A adição radicalar ou adição eletrofílica dos radicais  $\cdot OH$  às ligações insaturadas (sistemas  $\pi$ ) dos substratos orgânicos (equação 16) pode levar à formação de radicais orgânicos, que subsequente reagem de maneira análoga àquela descrita no item 2.8.1.1.2.

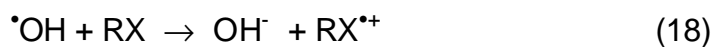


A adição radicalar é de particular interesse no entendimento do mecanismo de descloração de clorofenóis, com consequente formação de íons cloretos (LEGRINI *et al.*, 1993):



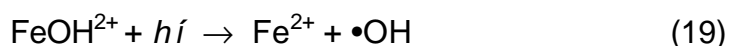
### 2.8.1.1.4. Transferência de elétrons

Nas reações de transferência de elétrons, o radical  $\cdot OH$  é reduzido a íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) por um substrato orgânico (equação 18). Este tipo de reação é importante nas situações em que a abstração de hidrogênio ou a adição radicalar são desfavorecidas, como no caso de ataque a moléculas halogenadas ou com impedimento estéreo.



### 2.8.1.2. O processo foto-Fenton

A taxa de degradação dos poluentes orgânicos através da reação de Fenton pode aumentar, quando a irradiação de luz em determinados comprimentos de onda é utilizada. Esta variante da reação de Fenton é chamada foto-Fenton (ZEPP *et al.*, 1992). O efeito positivo da radiação na taxa de degradação dos contaminantes se deve principalmente à fotorredução do  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , em uma reação que além recuperar o íon ferroso, que posteriormente irá reagir com outra molécula de peróxido, gera radicais  $\text{HO}\bullet$  adicionais. A principal reação que leva à fotorredução do  $\text{Fe}^{2+}$  está descrita na equação 18.



O aumento da decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pela absorção da luz UV e a fotólise de complexos orgânicos de  $\text{Fe}^{3+}$  também contribuem para o incremento da eficiência do processo foto-Fenton (NOGUEIRA e MODÉ, 2002).

Os comprimentos de onda mais importantes nas reações foto-Fenton estão entre 300 e 400 nm, devendo ser ressaltado que as emissões solares que atingem a superfície terrestre com maior intensidade começam em 300 nm (KRUTZLER *et al.*, 1999; NOGUEIRA e GUIMARÃES, 2000; Chen *et al.*, 2001, citados por MESQUITA, 2004).

Na indústria de celulose kraft, tanto a produção quanto o tratamento de efluentes são desenvolvidos continuamente, durante as 24 horas do dia. Em se tratando da aplicação do processo foto-Fenton ao tratamento dos efluentes dessa indústria, no período noturno, quando não se pode contar com a radiação solar, torna-se necessária a utilização de uma fonte de irradiação artificial. Nessa situação, a irradiação de luz na região do ultravioleta próximo, conhecida como UVA, poderia ser utilizada para a fotorredução do  $\text{Fe}^{3+}$ , em substituição à radiação solar (NOGUEIRA e MODÉ, 2002; PÉREZ *et al.*, 2002).

Recentemente foi estudada a aplicação do processo foto-Fenton no tratamento de efluentes gerados na etapa de cloração, durante o branqueamento da celulose kraft de eucalipto (TORRADES *et al.*, 2003, PÉREZ *et al.*, 2002), em que o pH ácido e as temperaturas em torno de 70 °C

eram compatíveis com a aplicação da técnica. No entanto, a aplicação do processo foto-Fenton no tratamento do efluente final de indústria de celulose kraft branqueada ainda foi pouco estudada.

### **2.8.1.3. Fatores que influenciam as reações de Fenton e foto-Fenton**

Os principais fatores que devem ser observados para obter o melhor desempenho da reação de Fenton são:

- as características do efluente a ser tratado (pH, temperatura, a quantidade e a natureza dos contaminantes orgânicos e inorgânicos);
- a concentração e as proporções iniciais entre os reagentes (peróxido de hidrogênio, íons ferrosos e férricos); e
- o tempo de reação.

#### **2.8.1.3.1. Efeito da concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

A degradação dos substratos orgânicos aumenta com o incremento na dosagem de peróxido de hidrogênio no tratamento. Nos primeiros instantes da reação, a taxa de remoção dos substratos orgânicos chega a aumentar linearmente com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio. Porém, com a evolução da reação, esta correlação linear acaba desaparecendo (PÉREZ *et al.*, 2002; TITUS *et al.*, 2004), o que acontece porque uma série de compostos intermediários que são formados durante o tratamento (como pequenos alcanos clorados, n-parafinas e ácidos carboxílicos de cadeia curta) apresenta resistência à oxidação pelos radicais  $\cdot\text{OH}$  (BIGDA, 1995).

Assim, a aplicação de doses muito elevadas de peróxido de hidrogênio pode não favorecer, ou até mesmo diminuir, a degradação dos contaminantes. Esse efeito negativo é ocasionado pelo favorecimento de reações que são deletérias ao rendimento do processo, como aquela mostrada na equação (9) do item 2.8.1.1, na qual o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reage com o radical  $\cdot\text{OH}$ , que é a espécie oxidante mais ativa nesse sistema. A consequência direta da redução dos

radicais  $\cdot\text{OH}$  do meio reacional é a inibição da degradação dos substratos orgânicos (TORRADES *et al.*, 2003).

#### **2.8.1.3.2. Efeito da concentração inicial de $\text{Fe}^{2+}$**

Na ausência de ferro, praticamente não acontece a formação de radicais  $\cdot\text{OH}$ , ou qualquer outro intermediário ativo, quando o peróxido de hidrogênio é adicionado sozinho a um efluente. A remoção dos contaminantes orgânicos aumenta até certo ponto, com o aumento da concentração de íons ferrosos, e então todo incremento adicional do reagente se torna ineficiente ao rendimento da reação (TITUS *et al.*, 2004).

Assim como para o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , grandes excessos de  $\text{Fe}^{2+}$  podem ter um efeito prejudicial no rendimento das reações de Fenton e foto-Fenton. No caso de excesso de íons ferrosos, esse efeito pode ser ainda mais pronunciado, haja vista que a velocidade da reação (5) entre os íons ferrosos e os radicais  $\cdot\text{OH}$  é cerca de dez vezes mais rápida que a reação (9), entre esses mesmos radicais e o peróxido de hidrogênio. Além disso, a aplicação de grandes quantidades de ferro também leva à formação de complexos de hidróxido de ferro, que vão atuar como coagulantes na captura e precipitação da matéria orgânica solúvel e em suspensão. Se por um lado esse efeito coagulante contribui para a redução da carga orgânica dos efluentes, por outro implica a necessidade de uma operação extra para a retirada do lodo formado (PÉREZ *et al.*, 2002; NEYENS e BAEYENS, 2003).

#### **2.8.1.3.3. Efeito da proporção entre os reagentes $\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{Fe}^{2+}$**

Embora a reação de Fenton tenha sido amplamente estudada, não existe um consenso a respeito da proporção entre a razão  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  que fornece os melhores resultados no tratamento de efluentes. Muitos autores têm reportado diferentes razões entre os dois reagentes para a oxidação de variados tipos de contaminantes.

De acordo com TITUS *et al.* (2004), as proporções  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ , variando entre 5:1 e 25:1 (m/m), são tipicamente utilizadas na oxidação de vários tipos de clorofenóis através do processo Fenton.

PÉREZ *et al.* (2002) obtiveram os melhores resultados quando utilizaram o processo foto-Fenton à razão, em ppm, 100:1:50 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  :  $\text{Fe}^{2+}$  : COT (carbono orgânico total)), para tratar os efluentes de branqueamento gerados em uma indústria de celulose kraft. Os autores citam que outros pesquisadores têm trabalhado com razões entre 5.000:1 e 50:1  $\text{mg L}^{-1}$  no tratamento de efluentes reais.

Contudo, concentrações não-otimizadas do reagente de Fenton são prejudiciais ao rendimento do processo (TORRADES *et al.*, 2003).

#### **2.8.1.3.4. Efeito do pH**

É reportado na literatura que o pH do meio exerce papel fundamental na eficiência do processo Fenton, devendo, portanto, ser estudado com esmero (AL MOMANI *et al.*, 2004; KAVITHA e PALANIVELU, 2004; TORRADES *et al.*, 2003; GHALY *et al.*, 2001;).

Valores de pH em torno de 3,0 têm sido apontados por outros autores como ótimos para as reações de Fenton e foto-Fenton, uma vez que na faixa de pH entre 2 e 3 predomina a formação do complexo  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}(\text{H}_2\text{O})$ , que apresenta elevado coeficiente de absorção de luz e rendimento quântico de radicais  $\cdot\text{OH}$  e, conseqüentemente, regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$  (BENKELBERG e WARNECK, 1995). Quando o pH do meio é elevado, a fração de íons de Fe dissolvidos diminui consideravelmente, o que é explicado pela formação de precipitados de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) na forma coloidal. A menor eficiência observada, quando as reações de Fenton e foto-Fenton são desenvolvidas em soluções cujo pH se encontra abaixo da faixa ótima, ainda não está completamente entendida. Reporta-se que em baixos valores de pH acontece a formação de outros complexos de ferro, que por sua vez não garantem o mesmo rendimento quântico na absorção de luz (PERÉZ *et al.*, 2002). Além disso, em baixos valores de pH pode ocorrer a formação dos cátions  $\text{H}_3\text{O}_2^+$ , o que aumenta a estabilidade do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e diminui a sua reatividade com os íons ferrosos (TITUS *et al.*, 2004).

## 3. MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1. Coleta e preservação dos efluentes

O efluente foi coletado em uma indústria de celulose kraft branqueada de eucalipto, que utiliza a seqüência D(EOP)DD (que eventualmente pode ser adaptada para D(EOP)DP) para o branqueamento da polpa de celulose. A etapa de branqueamento gera 45 m<sup>3</sup> de efluentes para cada tonelada de celulose seca ao ar produzida (45 m<sup>3</sup> tsa<sup>-1</sup>).

O efluente final gerado nessa indústria é uma mistura de filtrados ácidos e alcalinos gerados no branqueamento, juntamente com efluentes de outras áreas, como lavagem e depuração, evaporação e digestor.

Os efluentes são enviados à estação de tratamento de efluentes, onde passam por etapas de gradeamento, neutralização, decantação primária, resfriamento, tratamento biológico (lodos ativados) e decantação secundária, antes de serem lançados no corpo receptor. A seqüência de etapas de tratamento dos efluentes, utilizada pela indústria, é mostrada na Figura 2.

Foram realizadas duas coletas de efluentes, sendo uma em novembro de 2004 e outra em fevereiro de 2005.

Neste trabalho foram utilizadas amostras do efluente final (chamado alta carga 2), coletadas entre o gradeamento e o tanque de neutralização, antes da mistura com os efluentes alta carga 1. Durante ambas as coletas, a fábrica operou normalmente. Nesse ponto de coleta os efluentes apresentam elevado

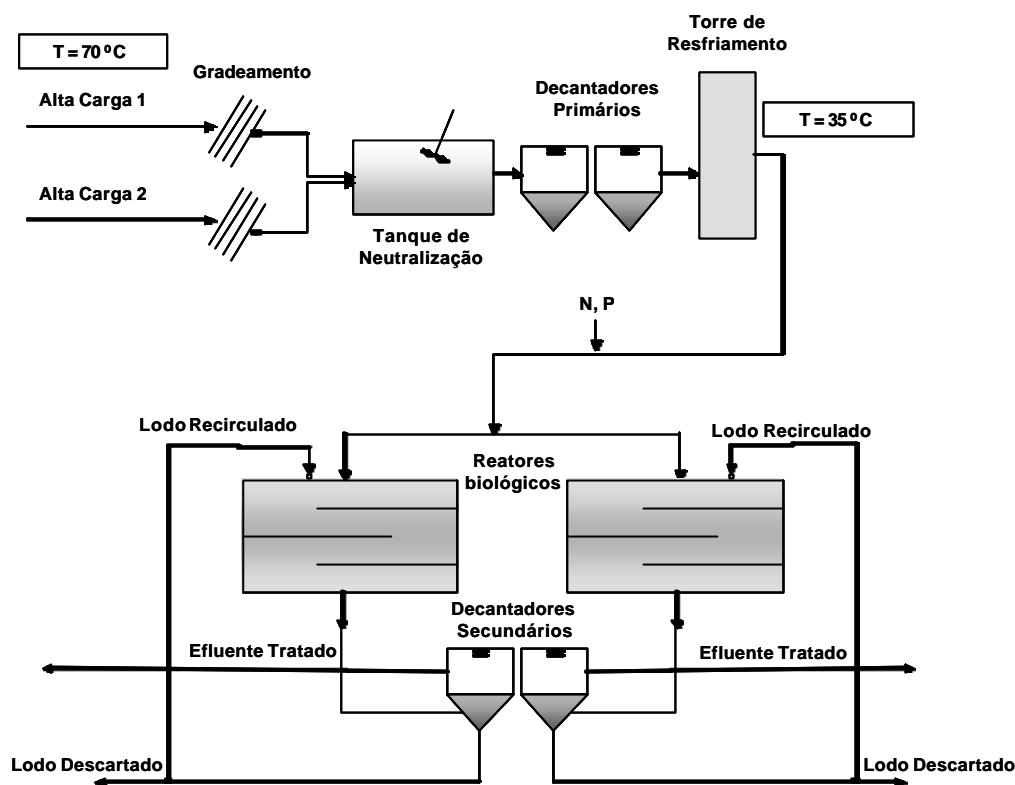


Figura 2 – Fluxograma simplificado do sistema de tratamentos de efluentes.

teor de sólidos e o pH varia do neutro a ligeiramente alcalino. A temperatura dos efluentes coletados estava em torno de 70°C, os quais, após a coleta, foram armazenados em bombonas de PVC de 50 L, transportados para Viçosa-MG, onde foram preservados sob refrigeração a 4°C, de acordo com GREENBERG *et al.* (1998).

Os dados referentes às dosagens de reagentes usados no branqueamento nos dias das coletas, fornecidos pela indústria, estão na Tabela 2.

Tabela 2 – Dosagem dos reagentes usados pela fábrica nos dias da 1ª e 2ª coleta de efluentes

Estágio	Reagentes (kg/tsa)							
	ClO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		NaOH		O <sub>2</sub>	
	1ª	2ª	1ª	2ª	1ª	2ª	1ª	2ª
D <sub>0</sub>	8,7	8,9	-	-	7,9	8,0	-	-
E <sub>op</sub>	-	-	7,6	7,7	-	-	5,8	5,7
D <sub>1</sub>	-	-	15,4	14,6	11,2	10,2	-	-
P	-	-	2,8	2,6	-	-	-	-

### 3.1.1. Coleta do inóculo (lodo biológico)

O inóculo utilizado neste estudo foi o lodo biológico da estação de tratamento de efluentes (ETE) da indústria na qual foram coletados os efluentes. O lodo foi coletado na linha de recirculação de sólidos, onde a concentração da biomassa é mais alta. Após a coleta, o lodo foi armazenado em galões de PVC de 5,0 L e imediatamente transportado para Viçosa-MG, onde foi mantido sob aeração e alimentado com o próprio efluente.

### 3.2. Caracterização físico-química dos efluentes

Para a caracterização físico-química dos efluentes coletados na indústria, foram realizadas as análises de pH, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>), cor, fenóis totais, nitrogênio total, fósforo total, cloretos, além dos íons Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup>. As técnicas empregadas para as análises de DQO, DBO<sub>5</sub>, cor, fenóis totais, nitrogênio total, fósforo total e cloretos seguiram o procedimento descrito por GREENBERG *et al.* (1992).

As análises dos íons Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup> foram realizadas, adicionando-se 45 mL de efluente e 5 mL de HNO<sub>3</sub> 65 % em tubo de teflon, seguindo com a digestão da amostra em forno de microondas industrial, de acordo com a programação descrita na Tabela 3 (MILESTONE, 2002).

Tabela 3 – Programação do forno microondas industrial

Etapas	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Potência (Watt)
1	10	160	1.000
2	10	165	1.000

Em seguida, as amostras foram filtradas com papel-filtro qualitativo e a determinação dos metais foi feita por espectrofotometria de absorção atômica.

### 3.3. Unidade experimental

Neste trabalho, foi estudada a combinação de um processo químico com um processo biológico, de modo que a unidade experimental foi composta por dois módulos: um reator químico (fotorreator) e um reator biológico em batelada seqüencial (RBS).

Na primeira etapa do trabalho, foram avaliadas as condições ótimas para a aplicação do processo foto-Fenton no tratamento dos efluentes. Na etapa subsequente, foi estudada a combinação entre o processo foto-Fenton e o biológico, em relação a um branco, ou seja, um tratamento realizado apenas com o processo biológico.

### 3.4. Processo químico

Os efluentes foram tratados pelo processo foto-Fenton, utilizando-se fontes de radiação solar e artificial (lâmpada de luz negra, 9 watts, com espectro de emissão na região do ultravioleta próximo (UVA) a visível).

A unidade experimental, para os tratamentos realizados ao sol, constituiu-se de quatro fotorreatores químicos idênticos com 0,043 m<sup>2</sup> (26 x 16,5 cm) de área superficial, expostos ao sol, como mostrado na Figura 3.

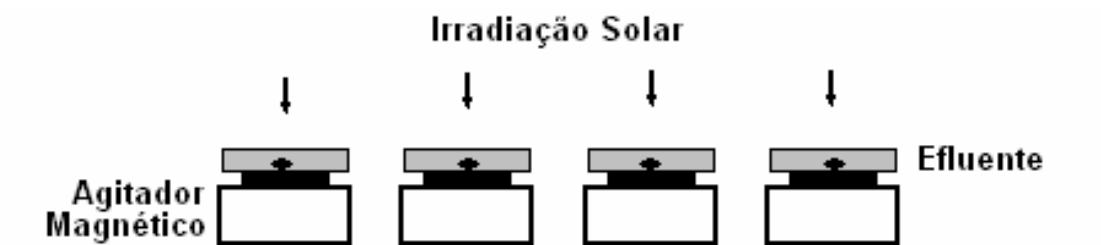


Figura 3 – Representação esquemática do sistema utilizado para o tratamento dos efluentes através do processo de foto-Fenton, sob fonte de radiação solar.

Em cada fotorreator foram tratados 250 mL de efluente, sendo a espessura da lâmina de efluente igual a 0,7 cm. Esses experimentos, utilizando radiação solar, foram realizados na área externa do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa. Antes de cada tratamento os efluentes foram filtrados em papel-filtro quantitativo (filtração rápida, faixa preta), para retirar os sólidos em suspensão, e então o pH inicial da amostra (acidificada para conservação, pH menor que 2) foi ajustado para o valor desejado, com solução de NaOH - 50% ou 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Em seguida, quatro alíquotas de 250 mL do efluente foram medidas e transferidas para os fotorreatores. Finalmente, foram adicionados ao efluente a massa de sulfato ferroso hidratado (Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) e o volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (solução estoque devidamente padronizada), sendo a mistura homogeneizada durante todo o tratamento, através de agitação magnética.

O tempo de cada tratamento foi de 120 minutos, realizado entre 12 e 14 horas (horário de Brasília), sob temperatura ambiente. A radiação solar acumulada (W m<sup>2</sup>) durante o período de tratamento foi monitorada por meio dos dados da estação meteorológica, localizada no Campus da UFV, na cidade de Viçosa-MG. Fotografias dos fotorreatores, operando no tratamento dos efluentes, estão na Figura 4.

Com o objetivo de monitorar a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no decorrer da reação de Fenton, foi realizado um quinto tratamento paralelo, mantendo-se as mesmas condições (pH, temperatura, concentração de reagentes etc.) das outras quatro repetições, porém utilizando um fotorreator com capacidade para um volume maior de efluente (1.250 mL). A concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi determinada por iodometria (VOGEL, 2002).

Os tratamentos que utilizaram lâmpada de luz negra como fonte de radiação foram realizados em bancada de laboratório. As condições e os métodos adotados nesses tratamentos foram análogos àqueles descritos para os tratamentos sob radiação solar, com exceção da configuração do fotorreator empregado. Para esses tratamentos, foi utilizada uma configuração semelhante àquelas descritas por outros autores (YEBER *et al.*, 2000; GHALY *et al.*, 2001; OLIVEIRA *et al.*, 2001), como mostrado na Figura 5.



Figura 4 – Fotografias dos fotorreatores químicos.

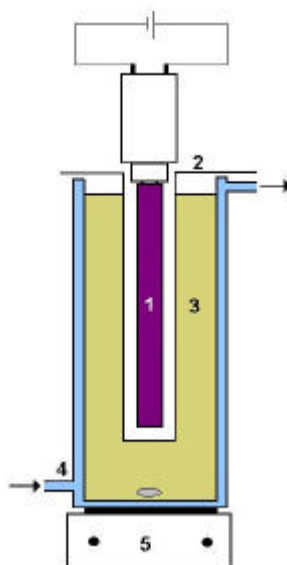


Figura 5 – Esquema do reator utilizado para o tratamento dos efluentes através do processo de foto-Fenton: 1) lâmpada de luz negra; 2) tubo de vidro pyrex; 3) efluente; e 4) sistema de resfriamento com água e 5) agitador magnético.

### 3.5. Correção da interferência do residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na análise da DQO

O valor obtido para o DQO pode ser aumentado na presença de algumas espécies inorgânicas, com habilidades redutoras, capazes de diminuir o dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), agente oxidante utilizado no método do refluxo fechado. Este é o caso do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que reduz o Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> a Cr<sup>3+</sup>, como mostrado na equação 19:



Os *Standard Methods* (GREENBERG *et al.*, 1992) citam métodos para corrigir interferências na determinação da DQO, causadas por algumas espécies como íons ferros, sulfetos, cloretos, nitrito etc. Contudo, os *Standard Methods* (GREENBERG *et al.*, 1992) não mencionam qualquer medida corretiva para a interferência do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual na determinação da DQO.

Como a DQO foi o principal parâmetro utilizado para avaliar a eficiência do processo foto-Fenton, propôs-se um método para avaliar e corrigir a interferência analítica causada pelo resíduo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, numa faixa de 50 a

200 mg L<sup>-1</sup>. Assim, foi empregado o método da adição-padrão na obtenção de equações que correlacionassem o valor de DQO com o resíduo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente na amostra.

### 3.5.1. Descrição do método da adição-padrão

O método da adição-padrão consiste na obtenção de curvas analíticas, sem e com a adição do interferente, cujo efeito de matriz pretende-se corrigir. Portanto, foram construídas, concomitantemente, curvas analíticas de DQO sem e com a adição de padrões com concentrações conhecidas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A curva analítica de referência (Y<sub>0</sub>), ou branco, foi obtida com 2,0 mL de padrões de hidrogenoftalato de potássio (HOOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOK), nas concentrações de 0, 120, 240, 360 e 480 mg L<sup>-1</sup>, os quais foram adicionados às cubetas de reação, que já continham 0,5 mL de água deionizada, 3,5 mL de solução A (solução de catálise, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado + Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 1,5 mL de solução B (solução digestora, H<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado). Em seguida, as cubetas de reação foram mantidas em refluxo fechado por duas horas, a 148°C. Posteriormente, as cubetas foram resfriadas à temperatura ambiente e a absorvância da amostra lida a 605 nm, em um espectrofotômetro (Nova 60 – Merck). A DQO de todas as amostras foi analisada em triplicata.

As curvas analíticas (Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub> e Y<sub>4</sub>) que receberam a adição dos padrões de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aqui chamadas de curvas analíticas adicionadas (CAA), foram obtidas de modo semelhante à curva Y<sub>0</sub>, com a exceção de que foi adicionado 0,5 mL de padrão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em vez de água deionizada. A Figura 6 ilustra duas cubetas preenchidas com e sem a adição de solução-padrão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas curvas Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub> e Y<sub>4</sub> foi igual a 50, 100, 150 e 200 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Como todas as CAA foram obtidas com os mesmos padrões de hidrogenoftalato, foi possível medir a absorvância referente ao padrão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionado, que correspondeu ao aumento na absorvância das CAA, relativamente à curva de branco (Y<sub>0</sub>). Na Figura 7 estão representadas uma curva analítica de branco (Y<sub>1</sub>) e uma CAA (Y<sub>2</sub>), ambas de primeira ordem, paralelas entre si e obtidas pelo método da adição-padrão.

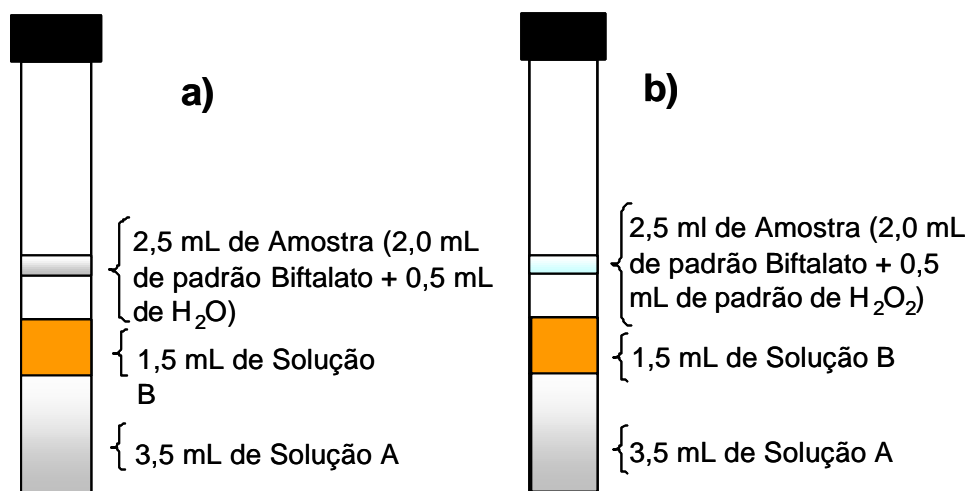


Figura 6 – a) cubeta de reação preenchida sem adição de padrão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, b) cubeta de reação preenchida com adição de padrão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

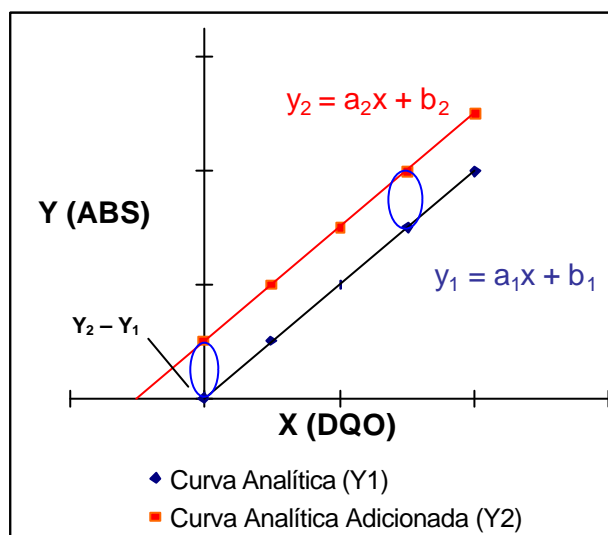


Figura 7 – Curva analítica (Y<sub>1</sub>) e curva analítica adicionada (Y<sub>2</sub>),  $\lambda = 600$  nm.

Nesse exemplo, a absorvância referente ao padrão do interferente (no caso o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) adicionado corresponde ao incremento  $\Delta Y$ , que é obtido ao subtrair a absorvância em Y<sub>1</sub> de Y<sub>2</sub> para qualquer e todos os pontos da curva, uma vez que a concentração do padrão adicionado era a mesma em todos os pontos da curva. Outra opção para calcular  $\Delta Y$ , mais adequada para fins práticos, seria subtrair o coeficiente linear (b<sub>1</sub>) da equação da reta de regressão da curva analítica (y<sub>1</sub>) do coeficiente linear (b<sub>2</sub>) de y<sub>2</sub>, considerando os seguintes passos:

$$\Delta\text{ABS} = \Delta Y = Y_2 - Y_1$$

$$Y_2 - Y_1 = (a_2x + b_2) - (a_1x + b_1)$$

$$Y_2 - Y_1 = (a_2x - a_1x) + (b_2 - b_1)$$

se  $a_2 = a_1$  (considerando as retas paralelas entre si)

$$Y_2 - Y_1 = b_2 - b_1$$

em que a diferença  $b_2 - b_1$  é a absorvância referente à quantidade de interferente oxidado pelo  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , de modo que ao substituir este valor encontrado na equação da curva analítica ( $Y_1$ ) seria obtida a DQO referente àquela quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionada.

A faixa de 50 a 200  $\text{mg L}^{-1}$  foi escolhida para avaliar e corrigir o efeito do residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na análise da DQO, depois de realizados estudos preliminares, que revelaram que a adição de padrões com concentrações inferiores a 40  $\text{mg L}^{-1}$  não alterava apreciavelmente o valor da DQO das amostras. Por outro lado, 200  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi tomado como a adição mais concentrada, apostando que um residual tão elevado desse oxidante dificilmente seria encontrado nos efluentes. Além disso, concentrações mais elevadas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram evitadas para prevenir o risco de explosão das cubetas, devido à formação de  $\text{O}_2$  durante a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

As soluções de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram preparadas a partir de uma solução comercial (30% v/v), devidamente padronizada com solução de  $\text{KMnO}_4$  0,02  $\text{mol L}^{-1}$ .

Para testar a taxa de recuperação do método, foi utilizado o efluente final de uma indústria de celulose kraft branqueada de eucalipto, filtrado em membrana de microfibras de vidro (1,2  $\mu\text{m}$  de diâmetro médio dos poros).

### 3.6. Estudo das condições ótimas para o processo foto-Fenton

Nesta etapa do trabalho, foram avaliadas as condições ótimas para a aplicação do processo foto-Fenton no tratamento dos efluentes. Assim, foram avaliados os efeitos do pH, das concentrações e das proporções entre reagentes ( $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ) sob condições de irradiação solar e também artificial (lâmpada de luz negra).

### 3.6.1. Estudo do pH

O efeito do pH sobre a eficiência do processo foto-Fenton foi examinado para a faixa de 2,5 a 5,0, já que, normalmente, o ótimo da reação de foto-Fenton ocorre em torno de 3,0. A eficiência do processo foto-Fenton foi avaliada através da remoção da DQO dos efluentes, alcançada em cada tratamento.

Para esse estudo, foi preparado o reagente de Fenton a uma concentração de 100 e 20 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup>, respectivamente, respeitando-se a proporção entre as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> igual a 5:1 (m/m) (BIGDA, 1995). Esses experimentos foram conduzidos ao sol.

### 3.6.2. Estudo das concentrações e proporções dos reagentes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup>

Estabelecido o pH operacional, foi avaliada a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de Fe<sup>2+</sup>, bem como a razão entre suas concentrações que proporcionasse a melhor eficiência da fotodegradação da DQO dos efluentes.

Os tratamentos foram planejados e realizados seguindo um modelo fatorial 6x4, ou seja, foram estudadas seis concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, devendo ser ressaltado que para cada uma delas foram testadas quatro concentrações distintas de Fe<sup>2+</sup>. Deste modo, foram realizados seis conjuntos de experimentos, em que cada conjunto consistia de quatro tratamentos distintos (quatro diferentes proporções entre as massas iniciais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup>). No total, foram realizados 24 tratamentos diferentes, com quatro repetições para cada um deles, em um delineamento inteiramente casualizado (DIC). A Tabela 4 mostra o planejamento adotado neste estudo. O teste de Tukey foi usado para comparar as médias entre as remoções de DQO, obtidas dentro de cada conjunto de experimento, ou seja, para os tratamentos realizados com a aplicação de doses iguais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Equações de regressão foram ajustadas para descrever o comportamento da remoção de DQO, em função de diferentes dosagens dos reagentes, mantendo-se fixa a proporção entre eles.

Os dados foram tratados com o auxílio do *software* estatístico SAEG 4.0.

Tabela 4 – Planejamento fatorial 6 x 4, adotado no estudo

Conjunto de Experimentos	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	N <sup>a</sup>	Proporção ([H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>b</sup> : [Fe <sup>2+</sup> ] <sup>c</sup> )			
			3:1	5:1	10:1	100:1
1	60	4	60:20	60:12	60:6	60:0,6
2	80	4	80:26,7	80:16	80:8	80:0,8
3	100	4	100:33,3	100:20	100:10	100:1
4	500	4	500:166,7	500:100	500:50	500:5
5	1000	4	1.000:333,3	1.000:200	1.000:100	1.000:10
6	2000	4	2.000:666,7	2.000:400	2.000:200	2.000:20

<sup>a</sup> n = número de repetições; <sup>b</sup> concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em mg L<sup>-1</sup>; e <sup>c</sup> concentração de Fe<sup>2+</sup> em mg L<sup>-1</sup>.

### 3.6.3. Estudo da remoção da DQO, DBO<sub>5</sub>, COT e AOX dos efluentes

A remoção da DQO, DBO<sub>5</sub>, COT e AOX dos efluentes foi avaliada para três tratamentos com luz solar, aos quais foram aplicados inicialmente 80, 500 e 1.000 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mantendo-se a proporção [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] : [Fe<sup>2+</sup>] igual a 100:1, e o pH dos efluentes foi ajustado para 3,0. As demais condições de tratamento foram análogas àquelas descritas no item 3.4.

Para a análise de COT, as amostras foram filtradas em papel-filtro qualitativo (filtração rápida, faixa preta), tendo, em seguida, o pH sido ajustado para uma faixa de 2 a 3 com ácido sulfúrico 20%. Posteriormente, o COT foi analisado em um aparelho TOC-5000A SHIMADZU, de acordo o manual do fabricante.

As análises de AOX dos efluentes foram realizadas em um equipamento Euroglas ECS 1600, de acordo com a norma SCAN (1994).

### 3.6.4. Identificação de compostos orgânicos presentes nos efluentes antes e após a aplicação do tratamento foto-Fenton

A extração e a identificação de compostos orgânicos presentes nos efluentes antes e após o tratamento foto-Fenton, empregando-se 80 + 0,8 mg L<sup>-1</sup> e 500 + 5 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup>, foram realizadas através da técnica da cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa.

O procedimento analítico para a identificação dos compostos orgânicos consistiu de quatro etapas distintas. A primeira foi a etapa de extração dos compostos orgânicos, em que 500 mL de cada efluente foram acidificados a um pH próximo de 3 com solução aquosa de HCl 5% e, em seguida, foi realizada a extração com diclorometano em quatro etapas, sendo em cada uma usados 40 mL do extrator. Na segunda etapa, foi feita a derivatização dos compostos orgânicos extraídos dos efluentes, mediante o uso do método da sililação. Para isto, em um vidro de sililação com fundo cônico foi adicionada uma massa do extrato e, então, adicionados, ao mesmo tempo, 60  $\mu$ L de piridina e 100  $\mu$ L de *N,O*-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida 99 % (BSTFA). Essa mistura foi aquecida em banho de glicerina a 70°C, por 30 minutos (ORSA, 1994). Na terceira etapa, as amostras derivatizadas foram analisadas por CG-EM. Os extratos dos efluentes foram analisados por cromatografia gasosa com detector de massas, em aparelho marca Shimadzu PQ5050, usando coluna capilar de sílica fundida DB-5HT (15 m X 0,25 mm de diâmetro) e 0,1  $\mu$ m de filme, utilizando o hélio como gás de arraste. A temperatura do injetor durante a injeção foi de 120°C, e 0,1 minuto depois da injeção a temperatura foi programada para aumentar de 120 a 380°C (10 minutos), na razão de 200°C/minuto. A temperatura do detector de captura foi de 200°C e a interface do sistema CG-EM foi de 300°C.

A identificação dos compostos foi feita por comparação com os espectros de massa da biblioteca Wiley (7ª edição), pelo tipo (padrão) de fragmentação. A quantificação dos compostos identificados foi feita por meio da comparação da área do pico de cada composto em relação à área total da amostra (soma das áreas de todos os picos da amostra). Desta forma, os compostos foram quantificados apenas relativamente.

### **3.6.5. Estudo da adição fracionada dos reagentes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup>**

A eficiência do processo foto-Fenton foi avaliada quanto ao modo de aplicação das doses dos reagentes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup>. Para isto, foram realizados experimentos paralelos, aplicando-se os reagentes, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup>, em:

- uma única dose (no início da reação);
- em doses intercaladas (duas ou cinco doses); e
- continuamente (aplicação contínua da metade ou da dose completa do reagente).

Foram realizados experimentos nos quais variou-se a forma de aplicar um dos reagentes,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ , como também variou-se, concomitantemente, a aplicação destes dois reagentes. Os tratamentos com adição única receberam toda a dose do reagente de Fenton no início do tratamento. Quando a aplicação de reagente aconteceu em duas vezes, o tratamento recebeu metade da dose do reagente no início do tratamento e a outra metade, 60 minutos após o início da reação. Para a aplicação dos reagentes ( $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ ) em cinco vezes, um quinto da dose dos reagentes foi aplicada em intervalos de 15 minutos, garantindo que toda a carga de reagente fosse aplicada em 60 minutos. Os tratamentos com aplicação contínua da metade da dose de reagente receberam a outra metade da dose do reagente no início da reação. A adição contínua de toda dose de reagente foi realizada durante os primeiros 60 minutos da reação.

Para os tratamentos com adição contínua de reagentes, foi utilizada uma bomba peristáltica (Gilson, Milliplus 3), com vazão ajustada de modo a aplicar toda a dose do reagente no decorrer de 60 minutos. A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  em cada tratamento foi igual a 500 e 50  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente.

Os tratamentos foram realizados ao sol, sendo a eficiência da reação avaliada em termos de remoção de DQO. A carga de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  aplicada em cada tratamento foi igual a 500 e 50  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente. As demais condições experimentais foram semelhantes às aquelas descritas no item 3.4.

### **3.7. Processo biológico (RBS)**

O tratamento biológico laboratorial consistiu de um sistema de lodos ativados. Devido ao volume limitante de efluente, adotou-se um processo de alimentação intermitente, ou seja, reatores em batelada seqüencial (RBS), mantendo-se um tempo de retenção hidráulica compatível com o das plantas de tratamento reais.

Os biorreatores foram constituídos de três frascos de PVC de 1.500 mL, com um volume útil de 1.000 mL, equipados com difusores de ar, que foram suficientes para a agitação mecânica da solução. Os biorreatores ficaram submersos em banho de água termostaticado, numa temperatura controlada igual a 35 °C, como mostrado na Figura 8. Foram utilizados três biorreatores, sendo um para os efluentes sem pré-tratamento químico (branco) e os outros dois para os efluentes pré-tratados pelo processo foto-Fenton.

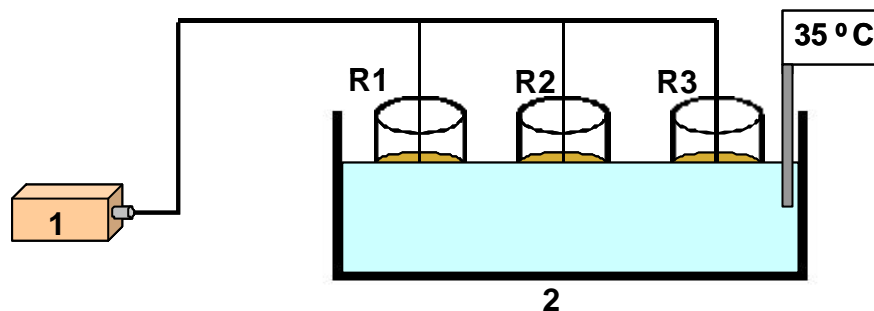


Figura 8 – Representação esquemática do RBS: 1) difusor de ar e 2) banho termostaticado, R1, R2 e R3 – biorreatores.

O inóculo utilizado foi o lodo aeróbio da ETE da mesma indústria onde foram coletados os efluentes. A eficiência dos tratamentos foi monitorada através da remoção DQO dos efluentes. Também foram verificadas remoções de AOX, cor, DBO<sub>5</sub> e COT dos efluentes.

### 3.7.1. Adaptação do lodo

Antes de dar início ao tratamento biológico, foi realizada a adaptação do lodo ao efluente a ser tratado. Como o efluente e o inóculo eram provenientes da mesma indústria, a adaptação foi iniciada com a adição de 400 mL de efluente e 400 mL de lodo decantado (medido em proveta) aos reatores biológicos. Na Tabela 5 está a evolução dos volumes de efluentes e lodo durante a primeira fase de adaptação. No sistema de bateladas, cada ciclo corresponde a um tratamento completo, de modo que esta etapa de adaptação foi realizada em sete tratamentos.

Tabela 5 – Volumes de efluente e lodo durante a primeira fase de adaptação do lodo

Número do Ciclo	1	2	3	4	5	6	7
Volume de efluente (mL)	400	450	500	550	600	650	700
Volume de lodo (mL)	400	400	350	350	300	300	300

Como posteriormente seriam fornecidos efluentes pré-tratados pelo processo foto-Fenton a dois dos três sistemas biológicos, a segunda fase de adaptação foi realizada, que iniciou-se com 500 mL de efluente e 250 mL de lodo decantado, e no final de quatro ciclos a biomassa já estava adaptada. A evolução dos volumes de efluentes e lodo durante a segunda fase de adaptação é mostrada na Tabela 6.

Tabela 6 – Volumes de efluente e lodo durante a segunda fase adaptação do lodo

Número do Ciclo	1	2	3	4
Volume de efluente (mL)	500	550	600	600
Volume de lodo (mL)	250	200	150	150

Na segunda fase da adaptação do lodo foram utilizados três tipos de efluentes na adaptação dos sistemas biológicos:

**E1** = efluente final, sem pré-tratamento químico;

**E2** = efluente final, pré-tratado pelo processo foto-Fenton, com concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  igual a 80 e 0,8  $\text{mg L}^{-1}$ ; e

**E3** = efluente final, pré-tratado pelo processo foto-Fenton, com concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  igual a 500 e 5,0  $\text{mg L}^{-1}$ .

Assim, os três reatores biológicos foram denominados R1, R2 e R3, uma vez que foram alimentados com os efluentes E1, E2 e E3 respectivamente. Os efluentes E2 e E3 foram tratados pelo processo foto-Fenton, ao sol e em pH igual a 3. Antes de serem oferecidos ao sistema biológico, o pH desses efluentes foi neutralizado com solução de NaOH 6 mol  $\text{L}^{-1}$ . A avaliação da adaptação do lodo foi realizada, acompanhando a remoção de DQO dos efluentes após cada ciclo.

### 3.7.2. O tratamento biológico dos efluentes

Uma vez adaptado o inóculo, iniciou-se o tratamento biológico dos efluentes. Aos reatores foram adicionados 600 mL de efluente e 150 mL de lodo decantado. Como mencionado no item 3.7.1, os reatores biológicos R1, R2 e R3 foram alimentados com os efluentes E1, E2 e E3, respectivamente. A partir do ciclo 23, o reator R3 passou a ser alimentado com o efluente E4, que foi pré-tratado pelo processo foto-Fenton, utilizando-se para isto concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  iguais a 1.000 e 10  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente, e com as demais condições semelhantes às aquelas adotadas no tratamento dos efluentes E2 e E3.

O efluente foi aerado e misturado através de difusores de ar, durante um período de nove horas, correspondente à etapa de reação do tratamento. A concentração de oxigênio dissolvido nos reatores foi em torno de 4  $\text{mg L}^{-1}$  e a temperatura dos efluentes foi mantida em 35 °C. Próximo ao final da etapa de reação de cada ciclo, duas alíquotas de 50 mL da mistura lodo + efluente foram retiradas em cada reator, com as quais eram realizadas as análises de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV). As análises de SST e SSV foram realizadas de acordo com GREENBERG *et al.* (1992). Essas amostras corresponderam ao descarte de lodo biológico. Após o período de reação, a mistura foi transferida para decantadores, onde o lodo sedimentava por três horas. Este período correspondeu à etapa de repouso e sedimentação do lodo. O lodo decantado foi novamente misturado com o efluente, e o ciclo recomeçou. Como fonte de nutrientes foram adicionados nitrogênio, na forma de uréia ( $\text{NH}_2$ )<sub>2</sub>CO, e fosfato monobásico de sódio,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , obedecendo à proporção de  $\text{DBO}_5:\text{N}:\text{P}$  igual a 100:5:1.

Após a sedimentação do lodo, o sobrenadante, ou seja, o efluente tratado, foi separado da biomassa e utilizado para realizar as análises DQO,  $\text{DBO}_5$ , cor, AOX, COT e pH. Esporadicamente foram realizadas análises microscópicas do lodo biológico de cada reator. A atividade microbiana nos reatores foi verificada através de análises da taxa específica de utilização de oxigênio (TEUO), que foram realizadas de acordo com GREENBERG *et al.* (1992).

### 3.8. Tratamento terciário

Com o objetivo de avaliar a eficiência do processo foto-Fenton como um tratamento terciário, ou seja, após o tratamento biológico, foram realizados ensaios com a aplicação do reagente de Fenton a efluentes pré-tratados biologicamente pelo sistema de lodos ativados convencional.

Neste estudo, os efluentes do sistema convencional (biológico) foram tratados com as seguintes doses do reagente de Fenton ( $H_2O_2 + Fe^{2+}$ ), 80 + 0,8 mg L<sup>-1</sup>, 500 + 5 mg L<sup>-1</sup> e 1.000 + 10 mg L<sup>-1</sup>. Estes tratamentos também foram realizados em pH igual a 3.

### 3.9. Equipamentos utilizados

Os equipamentos utilizados nas análises de caracterização dos efluentes estão descritos no Quadro 4.

Quadro 4 – Equipamentos utilizados

<b>Instrumento</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
Analisador de AOX	EUROGLAS	ECS 1600
Analisador de COT	SHIMADZU	TOC-5000A
Balança analítica	METTLER TOLEDO	AB204-S
Bomba peristáltica	GILSON	MILIPLUS 3
Bomba de vácuo	FABRE PRIMAR	341
CG/MS	SHIMADZU	PQ5050
Espectrofotômetro de absorção atômica	VARIAN	SPECTRAA-200
Espectrofotômetro de UV/VIS	VARIAN	CARY 50 CONC
Espectrofotômetro de UV/VIS	MERCK	NOVA 60
Estufa	FANEN	315 SE
Forno microondas	MILESTONE	ETHOS PLUS
Medidor de oxigênio dissolvido	HANNA INSTRUMENTS	HI-9142
Medidor de pH	WTW	340i
Mufla	EDG	EDGCON 1P 3000
Termorreator	MERCK	TR 300

### **3.10. Reagente e brancos**

Todos os reagentes utilizados nas análises foram de grau p.a., ou equivalente. As análises foram realizadas com três determinações, incluindo-se ainda um branco de reagentes, para avaliar possíveis contaminações.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização físico-química dos efluentes

Os resultados dos parâmetros medidos para a caracterização físico-química dos efluentes encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados da caracterização físico-química dos efluentes

Parâmetros	1ª coleta* (mg L <sup>-1</sup> )	2ª coleta* (mg L <sup>-1</sup> )
Cloretos	420 ± 26	486 ± 32
Cor	253 ± 19	238 ± 19
DBO <sub>5</sub>	694 ± 28	576 ± 75
DQO	1235 ± 34	1204 ± 13
Fenóis totais	0,074 ± 0,009	0,056 ± 0,004
N total	0,76 ± 0,04	0,66 ± 0,06
P total	1,36 ± 0,01	1,37 ± 0,03
pH	7,4	7,2
Ca total	75 ± 17	70 ± 2
Cu total	0,03 ± 0,01	0,14 ± 0,005
Fe total	0,79 ± 0,02	0,56 ± 0,001
Mn total	0,39 ± 0,1	0,27 ± 0,09

\* média de três repetições ± desvio-padrão.

Não houve variações importantes nas características físico-químicas dos efluentes da primeira para a segunda coleta. A variação mais discrepante entre os dois efluentes foi notada para a concentração de cobre (Cu), que de  $0,03 \text{ mg L}^{-1}$  passou para  $0,14 \text{ mg L}^{-1}$ . Todavia, em se tratando de efluentes de fábrica, onde as condições variam desde a matéria-prima (madeira) até a produção, fica difícil imaginar a origem da variação da concentração de cobre no efluente, de uma coleta para outra.

A relação  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  encontrada para esse efluente foi igual a 0,56 e 0,48 para os efluentes da primeira e segunda coleta, respectivamente, atestando que ambos os efluentes apresentavam uma boa tratabilidade biológica. Estes valores encontram-se próximos daqueles citados na literatura para efluentes de indústria de celulose (SPRINGER, 1993).

O pH dos efluentes, ligeiramente alcalino, é normal para as condições de fábrica, uma vez que os efluentes são oriundos da mistura dos filtrados ácido e alcalino, podendo, muitas vezes, se neutralizar. Este valor de pH, compatível com o tratamento biológico, não é apropriado para a reação de foto-Fenton. Em pH maior que 4,0 acontece a precipitação dos hidróxidos de ferro insolúveis, indisponibilizando os íons ferrosos necessários para a geração dos radicais  $\bullet\text{OH}$  (TITUS *et al.*, 2004). A formação dos precipitados de hidróxido de ferro também diminui a transmissão de radiação no efluente (FAUST e HOIGNE, 1990). Assim, torna-se necessário acidificar os efluentes, uma vez que o ótimo encontrado para o tratamento normalmente é em torno de 3,0. É importante salientar que os estágios ácidos de branqueamento geram efluentes ácidos, com o pH em torno do ideal, como comentado na literatura. Portanto, uma aplicação interessante seria tratar pelo processo foto-Fenton apenas esses efluentes setoriais ácidos.

Altas concentrações de cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) normalmente são encontradas em efluentes de indústrias de celulose e papel, já que reagentes à base de doro são usados no branqueamento da polpa. A presença de íons  $\text{Cl}^-$  pode reduzir a eficiência dos sistemas que empregam radicais  $\bullet\text{OH}$  na oxidação de matéria orgânica (LIPEZYNSKA-KOCHANY *et al.*, 1995). Contudo, a presença de cloretos numa faixa de  $0 - 2.500 \text{ mg L}^{-1}$  não altera apreciavelmente a eficiência do processo foto-Fenton (MACIEL *et al.*, 2004). A concentração de  $\text{Cl}^-$  nos efluentes utilizados neste estudo foi menor que  $500 \text{ mg L}^{-1}$ .

## 4.2. Correção da interferência do residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na análise da DQO

As curvas de calibração de DQO, com e sem a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, construídas para a determinação da interferência do residual de peróxido de hidrogênio no efluente estão na Figura 8.

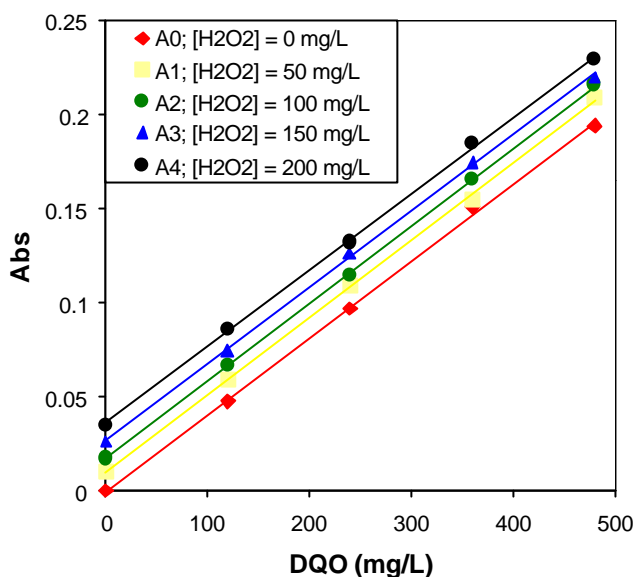


Figura 8 – Curvas analíticas de DQO, obtidas com e sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente na amostra reduz os íons Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> a Cr<sup>3+</sup>, provocando um aumento na absorvância em 605 nm. O incremento na absorvância é proporcional à concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, porém parece não depender da DQO da amostra, uma vez que incrementos de absorvância semelhantes foram notados para todos os padrões de hidrogenoftalato de potássio.

As retas de regressão ajustadas para as curvas analíticas foram paralelas entre si, ou seja, apresentaram o mesmo coeficiente angular (Tabela 8). Assim, a absorvância referente ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionado foi calculada através da diferença entre o coeficiente linear das curvas com adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o respectivo coeficiente da curva referente ao branco.

A absorvância relativa a cada padrão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi convertida em DQO através da equação da reta do branco (equação A<sub>0</sub>), obtendo-se uma relação linear entre os valores de DQO e as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na amostra, na faixa de 50 a 200 mg L<sup>-1</sup>, como mostrado na Figura 9.

Tabela 8 – Equações das retas de regressão ajustadas para as curvas analíticas

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	Absorbância = a [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] + b
0	A <sub>0</sub> = 0,0004X - 0,0004 <sup>a</sup> ; r <sup>2</sup> = 0,9990
50	A <sub>1</sub> = 0,0004X + 0,0065 <sup>b</sup> ; r <sup>2</sup> = 0,9994
100	A <sub>2</sub> = 0,0004X + 0,0165; r <sup>2</sup> = 0,9999
150	A <sub>3</sub> = 0,0004X + 0,0267; r <sup>2</sup> = 0,9995
200	A <sub>4</sub> = 0,0004X + 0,0359; r <sup>2</sup> = 0,9995

<sup>a</sup> A<sub>0</sub>, curva de calibração sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e <sup>b</sup> A<sub>1</sub> a A<sub>4</sub>, curvas de calibração com adição-padrão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

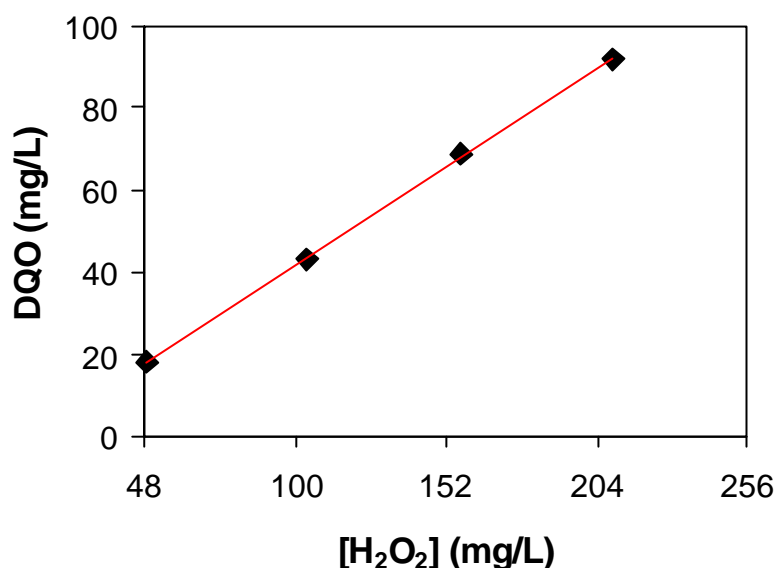


Figura 9 – DQO *versus* concentração de peróxido.

A DQO e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presentes na amostra foram correlacionados através de regressão linear, de acordo com a equação 20:

$$DQO_P = 0,4595[H_2O_2] - 4,1888, r^2 = 0,9997 \quad (20)$$

em que [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] é a concentração do peróxido de hidrogênio em mg L<sup>-1</sup> e DQO<sub>P</sub> é a DQO referente ao residual de peróxido da amostra.

A interferência do residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na determinação da DQO foi avaliada para três diluições do efluente final, cada uma contendo 61,7, 122,3 e

183,7 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual. Na Tabela 8 estão os acréscimos (teórico, esperado e experimental) nos valores da DQO dos efluentes, devido ao residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

De acordo com a equação 19, a DQO teórica referente a um residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1.000 mg L<sup>-1</sup> equivale a 470,6 mg L<sup>-1</sup> (KANG *et al.*, 1999). A partir desta consideração, foi calculada a DQO<sub>p</sub> teórica para residuais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas concentrações de 61,7, 122,3 e 183,7 mg L<sup>-1</sup>. A DQO<sub>p</sub> também foi estimada pela equação 20 e medida experimentalmente, fazendo-se a diferença entre o valor de DQO para o efluentes com e sem residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As diferenças (ou erros) entre a DQO<sub>p</sub> teórica, estimada e experimental foram comparadas entre si.

Os erros entre a DQO<sub>p</sub> teórica e estimada foram de 16,6, 9,7 e 7,2% para os residuais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 61,7, 122,3 e 183,7 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Quando a comparação foi feita entre a DQO<sub>p</sub> teórica e experimental, o erro chegou a 24% (ou 7 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>). Contudo, esta diferença é perfeitamente justificável, haja vista o desvio-padrão da análise experimental da DQO, que foi ± 9 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. A DQO<sub>p</sub> teórica é calculada a partir da consideração de que todo o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente em uma amostra será oxidado pelo dicromato de potássio, enquanto a DQO<sub>p</sub> estimada e a experimental são obtidas através de procedimentos que envolveram ou envolvem medições experimentais. Contudo, a estabilidade de uma solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> depende de muitos fatores, como pH, temperatura e da presença de metais como o cobre, zinco, ferro e cromo (KANG *et al.*, 1999). Deste modo, como parte do residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de uma amostra pode se decompor, inclusive dentro da própria cubeta de DQO, devido ao aquecimento ou à presença de metais, os valores observados para a DQO<sub>p</sub> estimada e a experimental foram inferiores àqueles referentes à DQO<sub>p</sub> teórica. Quando foram comparados os valores da DQO<sub>p</sub> estimada e os da experimental, o erro não chegou a 12%. Deste modo, a aplicação do método da adição-padrão para determinar e corrigir a variação no valor da DQO, causada por residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pode ser empregada com algum critério.

Quadro 13 – Acréscimo no valor da DQO devido ao residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Efluente	DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	<sup>a</sup> DDQO Teórica (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	<sup>b</sup> DDQO Estimada (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	<sup>c</sup> DDQO Experimental (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	<sup>d</sup> Erro 1 (%)	<sup>e</sup> Erro 2 (%)	<sup>f</sup> Erro 3 (%)
1	195,1	61,7	29	24,2	25 ± 8	16,6	13,8	3,3
		122,3	57,6	52,0	54 ± 6	9,7	6,25	3,8
		183,7	86,4	80,2	84 ± 10	7,2	2,7	4,7
2	368,1	61,7	29	24,2	22 ± 9	16,6	24,1	- 9,0
		122,3	57,6	52,0	57 ± 4	9,7	1,0	9,6
		183,7	86,4	80,2	84 ± 16	7,2	2,7	4,7
3	469	61,7	29	24,2	27 ± 8	16,6	6,9	11,6
		122,3	57,6	52,0	47 ± 9	9,7	18,4	- 9,6
		183,7	86,4	80,2	78 ± 9	7,2	9,7	- 2,7

<sup>a</sup> acréscimo teórico no valor da DQO, calculado a partir da equação da reação 19; <sup>b</sup> acréscimo no valor da DQO estimado pela equação 20; e <sup>c</sup> acréscimo no valor da DQO determinado experimentalmente, média de três repetições ± desvio-padrão.

<sup>d</sup> erro relativo à ΔDQO teórica e à ΔDQO estimada; <sup>e</sup> erro relativo à ΔDQO teórica e à ΔDQO experimental; e <sup>f</sup> erro relativo à ΔDQO estimada e à ΔDQO experimental.

### 4.3. Estudo do pH

Neste trabalho foi determinado o pH ótimo para aplicação do processo foto-Fenton no tratamento do efluente final de uma indústria de celulose Kraft branqueada.

Como mostrado na Figura 10, em pH igual a 3,0 foi observada a maior remoção de DQO, sendo, portanto, fixado o valor deste parâmetro para os tratamentos subseqüentes. A DQO inicial do efluente, que era igual a  $1.197 \text{ mg L}^{-1}$ , foi reduzida para  $942 \text{ mg L}^{-1}$  após o tratamento, o que proporcionou redução de 21% do valor da DQO. Em seus estudos com a aplicação do processo foto-Fenton para a oxidação da matéria orgânica presente em efluentes (licor gerado na etapa de cloração, durante o branqueamento da polpa) gerados por uma indústria de celulose branqueada kraft, PÉREZ *et al.* (2002) observaram que a maior remoção de COT ocorreu em pH 2,8.

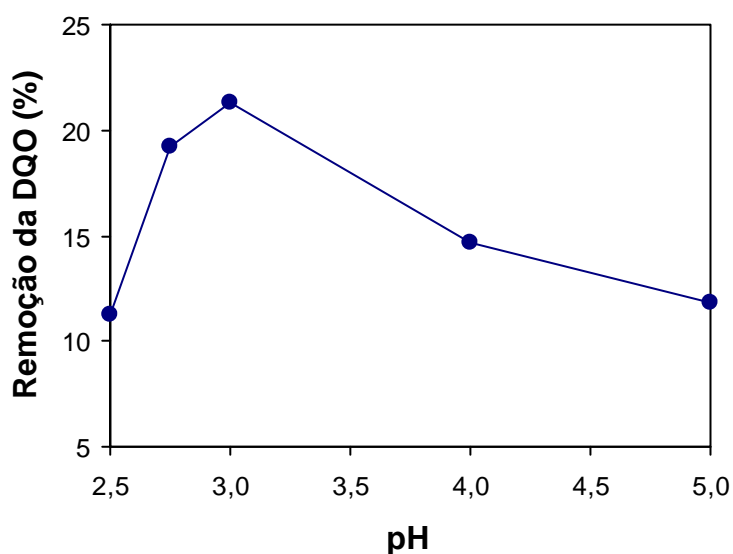


Figura 10 – Efeito do pH sobre a remoção da matéria orgânica (DQO) do efluente através do processo foto-Fenton.  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ; e DQO inicial =  $1197 \text{ mg L}^{-1}$ .

Na faixa de pH entre 2 e 3 é formado principalmente o complexo  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$ , que apresenta elevado coeficiente de absorção de luz e rendimento quântico para a geração de radicais  $\bullet\text{OH}$ , concomitantemente com a regeneração de Fe (II) (BENKELBERG e WARNECK, 1995). Contudo, o pH

4,0 já foi reportado como sendo o ótimo para degradação de bifenol através do processo foto-Fenton (KATSUMATA *et al.*, 2003). Empregando esse processo para o tratamento de efluentes gerados na tintura de tecidos, AZBAR *et al.* (2004) reportaram que a maior remoção de DQO e cor ocorreu em pH 5,0. O pH ótimo para aplicação do processo foto-Fenton pode variar, dependendo das características físico-químicas dos efluentes.

#### **4.4. Estudo das concentrações e proporções dos reagentes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup>**

A aplicação do processo foto-Fenton ao tratamento de efluentes industriais deve ser pensada, levando-se em consideração tantos os aspectos técnicos como os econômicos.

Do ponto de vista técnico, trabalhos anteriores mostraram que os radicais •OH, gerados na reação de foto-Fenton, podem reagir e oxidar vários tipos de compostos orgânicos, inclusive aqueles tidos como biorrecalcitrantes, a exemplo dos compostos fenólicos (ENGWALL *et al.*, 1999, GERNJAK *et al.*, 2003, TITUS *et al.*, 2004). Contudo, em se tratando de uma indústria que opera 24 horas por dia, uma fonte de luz artificial deve ser estudada para substituir a luz do sol, nos períodos em que esta não estiver disponível.

Do ponto de vista econômico, o custo do peróxido de hidrogênio pode ser um dos fatores limitantes para a aplicação, em escala real, do processo foto-Fenton no tratamento de efluentes da indústria de celulose, uma vez que se trata de volumes elevados e com expressiva carga orgânica.

##### **4.4.1. Tratamentos realizados sob radiação solar**

A Figura 11 mostra a remoção da DQO (média de quatro repetições) obtida para tratamentos realizados, utilizando-se a radiação solar e variando a concentração e proporção dos reagentes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup>.

Para avaliar o efeito da proporção entre as doses iniciais dos reagentes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> sobre a eficiência do processo foto-Fenton, a variância das remoções médias de DQO obtidas em cada tratamento foi analisada e está reunida na ANOVA (Tabela 9).

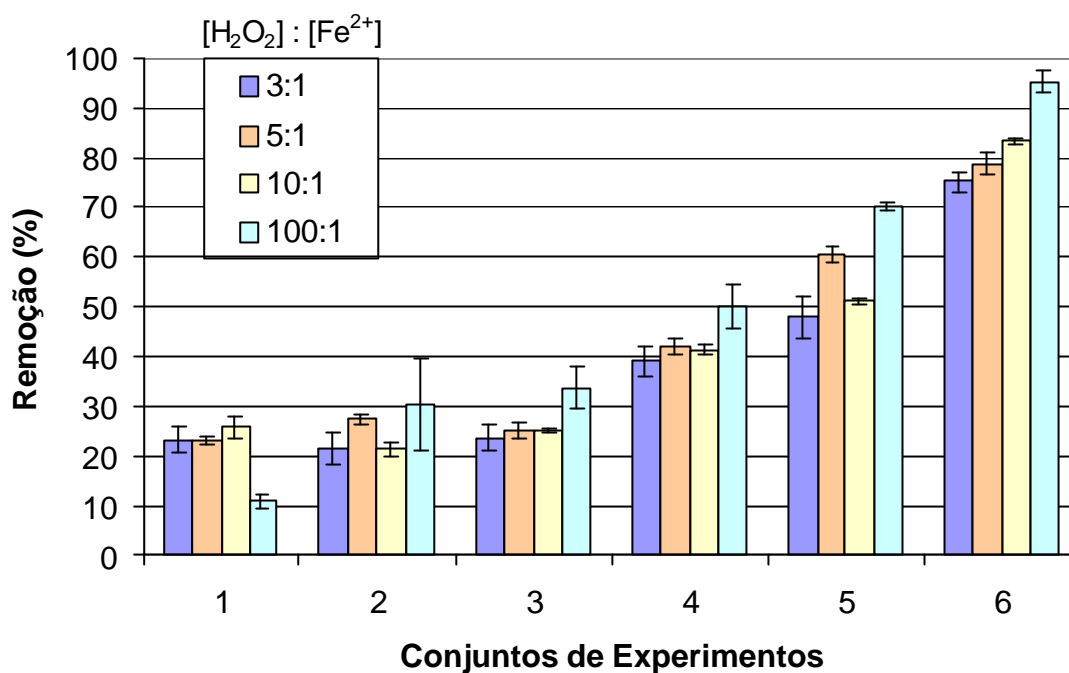


Figura 11 – Remoção da DQO dos efluentes tratados pelo processo foto-Fenton, utilizando luz solar. As concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no início dos tratamentos dos conjuntos de experimentos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 foram 60, 80, 100, 500, 1.000 e 2.000 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A DQO inicial dos efluentes variou de 920 a 1.060 mg L<sup>-1</sup>. A barra de erros mostrada em cada coluna representa o desvio-padrão da remoção de DQO. A intensidade luminosa solar média acumulada durante os tratamentos foi de 475 ± 188 W m<sup>-2</sup>.

Tabela 9 – ANOVA ( $\alpha = 1\%$ ) para os tratamentos realizados ao sol

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F Calculado
CP <sup>a</sup>	5	895715,2	1089,846
PR <sup>b</sup>	3	32586,42	39,649
CP x PR	15	15386,14	18,721
Resíduo	72	821,8733	
CV <sup>c</sup>	6,863		

<sup>a</sup> concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, <sup>b</sup> proporção entre os reagentes e <sup>c</sup> coeficiente de variação.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 9, existe pelo menos um contraste entre as médias dos tratamentos, estatisticamente diferente de zero, a 1% de probabilidade. Assim, as médias dos tratamentos foram comparadas duas a duas pelo teste de Tukey, a 5% de significância. Os resultados obtidos estão na Tabela 10.

Tabela 10 – Comparação entre as médias dos tratamentos realizados ao sol, utilizando o teste de Tukey, a 5% de significância

Conjunto Experimental	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>a</sup>	Remoção Média de DQO (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>			
		Proporção [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] : [Fe <sup>2+</sup> ]			
		3:1	5:1	10:1	100:1
1	60	*233 <sup>A</sup>	222 <sup>A</sup>	257 <sup>A</sup>	102 <sup>B</sup>
2	80	219 <sup>B</sup>	246 <sup>B</sup>	219 <sup>B</sup>	331 <sup>A</sup>
3	100	241 <sup>B</sup>	243 <sup>B</sup>	242 <sup>B</sup>	331 <sup>A</sup>
4	500	359 <sup>B</sup>	387 <sup>B</sup>	413 <sup>B</sup>	500 <sup>A</sup>
5	1000	479 <sup>C</sup>	556 <sup>B</sup>	498 <sup>C</sup>	701 <sup>A</sup>
6	2000	787 <sup>B</sup>	731 <sup>C</sup>	876 <sup>A</sup>	834 <sup>A</sup>

<sup>a</sup> concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em mg L<sup>-1</sup>, <sup>b</sup> média de quatro repetições. \* Dentro de um mesmo conjunto experimental, as médias seguidas de pelo menos uma mesma letra não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Ao analisar os conjuntos experimentais 1, 2 e 3, isoladamente, constatou-se que não houve diferenças significativas entre os tratamentos, com exceção daqueles que utilizaram o reagente de Fenton na proporção de 100:1 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Fe<sup>2+</sup>), que diferiram dos demais (3:1, 5:1 e 10:1) a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey. Para os conjuntos 2 e 3, os tratamentos que utilizaram o reagente de Fenton na proporção de 100:1 foram mais eficientes para a degradação da matéria orgânica, removendo 30,5 e 33,7% da DQO, respectivamente. Contraditoriamente, no conjunto experimental 1 (utilizando 60 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), a proporção 100:1 foi a que menos removeu a matéria orgânica, reduzindo apenas 11,1% da DQO.

Verificou-se também que a proporção de 100:1 se mostrou a mais eficiente para a degradação da matéria orgânica dentre os tratamentos dos conjuntos 4 e 5 e 6. Dentro de cada um desses conjuntos experimentais, os tratamentos 100:1 se diferiram dos demais (3:1, 5:1 e 10:1) a 5% de

probabilidade, pelo teste de Tukey. Os radicais  $\bullet\text{OH}$  gerados na reação de Fenton (equação 1) reagem principalmente com os íons  $\text{Fe}^{2+}$  ( $K_3 = 3,0 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), e não com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $K_4 = 2,7 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). É provável que, entre os tratamentos com a mesma concentração de peróxido de hidrogênio, aqueles que utilizam menores cargas de ferro, isto é, 100:1, sejam menos prejudicados por esse tipo de reação deletéria à eficiência do tratamento. Esta observação torna-se particularmente importante quando a aplicação é em nível industrial, uma vez que elevadas cargas de ferro, além de aumentar o custo do processo, levam à formação de lodo (precipitados de hidróxidos de ferro) durante a neutralização do efluente, tornando necessária a sua remoção do sistema.

A fotorredução do  $\text{Fe}^{3+}$  pela luz solar (Equação 2) é responsável por manter a concentração necessária de  $\text{Fe}^{2+}$  no meio reacional, garantindo assim a eficiência do processo de foto-Fenton, mesmo em tratamentos com baixa concentração inicial de íons ferrosos (KAVITHA e PALANIVELU, 2003).

Trabalhos anteriores foram realizados, comparando experimentos com diferentes concentrações iniciais de  $\text{Fe}^{2+}$ . Estes estudos mostraram que concentrações mais elevadas de  $\text{Fe}^{2+}$  no início da reação de Fenton implicam maior velocidade de degradação dos contaminantes orgânicos, porém, em alguns casos, sem aumentar apreciavelmente a eficiência do processo (PÉREZ *et al.*, 2002, KATSUMATA *et al.*, 2003, KAVITHA e PALANIVELU, 2003, MORAES *et al.*, 2004). Maiores concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  no início da reação favorece a formação de radicais  $\bullet\text{OH}$ , o que explica a maior velocidade de degradação no início da reação. Por outro lado, maiores concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  também aumentam o efeito deletério deste metal sobre os radicais livres, contribuindo para diminuir a eficiência do processo foto-Fenton.

A porcentagem de remoção da DQO chegou a 95,4% para o tratamento com concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  igual a  $2.000 \text{ mg L}^{-1}$  e proporção de 100:1. Nesse tratamento a DQO do efluente foi reduzida para  $43 \text{ mg L}^{-1}$ , valor este bem abaixo dos padrões de lançamento estipulado pelas legislações ambientais, como a mineira (COPAM nº 10, de 1986). Para os demais tratamentos do conjunto experimental 6, ou seja, 3:1; 5:1 e 10:1, foram atingidas reduções de 75, 79 e 83,5% na DQO dos efluentes, nesta ordem, sendo a DQO final desses efluentes igual a 262, 195 e 173 mg/L, respectivamente.

Houve efeito de interação entre a variável concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a proporção entre os reagentes. Como exemplo, pode-se notar que dentro do conjunto 4 os tratamentos 3:1, 5:1 e 10:1 não diferiram entre si (a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey). Contudo, para os tratamentos do conjunto 5, os tratamentos 3:1 e 10:1 não diferem entre si, mas foram diferentes do tratamento 5:1. Já os tratamentos 3:1, 5:1 e 10:1 do conjunto experimental 6 diferiram entre si, de acordo com o teste de Tukey, a 5%. Ainda para este conjunto, os tratamentos 10:1 e 100:1 não apresentaram contrastes entre médias diferentes entre si, a 5%, pelo teste de Tukey. Estas observações evidenciam que uma otimização criteriosa, entre as doses dos reagentes  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , deve ser realizada sempre que o processo foto-Fenton for utilizado no tratamento de efluentes.

Equações de regressão foram ajustadas para descrever o comportamento da remoção de DQO, em função de diferentes doses do reagente de Fenton, mantendo-se fixa a proporção entre a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . Desta forma, pôde-se avaliar o efeito da concentração dos reagentes sobre a eficiência do processo foto-Fenton. As equações ajustadas para a remoção de DQO em função da dose do reagente de Fenton estão na Tabela 11.

Tabela 11 – Equações ajustadas para remoção de DQO, em função da dose do reagente de Fenton aplicada nos tratamentos sob irradiação solar

Proporção <sup>a</sup>	Equações ajustadas <sup>b</sup>	$r^2$
3:1	$Y = 211,563 + 0,265459X + 0,00007644X^2$	0,9815
	$Y = 207,680 + 0,286857X$	0,9811
5:1	$Y = 202,107 + 0,429422X - 0,0000821791X^2$	0,9944
10:1	$Y = 223,048 + 0,281934X + 0,000021058X^2$	0,9860
	$Y = 215,451 + 0,323795X$	0,9849
100:1	$Y = 187,944 + 0,702814X + 0,000178086X^2$	0,9176

<sup>a</sup> Proporção entre as doses iniciais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  e <sup>b</sup>  $Y$  = remoção de DQO em  $\text{mg L}^{-1}$  e  $X$  = concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{mg L}^{-1}$ .

De acordo com os resultados mostrados na Figura 11 e com as equações de regressão apresentadas no Quadro 16, constata-se que a remoção da DQO aumenta com o incremento na dosagem inicial de peróxido de hidrogênio. Contudo, o ganho na remoção da DQO não segue a mesma proporção quanto ao aumento na dosagem de  $H_2O_2$ . Para elevadas concentrações de reagentes ( $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$ ), os efeitos detrimenais são mais pronunciados, uma vez que o  $H_2O_2$  reage com os radicais  $\bullet OH$ , competindo com a oxidação da matéria orgânica (RODRIGUEZ *et al.*, 2002; TORRADES *et al.*, 2003).

O decréscimo da concentração de  $H_2O_2$  com o tempo de tratamento, mostrado na Figura 12, revela que o consumo mais acentuado desse reagente acontece nos primeiros minutos de reação, com exceção dos tratamentos de proporção 100:1, em que o consumo de peróxido de hidrogênio é bem distribuído durante todo o tempo de reação. Neste último caso, é provável que a menor disponibilidade dos íons ferrosos (necessários para a formação dos radicais  $\bullet OH$ ) no meio reacional seja a responsável pela diminuição da velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio.

Nos tratamentos em que o reagente de Fenton foi utilizado nas proporções de 3:1, 5:1 e 10:1, para os quais foi observado um rápido consumo do  $H_2O_2$ , é provável que a geração dos radicais  $\bullet OH$  e, conseqüentemente, a degradação da matéria orgânica aconteçam principalmente no início do tratamento. Assim, nas ocasiões em que for necessário reduzir o tempo de tratamento dos efluentes, pode-se lançar mão de uma maior dose de  $Fe^{2+}$  no início do tratamento.

No tratamento 100:1 do conjunto experimental em que foi utilizada a concentração inicial de  $H_2O_2$  igual a  $100\text{ mg L}^{-1}$  (Figura 12, letra a), sobrou um residual de  $H_2O_2$  no efluente igual a  $14\text{ mg L}^{-1}$ . Contudo, o residual de peróxido em concentrações de até  $40\text{ mg L}^{-1}$  não provoca aumento apreciável na DQO (conforme discutido no item 4.2) de efluentes. Deste modo, o residual de  $H_2O_2$  não seria a causa da menor remoção da DQO (Figura 11, conjunto experimental 1, proporção 100:1), observada no tratamento em questão.

Experimentos realizados mostraram que a remoção de DQO e COT acontecem nos primeiros 50 minutos do tratamento (Figura 13). Contudo, o tempo de duas horas deve ser aguardado para garantir o consumo do  $H_2O_2$ .

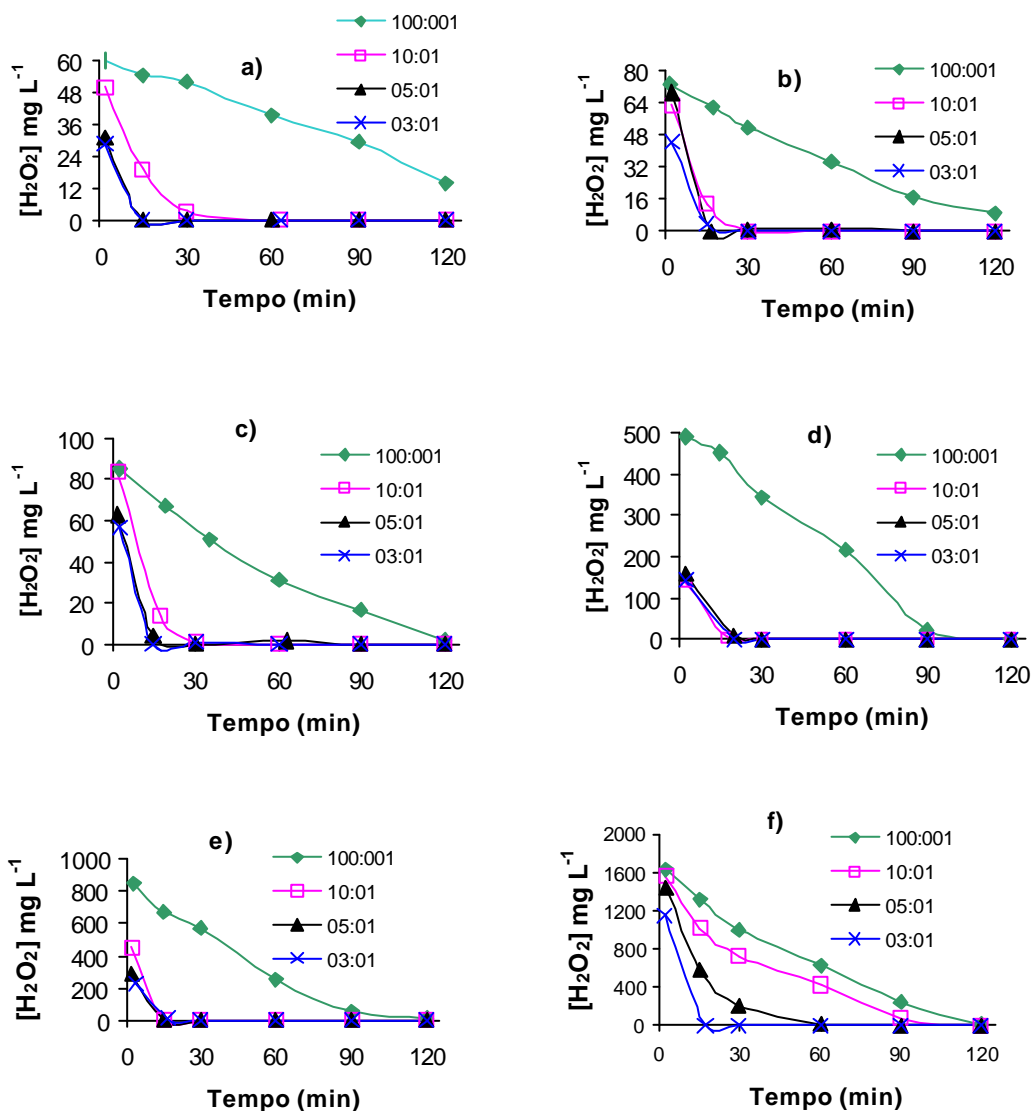


Figura 12 – Decréscimo da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante o tratamento dos efluentes. A concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nos tratamentos foi igual a: a)  $60 \text{ mg L}^{-1}$ , b)  $80 \text{ mg L}^{-1}$ , c)  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , d)  $500 \text{ mg L}^{-1}$ , e)  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  e f)  $2000 \text{ mg L}^{-1}$ . As proporções (3:1, 5:1, 10:1 e 100:1) entre os reagentes  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , adotadas em cada tratamento, estão mostradas na área de cada gráfico.

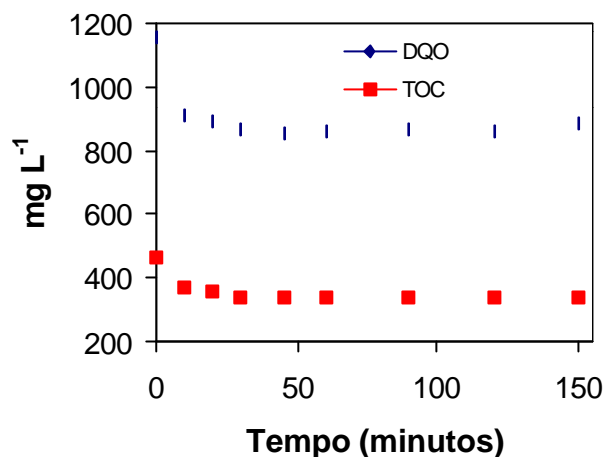


Figura 13 – Decréscimo de DQO e COT, em função do tempo de tratamento. A concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  foi igual a 500 e 5  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente. O tratamento foi realizado ao sol e o pH do efluente foi ajustado para 3,0.

#### 4.4.2. Tratamentos realizados sob radiação artificial

A Figura 14 mostra a remoção da DQO, obtida para tratamentos realizados com a radiação artificial (lâmpada de luz negra, UVA), sendo as demais condições semelhantes àsquelas utilizadas para os experimentos realizados sob radiação solar (variando-se a concentração e proporção dos reagentes  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ).

Assim como para os experimentos realizados ao sol, a avaliação do efeito da proporção entre as doses iniciais dos reagentes  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  sobre a eficiência do processo foto-Fenton com irradiação artificial foi realizada por meio da análise da variância da média dos resultados (remoções de DQO), obtidos em cada um dos tratamentos. A análise da variância está reunida na ANOVA (Tabela 12).

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 12, existe pelo menos um contraste entre as médias dos tratamentos, estatisticamente diferente de zero, a 1% de probabilidade. Assim, as médias dos tratamentos foram comparadas duas a duas pelo teste de Tukey, a 5% de significância. Os resultados obtidos estão na Tabela 13.

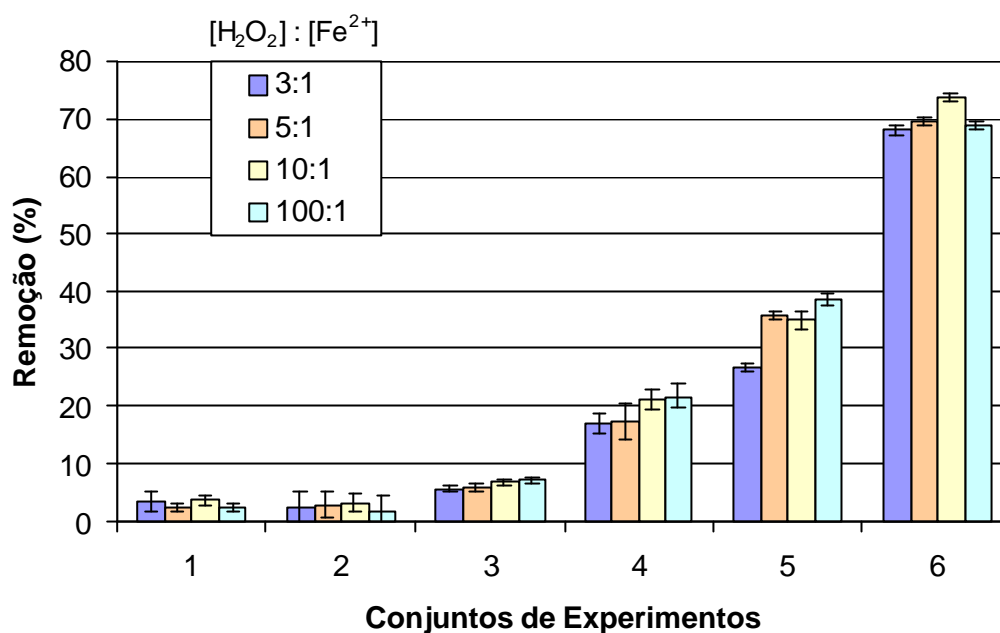


Figura 14 – Remoção da DQO dos efluentes tratados pelo processo foto-Fenton, utilizando radiação artificial. As concentrações de  $H_2O_2$  no início dos tratamentos dos conjuntos de experimentos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 foram 60, 80, 100, 500, 1.000 e 2.000  $mg L^{-1}$ , respectivamente. A barra de erros mostrada em cada coluna representa o desvio-padrão da remoção de DQO. As proporções entre  $H_2O_2$  ( $mg L^{-1}$ ):  $Fe^{2+}$  ( $mg L^{-1}$ ) foram 3:1, 5:1, 10:1 e 100:1 respectivamente. DQO inicial dos efluentes variou de 1.040 a 1.190  $mg L^{-1}$ .

Tabela 12 – ANOVA ( $\alpha = 1\%$ ) para os tratamentos realizados com irradiação artificial

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F Calculado
CP <sup>a</sup>	5	1874835	6781,503
PR <sup>b</sup>	3	9089,055	32,876
CP x PR	15	2450,173	8,863
Resíduo	72	276.4631	
CV <sup>c</sup>	6,052		

<sup>a</sup> concentração de  $H_2O_2$ , <sup>b</sup> Proporção entre os reagentes e <sup>c</sup> coeficiente de variação.

Tabela 13 – Comparação entre as médias dos tratamentos realizados com irradiação artificial, utilizando o teste de Tukey, a 5% de significância

Conjunto Experimental	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>a</sup>	Remoção Média de DQO (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>			
		Proporção [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] : [Fe <sup>2+</sup> ]			
		3:1	5:1	10:1	100:1
1	60	*37 <sup>A</sup>	28 <sup>A</sup>	41 <sup>A</sup>	29 <sup>A</sup>
2	80	29 <sup>A</sup>	34 <sup>A</sup>	37 <sup>A</sup>	218 <sup>A</sup>
3	100	69 <sup>A</sup>	70 <sup>A</sup>	82 <sup>A</sup>	85 <sup>A</sup>
4	500	192 <sup>B</sup>	194 <sup>B</sup>	237 <sup>A</sup>	243 <sup>A</sup>
5	1000	292 <sup>C</sup>	392 <sup>AB</sup>	382 <sup>B</sup>	419 <sup>AB</sup>
6	2000	878 <sup>BB</sup>	897 <sup>B</sup>	952 <sup>A</sup>	884 <sup>B</sup>

<sup>a</sup> concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em mg L<sup>-1</sup> e <sup>b</sup> média de quatro repetições. \* Dentro de um mesmo conjunto experimental, as médias seguidas de pelo menos uma mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Analisando os conjuntos experimentais 1, 2 e 3, isoladamente, constatou-se que não houve diferenças significativas entre os tratamentos, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey. Pode ser que nessas condições experimentais os tratamentos com maiores cargas de ferro resultem na maior geração de radicais •OH, incrementando a remoção da DQO em relação aos tratamentos com menores doses de íons ferrosos. Por outro lado, os tratamentos com menores cargas de ferro seriam menos afetados pelas reações detriminentais do radical •OH com os íons ferrosos, o que de certa forma equilibraria a quantidade desses radicais, que efetivamente oxidariam a matéria orgânica, comparativamente aos tratamentos com as doses mais elevadas de ferro.

Para o conjunto experimental 4, os tratamentos 10:1 e 100:1 não diferiram entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade, e apresentaram maiores remoções de DQO em relação aos tratamentos 3:1 e 5:1.

Apenas o tratamento 3:1 diferiu dos demais no conjunto experimental 5. No geral, para os tratamentos 4, 5 e 6, os tratamentos com maiores cargas de ferro têm apresentado o pior desempenho quanto à fotodegradação da matéria orgânica, o que reforça a idéia de que o excesso de ferro realmente é deletério à eficiência do processo foto-Fenton.

A maior redução de DQO entre os tratamentos do conjunto experimental 6 ficou por conta do tratamento 10:1. Este resultado é diferente daqueles que vinham sendo observados até então, evidenciando que existem efeitos de interação entre os fatores concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e proporção entre as concentrações iniciais do reagente peróxido de hidrogênio e íons ferros. Os demais tratamentos deste conjunto experimental não diferiram a 5% de probabilidade, de acordo com o teste de Tukey.

No geral, os tratamentos realizados com irradiação artificial foram menos eficientes que aqueles realizados com irradiação solar, quanto aos percentuais de redução na DQO dos efluentes. Como a maioria das condições experimentais foi semelhante, a principal explicação para este comportamento é que a lâmpada de luz negra não apresenta a mesma eficiência que a luz solar, quanto a fotorredução do  $\text{Fe}^{3+}$ . Além disso, a espessura da lâmina de efluente também pode influenciar a penetração dos raios UV. Resultados semelhantes foram relatados por PÉREZ *et al.* (2002), que compararam a remoção de COT pelo processo foto-Fenton operando ao sol, com lâmpada de xenônio e também de luz negra (UVA). De acordo com os autores, a menor intensidade da lâmpada de luz de UVA, emitindo um pequeno número de fótons, resultou na pior remoção de COT, em relação aos tratamentos realizados ao sol e com lâmpada de xenônio. Os autores ainda comentam que dentre as fontes de luz testadas no seu estudo a luz solar possui a maior fração de fótons com a energia necessária para conduzir as fotorreações envolvidas nesse tipo de sistema reacional (ou seja, no sistema foto-Fenton), e por isso os tratamentos realizados ao sol teriam se sobressaído em relação aos demais.

A remoção da DQO pelo processo foto-Fenton com radiação artificial foi correlacionada com a concentração dos reagentes  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  aplicados no início de cada tratamento. Este estudo foi feito de modo análogo àquele descrito para os tratamentos com luz do sol, ou seja, também foram ajustadas equações de regressão para descrever o comportamento da remoção de DQO, em função de diferentes doses do reagente de Fenton, mantendo-se fixa a proporção entre a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . As equações ajustadas para remoção de DQO em função da dose do reagente de Fenton estão na Tabela 14.

Tabela 14 – Equações ajustadas para remoção de DQO, em função da dose do reagente de Fenton aplicada nos tratamentos sob irradiação artificial

Proporção <sup>a</sup>	Equações Ajustadas <sup>b</sup>	r <sup>2</sup>
3:1	$Y = 37,7485X + 0,15423X + 0,0001317X^2$	0,9903
	$Y = -9,78585 + 0,41616X$	0,9633
5:1	$Y = 18,6677 + 0,313633 - 0,0000627244X^2$	0,9960
10:1	$Y = 34,3745 + 0,290302X + 0,00008314X^2$	0,9939
100:1	$Y = 18,28 + 0,375757X + 0,0000446984X^2$	0,9980

<sup>a</sup> Proporção entre as doses iniciais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup>, <sup>b</sup> Y = remoção de DQO em mg L<sup>-1</sup> e X = concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em mg L<sup>-1</sup>.

Assim como nos tratamentos realizados com luz do sol, a remoção da DQO aumenta com o aumento da dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no início da reação. Novamente, o incremento na redução da DQO não segue a mesma proporção do aumento da dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 4.5. Remoção da DQO, DBO<sub>5</sub>, COT e AOX dos efluentes.

Depois de estabelecida a proporção mais adequada (100:1) entre as dosagens dos reagentes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup>, foram realizados novos tratamentos do efluente para determinar a eficiência do processo foto-Fenton quanto à remoção da DQO, DBO<sub>5</sub>, COT e AOX. Os resultados são mostrados na Tabela 15.

Como mencionado, o aumento na concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não resulta em aumento diretamente proporcional na remoção da DQO. Comportamento semelhante foi observado para os demais parâmetros avaliados. Em quase todos os casos, a remoção porcentual de DQO é superior às remoções de DBO<sub>5</sub>, COT e AOX. No decorrer da reação de foto-Fenton, os compostos orgânicos podem não ser completamente mineralizados, mas apenas oxidados parcialmente ou convertidos em subprodutos mais simples como os ácidos carboxílicos, ácidos fórmicos e aldeídos, que por sua vez são mais biodegradáveis (NEYENS e BAYENS, 2003; KATSUMATA *et al.*, 2004), sendo uma das explicações para os resultados obtidos.

Tabela 15 – Resultados da remoção da DQO, DBO<sub>5</sub>, COT e AOX dos efluentes após tratamento 100:1 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Fe<sup>2+</sup>)

	DQO <sup>a</sup>	DBO <sub>5</sub> <sup>a</sup>	COT <sup>a</sup>	AOX <sup>a</sup>	DBO <sub>5</sub> /DQO	DBO <sub>5</sub> /COT
Efluente Bruto	1.246	502	457,4	10,7	0,40	1,10
Efluente Tratado, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] =80 mg L <sup>-1</sup>	988	441,1	407,3	9,8	0,45	1,08
Remoção (%)	20,7	18,1	11,0	8,3	-	-
Efluente Tratado, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] =500 mg L <sup>-1</sup>	816	323	384,0	9,1	0,40	0,84
Remoção (%)	34,5	35,7	16,0	14,4	-	-
Efluente Tratado, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] =1000 mg L <sup>-1</sup>	476	272	345,6	8,6	0,57	0,79
Remoção (%)	61,8	45,8	24,4	19,1	-	-

<sup>a</sup> mg L<sup>-1</sup>.

As menores remoções de DBO<sub>5</sub>, comparativamente às remoções da DQO dos efluentes, levaram ao aumento da tratabilidade biológica (relação DBO<sub>5</sub>/DQO). Apenas o efluente tratado com 500 mg L<sup>-1</sup> não apresentou alteração na relação DBO<sub>5</sub>/DQO, no entanto este resultado pode ser contestado devido a erros inerentes ao método de análise da DBO. Se a relação DBO<sub>5</sub>/DQO de um dado efluente for igual ou superior a 0,5, o mesmo é considerado facilmente tratável por sistemas biológicos. Contudo, se essa relação for inferior a 0,3, alguns componentes tóxicos podem estar presentes, sendo necessários microrganismos adaptados para o tratamento do efluente (METCALF e EDDY, 2003).

A relação DBO<sub>5</sub>/COT, que é a biodegradabilidade por átomo de carbono, diminui após o tratamento dos efluentes, ao contrário da relação DBO<sub>5</sub>/DQO. Como a matéria orgânica está sendo mais oxidada que mineralizada, as reduções de DQO e DBO<sub>5</sub> são mais elevadas que a redução de COT, o que explicaria as observações comentadas. A relação DBO<sub>5</sub>/COT normalmente varia de 1,2 a 2,0 para águas residuárias não-tratadas, de 0,8 a 1,2 após a etapa de tratamento primário e de 0,2 a 0,5 para o efluente final (METCALF e EDDY, 2003).

A menor redução percentual encontrada para o COT, em relação à DQO dos efluentes, também indica que os compostos orgânicos presentes no

efluente estão sendo mais modificados (oxidados) do que mineralizados. Já as reduções de AOX e COT podem ser equiparadas, o que significa dizer que os intermediários formados ainda são clorados. Outros autores já mostraram que intermediários clorados foram formados quando o pentaclorofenol foi oxidado pelo reagente de Fenton (OTURAN *et al.*, 2001), o que é coerente com os resultados deste estudo. Finalmente, a redução de COT e AOX melhora a qualidade dos efluentes.

#### **4.6. Identificação de compostos orgânicos presentes nos efluentes antes e após a aplicação do tratamento foto-Fenton**

Compostos orgânicos extraídos do efluente bruto (efluente 1) e tratados pelo processo foto-Fenton, empregando  $80 \text{ mg L}^{-1} + 0,8 \text{ mg L}^{-1}$  e  $500 + 5 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  (efluentes 2 e 3, respectivamente), foram identificados através da técnica da cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa (CG/MS). Os compostos identificados estão listados na Tabela 16.

Foram identificados 27 compostos nos extratos do efluente 1, 28 compostos no efluente 2 e 21 compostos no efluente 3.

A fração de alguns compostos, de menor massa molecular, é reduzida apreciavelmente com o tratamento químico, como é o caso dos ácidos 3-hidroxiopropanóico e butanodióico. Contudo, nenhuma dessas reduções foi tão expressiva quanto aquela observada para o glicerol, que representava uma fração de 39,84% dos compostos do efluente 1, passando a 2,97 e 1,31% nos efluentes 2 e 3, respectivamente. A oxidação de álcoois, inclusive o glicerol, por radicais  $\bullet\text{OH}$  é citada na literatura (BIGDA, 1995). Alguns álcoois como o metanol e o octan-1-ol têm sido usados em muitos estudos para consumir os radicais  $\bullet\text{OH}$ , visando interromper a reação de Fenton (ENGWALL *et al.*, 1999; KATSUMATA *et al.*, 2004; MACIEL *et al.*, 2004). Esses compostos de baixa massa molecular (BMM), removidos pelo tratamento químico, possivelmente seriam removidos no tratamento biológico, indicando que o processo foto-Fenton, por não ser seletivo, remove uma fração da matéria orgânica biodegradável.



Já a fração dos compostos extraídos de massa molecular mais elevada, como é o caso do ácido 24-hidroxitetracosanóico, ácido hexacosanóico, ácido docosanóico, ácido tricosanóico, ácido henicosanóico, ácido icosanóico,  $\beta$ -sitosterol e  $\beta$ -sitostanol, aumenta ordenadamente do efluente 1 para o efluente 3. Esse aumento é devido à redução do glicerol após os tratamentos oxidativos. Como a quantificação dos compostos foi feita proporcionalmente à área total da amostra, a diminuição significativa da concentração de glicerol acaba por diminuir a área total da amostra, aumentando relativamente a área (concentração) dos compostos de massa molecular mais elevada. O que ocorre é que estes compostos não sofreram remoções equiparáveis à remoção de glicerol.

Deve-se ressaltar ainda que o número de compostos identificados está aquém do que realmente é encontrado em efluentes de indústrias de celulose e papel. Portanto, as observações comentadas até aqui não seriam apropriadas para descrever um comportamento generalizado quanto à oxidação des se tipo de efluente.

#### **4.7. Estudo da adição fracionada dos reagentes $H_2O_2$ e $Fe^{2+}$**

Foram realizados experimentos com aplicação dos reagentes  $H_2O_2$  ou  $Fe^{2+}$  em dose única, em doses intercaladas (em duas ou em cinco vezes) e continuamente (a metade ou a dose inteira, aplicada durante os primeiros sessenta minutos da reação). Os resultados obtidos para esses experimentos estão dispostos na Figura 15.

No geral, a adição fracionada ou contínua dos reagentes aumentou a eficiência do processo foto-Fenton, quanto à remoção da DQO dos efluentes. Para o experimento 1 (Figura 15), a adição contínua de toda a dose de  $H_2O_2$  levou à maior remoção da DQO. Já para o experimento 2 (Figura 15), a maior eficiência foi notada para o tratamento com adição da dose de  $H_2O_2$  fracionada em cinco vezes. É interessante notar que tanto no experimento 1, quanto no experimento 2, os tratamentos com menores cargas iniciais de  $H_2O_2$ , mostraram-se mais eficientes na remoção da DQO. É provável que a menor concentração de  $H_2O_2$  no início da reação desfavoreceu as reações detrimen-

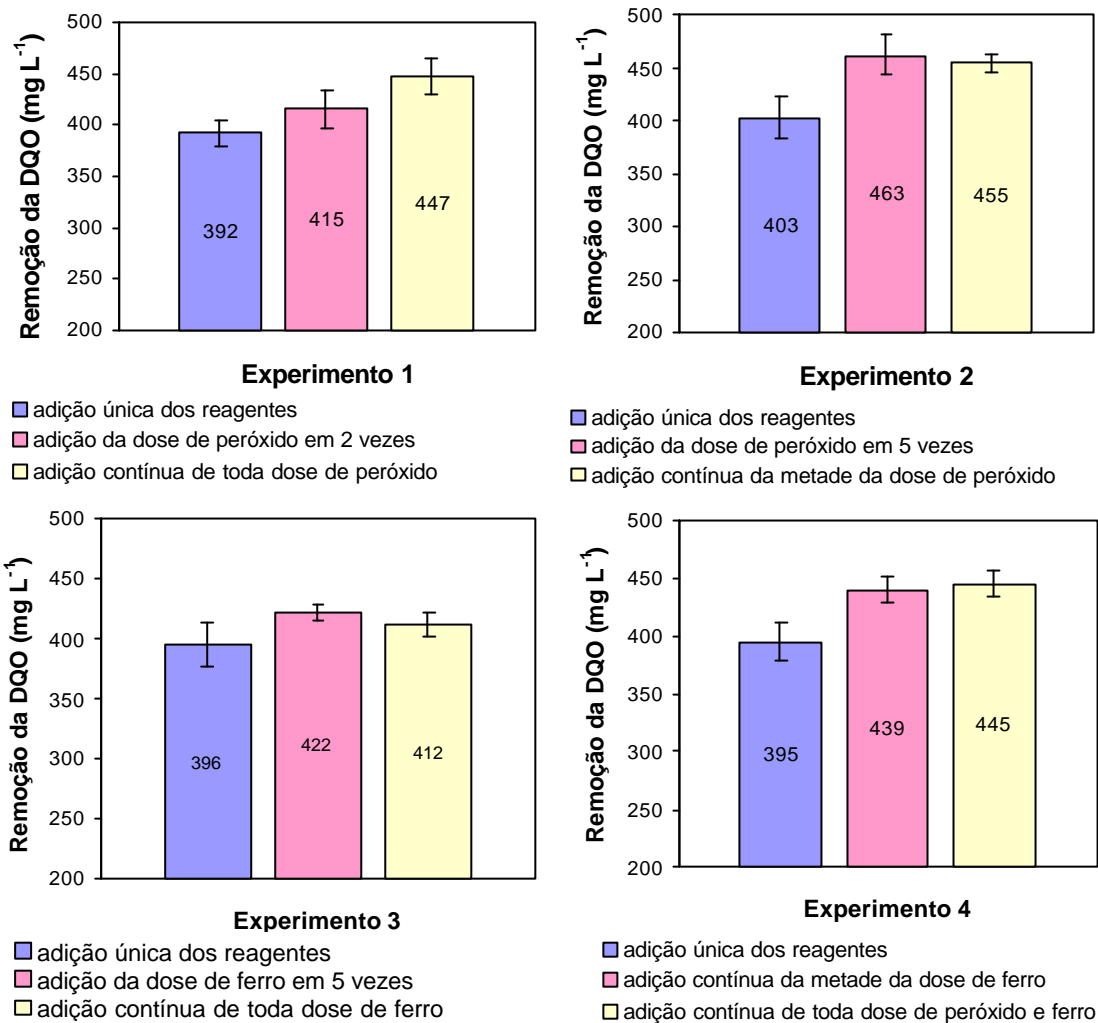


Figura 15 – Remoção de DQO obtida nos tratamentos realizados, variando-se a aplicação dos reagentes  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$ . A barra de erros mostrada em cada coluna representa o desvio-padrão da remoção de DQO.

com o radical  $\bullet OH$ , que por sua vez seria economizado para degradar a matéria orgânica dos efluentes. Contudo, a diferença entre os tratamentos com adição de  $H_2O_2$  contínua e fracionada é pequena, de modo que não é conveniente concluir qual dessas aplicações seria a mais eficiente. Observação semelhante a esta é feita para os experimentos 3 e 4 (Figura 15), em que os tratamentos com adição fracionada e contínua apresentaram uma ligeira melhora em relação aos tratamentos com adição única de reagente, mas praticamente não diferiram entre si.

#### 4.8. O tratamento biológico dos efluentes

Como foram tratados quatro tipos de efluentes, E1, E2, E3 e E4, em reatores distintos (R1, R2, R3 e R4), os quatro sistemas de tratamento biológico serão chamados de sistema 1, 2, 3 e 4 e representados como S1, S2, S3 e S4, respectivamente. Os tratamentos combinados (químico + biológico) que utilizaram os efluentes E2, E3 e E4 serão chamados de tratamentos 2, 3 e 4 e representados como T2, T3 e T4.

##### 4.8.1. Adaptação do lodo

A remoção da DQO durante o período correspondente à primeira fase de adaptação do lodo está representada na Figura 16.

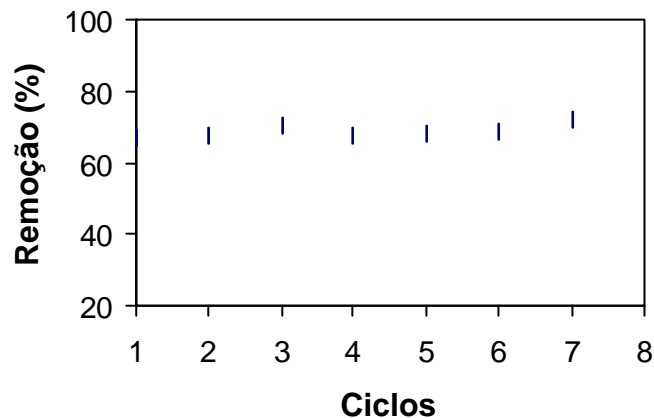


Figura 16 – Remoção da DQO durante a adaptação do lodo, utilizando efluente final sem pré-tratamento químico.

Como o lodo e o efluente foram provenientes do mesmo local, ou seja, da CENIBRA, a biomassa já estava praticamente adaptada e, portanto, a remoção de DQO foi alta desde o início da adaptação.

##### 4.8.2. O tratamento biológico de referência

O sistema 1 foi alimentado com efluentes sem pré-tratamento químico e serviu como tratamento-referência para efeito de comparação com os

tratamentos combinados. A remoção de DQO nos 29 ciclos de tratamento, realizados no sistema 1, é mostrada na Figura 17. Como o inóculo já estava adaptado ao efluente, os primeiros quatro ciclos de tratamento referentes à segunda fase de adaptação da biomassa transcorreram com elevadas remoções na DQO.

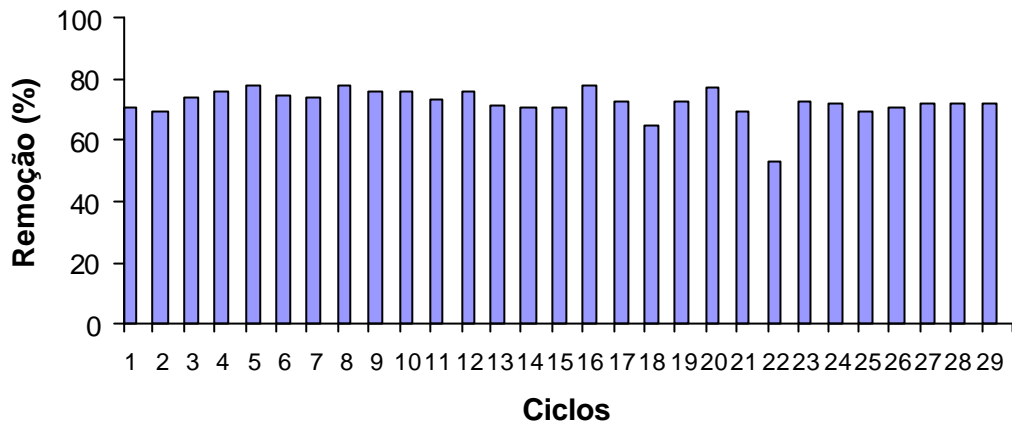


Figura 17 – Remoção da DQO (%) durante o tratamento do efluente E1.

A remoção média de DQO para os 29 ciclos de tratamento do S1 foi igual a  $72 \pm 5\%$ . Uma queda isolada na eficiência desse sistema foi observada para o ciclo 22, que devido a problemas de aeração reduziu apenas 53,5% da DQO do efluente.

A Figura 18 mostra a concentração da biomassa (SSV), bem como a DQO de entrada do efluente a ser tratado no sistema 1.

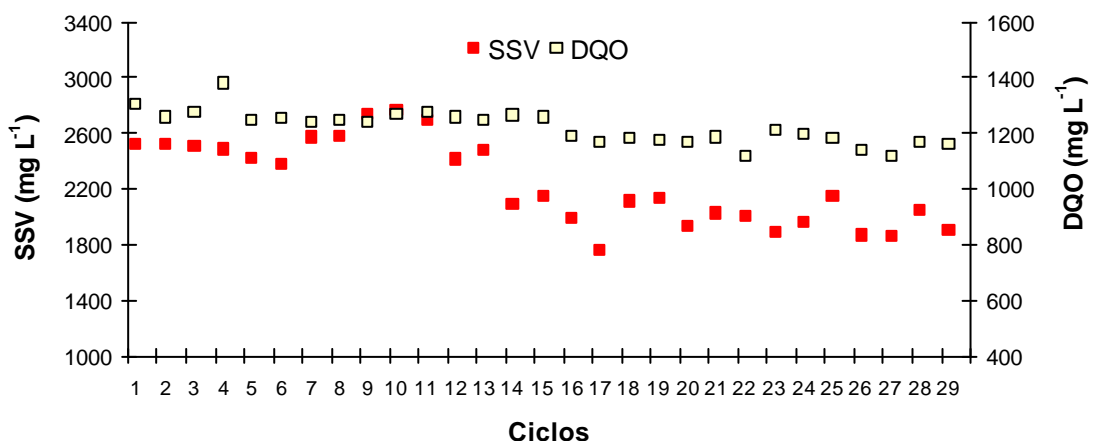


Figura 18 – Concentração de SSV e DQO de entrada no sistema 1.

A DQO de entrada apresentou ligeira queda no decorrer do tempo de tratamento, provavelmente devido à degradação biológica, mesmo estando os efluentes acidificados e armazenados sobre refrigeração. A concentração da biomassa no reator se manteve próximo a  $2.400 \text{ mg L}^{-1}$  até por volta do ciclo 11, a partir do qual começou a diminuir, voltando a se estabilizar em torno de  $2.000 \text{ mg L}^{-1}$  a partir do ciclo 14.

A relação A/M, calculada a partir de valores médios de  $\text{DBO}_5$  de entrada do efluente e da concentração média de SSV nos 29 ciclos de tratamento, foi igual a  $0,45 \text{ kg DBO}_5 \text{ kg SSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , indicando que havia biomassa suficiente para degradar o substrato presente nos efluentes. A relação A/M geralmente assume valores de 0,3 a  $0,8 \text{ kg DBO}_5 \text{ kg SSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$  para o tratamento de esgoto doméstico através do processo de lodos ativados convencional (VON SPERLING, 1997).

#### **4.8.3. Tratamento biológico dos efluentes pré-tratados pelo processo foto-Fenton**

A concentração da biomassa e a eficiência dos sistemas biológicos S2, S3 e S4 na remoção da DQO dos efluentes pré-tratados pelo processo foto-Fenton estão representados na Figura 19. Os primeiros quatro ciclos para os sistemas 2 e 3 corresponderam à segunda fase de adaptação da biomassa ao efluente, agora pré-tratado pelo processo foto-Fenton. Uma vez adaptado o inóculo, a remoção da DQO se manteve estável no decorrer do tratamento. A partir do ciclo 23, o reator 3 passou a ser alimentado com o efluente 4, pré-tratado com  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  e  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , respectivamente, constituindo assim o sistema 4. Como a biomassa do sistema 4 já se encontrava adaptada ao efluente 3 (pré-tratado com  $500 \text{ mg L}^{-1}$  e  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ), a eficiência desse sistema na remoção de DQO foi estável durante todos os ciclos do tratamento.

A relação A/M para os sistemas 2, 3 e 4 foi igual a 0,42, 0,31 e  $0,38 \text{ kg DBO}_5 \text{ kg SSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , nesta ordem. Todos estes valores são inferiores à relação A/M para o sistema 1 ( $0,45 \text{ kg DBO}_5 \text{ kg SSV}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ), uma vez que uma fração significativa da matéria orgânica biodegradável ( $\text{DBO}_5$ ) dos efluentes

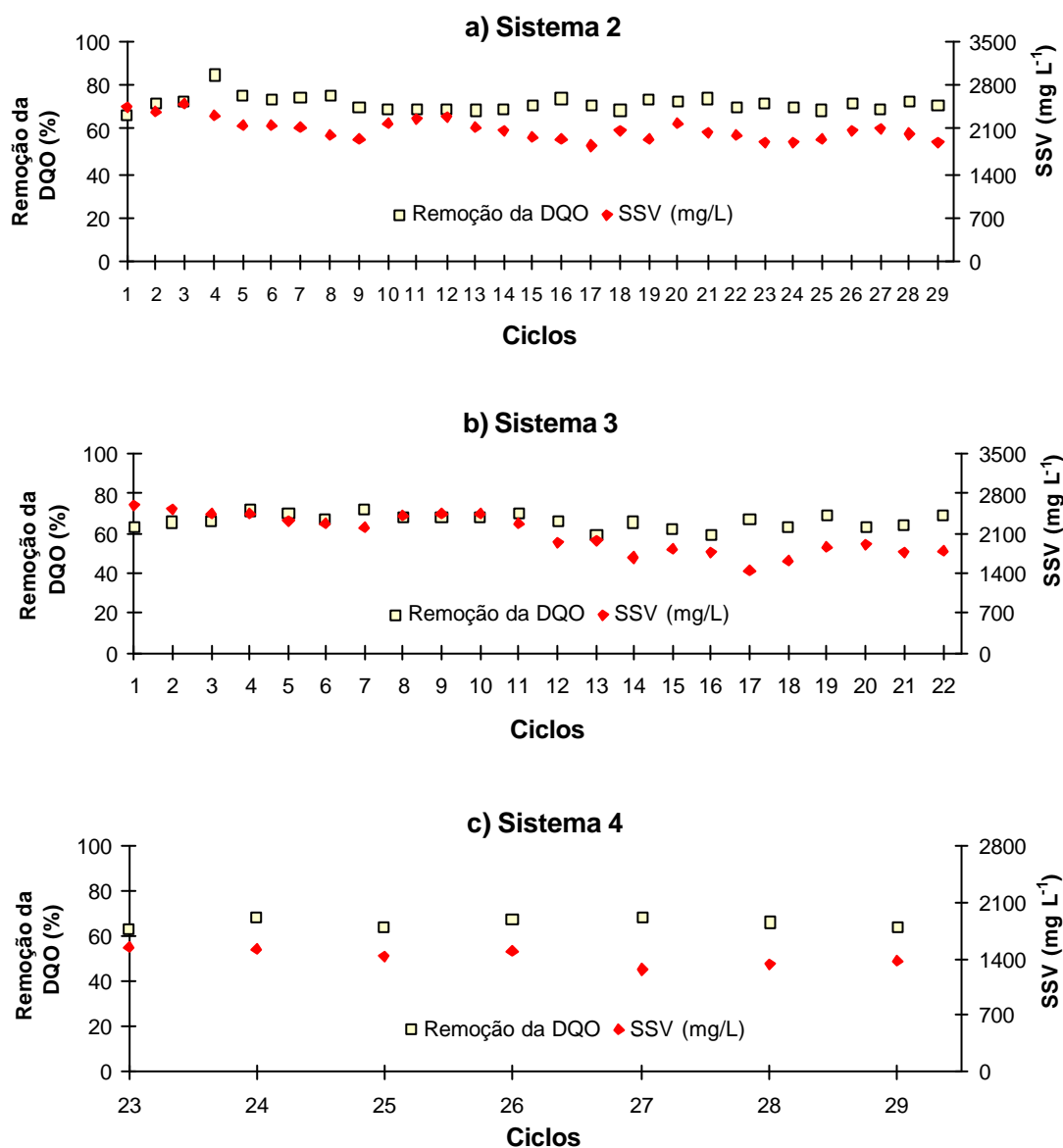


Figura 19 – Remoção da DQO (%) e concentração da biomassa (SSV) nos sistemas 2 (pré-tratado com 80 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 0,8 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>), 3 (pré-tratado com 500 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 5 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>) e 4 (pré-tratado com 1.000 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 10 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>).

pré-tratados, que alimenta os sistemas 2, 3 e 4, foi removida pelo tratamento foto-Fenton. A menor disponibilidade de  $\text{DBO}_5$  é também uma explicação para a redução na concentração da biomassa nos sistemas 2, 3 e 4, comparativamente ao sistema-referência. Este resultado é importante, uma vez que a redução da biomassa nos sistemas de tratamento de efluentes reduziria os gastos com a disposição final do lodo.

A remoção biológica da DQO dos efluentes 2, 3 e 4 foi em média  $72 \pm 3$ ,  $66 \pm 4$  e  $66 \pm 2$  % para os sistemas 2, 3 e 4, respectivamente. Mesmo apresentando, em alguns casos, menores remoções biológicas de DQO em relação ao sistema de tratamento-referência (S1), que removeu  $72 \pm 5\%$  da DQO, os sistemas 2, 3 e 4 combinados ao processo químico aumentaram a qualidade do efluente final, com exceção do parâmetro cor, como é mostrado na Tabela 17.

Quadro 22 – Eficiência média do tratamento para os Sistemas 1, 2, 3 e 4

	Sistema			
	1	2	3	4
<b>DQO (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>				
<sup>a</sup> Inicial	1.222	1.247	1.250	1.223
<sup>b</sup> Pós-químico	-	988	816	476
<sup>c</sup> Pós-biológico	337	279	276	163
<sup>d</sup> Remoção (%)	72	78	78	87
<b>DBO<sub>5</sub> (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>				
Inicial	502	502	508	474
Pós-químico	-	442	323	272
Pós-biológico	26	22	24	38
Remoção (%)	95	95	95	92
<b>COT (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>				
Inicial	457	457	456	459
Pós-químico	-	407	384	346
Pós-biológico	123	111	110	100
Remoção (%)	73	76	76	78
<b>AOX (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>				
Inicial	10,66	10,66	10,67	10,65
Pós-químico	-	9,77	9,13	8,62
Pós-biológico	4,67	4,50	2,87	2,68
Remoção (%)	56	58	73	75
<b>Cor (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>				
Inicial	240	240	242	237
Pós-químico	-	NA	NA	NA
Pós-biológico	261	391	510	229
Remoção (%)	-9	-63	-112	3

<sup>a</sup> valor inicial do parâmetro correspondente ao efluente bruto; <sup>b</sup> valor do parâmetro após o tratamento químico; <sup>c</sup> valor do parâmetro após o tratamento biológico; e <sup>d</sup> remoção total do parâmetro, correspondente à remoção biológica para o sistema 1 e à remoção combinada (química + biológica) para os sistemas 2, 3 e 4.

Todos os tratamentos removeram mais de 90% da DBO<sub>5</sub>, de modo que o maior valor desse parâmetro, medido para os efluentes tratados, não chegou a 40 mg L<sup>-1</sup>. Este valor está abaixo do limite máximo estipulado pela Deliberação Normativa da COPAM nº 10, que é 60 mg L<sup>-1</sup>.

A Deliberação Normativa COPAM nº 10, de 16 de dezembro de 1986, estabelece as normas e os padrões para a qualidade das águas e do lançamento de efluentes nas coleções de águas estaduais, nos moldes da Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986 (MINAS GERAIS, 1987).

Os tratamentos combinados aumentaram a remoção de COT em relação ao tratamento-referência. Contudo, o incremento na remoção de COT foi inferior ao incremento na remoção de DQO, indicando que a matéria orgânica dos efluentes tratados pelos processos combinados estava mais oxidada que a à matéria orgânica remanescente nos efluentes tratados pelo processo convencional. Entretanto, mesmo mais oxidada, essa matéria orgânica residual ainda é recalcitrante ao tratamento biológico (nas condições adotadas), uma vez que não foi removida. Os resultados de DQO, COT e AOX, mostrados no Quadro 22, indicam que a matéria orgânica final dos efluentes tratados pelo processo convencional foi diferente daquela presente nos efluentes tratados pelos processos combinados, uma vez que esta última se apresentou mais oxidada e menos clorada (ver resultados de DQO e AOX). Uma observação interessante diz respeito à remoção de AOX. Enquanto a remoção porcentual de DQO e COT foi praticamente a mesma para os sistemas 2 e 3, a remoção de AOX diferiu apreciavelmente para esses dois sistemas. A remoção porcentual de AOX obtida para o sistema 3 foi mais comparável àquela obtida para o sistema 4. Como os três tratamentos químicos removeram quantidades equiparáveis de AOX, conclui-se que maiores remoções de AOX ocorreram de fato no tratamento biológico, provavelmente porque o tratamento químico transformou AOX de alta massa molecular (AMM) em baixa massa molecular (BMM), através da fragmentação das moléculas maiores. O AOX de BMM formado pode então ser metabolizado pelos microrganismos, o que explica assim a observação comentada.

Houve aumento na cor dos efluentes tratados pelos sistemas 1, 2, e 3, mas uma ligeira remoção foi notada para os efluentes do sistema 4. Muitos compostos responsáveis pela cor dos efluentes de indústria de celulose não

são biodegradáveis, o que torna os processos biológicos ineficientes quanto à redução desse parâmetro. Por outro lado, mudanças bioquímicas nos compostos lignínicos aumentam a cor dos efluentes tratados pelos processos biológicos (ÇEÇEN *et al.*, 1992). A cor dos efluentes tratados pelos sistemas 2 e 3 aumentou expressivamente em relação à cor dos efluentes tratados pelo sistema 1. O aumento na cor dos efluentes tratados pelo processo combinado poderia ser explicado pelo aumento na concentração de ferro (utilizado para o tratamento químico) no efluente, uma vez que complexos como os policarboxilatos de ferro absorvem luz na região de 250 a 580 nm (NOGUEIRA e MODÉ, 2002; TORRADES *et al.*, 2003). Contudo, o sistema 4, que recebeu os efluentes contendo as maiores doses de ferro, apresentou ligeira redução de cor.

Todos os tratamentos apresentaram remoção média de DQO acima de 70%, que é o valor máximo encontrado para a maioria dos sistemas de tratamento biológico de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada. A DQO dos efluentes tratados ainda foi superior ao valor máximo de lançamento estabelecido no artigo 15 da Deliberação Normativa da COPAM nº, 10 de 16 de dezembro de 1986, que é igual a  $90 \text{ mg L}^{-1}$ , valor este considerado muito baixo em se tratando de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada (SOUZA, 2001). Contudo, o artigo 17 dessa deliberação normativa (COPAM nº 10) estabelece que, resguardados os padrões de qualidade do corpo receptor, mediante estudo de impacto ambiental realizado pela entidade responsável pela emissão, a COPAM poderá autorizar lançamentos acima dos limites estabelecidos no artigo 15, fixando o tipo de tratamento e as condições para esse lançamento (MINAS GERAIS, 1987). Desta maneira, as indústrias de celulose kraft branqueada atendem aos padrões de lançamento de efluentes.

Os tratamentos combinados apresentaram remoções de DQO superior ao tratamento convencional, em que o efluente foi tratado apenas pelo processo biológico. Em média, a DQO final dos efluentes tratados pelo sistema 1 foi igual a  $337 \text{ mg L}^{-1}$ , que é superior aos valores deste mesmo parâmetro para os efluentes dos sistemas 2, 3 e 4. A DQO final dos efluentes dos sistemas 2 e 3 foram equivalentes, enquanto a dos efluentes do sistema 4 foi expressivamente reduzida, chegando a  $163 \text{ mg L}^{-1}$ . Contudo, a eficiência do tratamento biológico dos efluentes diminuiu nos sistemas 2, 3 e 4, comparada à eficiência do tratamento-referência, realizado no sistema 1.

O tratamento químico, por não ser seletivo, removeu uma fração da matéria orgânica biodegradável presente inicialmente nos efluentes, diminuindo a sua oferta para o tratamento biológico seguinte. Conseqüentemente, é notada uma menor remoção biológica de matéria orgânica nos sistemas 2, 3 e 4, em relação ao sistema 1 (Figura 20 – a, b e c). Assim, duas explicações podem ser elaboradas a respeito das menores cargas de matéria orgânica (DQO, DBO<sub>5</sub> e COT) presente nos efluentes tratados pelos processos combinados, em relação ao tratamento convencional. A primeira explicação seria que a menor oferta de matéria orgânica pode ter aumentado a avides dos microrganismos por alimento nos sistemas 2, 3 e 4, o que elevaria a remoção de DQO e COT nos tratamentos combinados. Por outro lado, o tratamento químico, mesmo removendo uma fração da matéria orgânica biodegradável pode ter convertido para biodegradável uma fração recalcitrante da matéria orgânica.

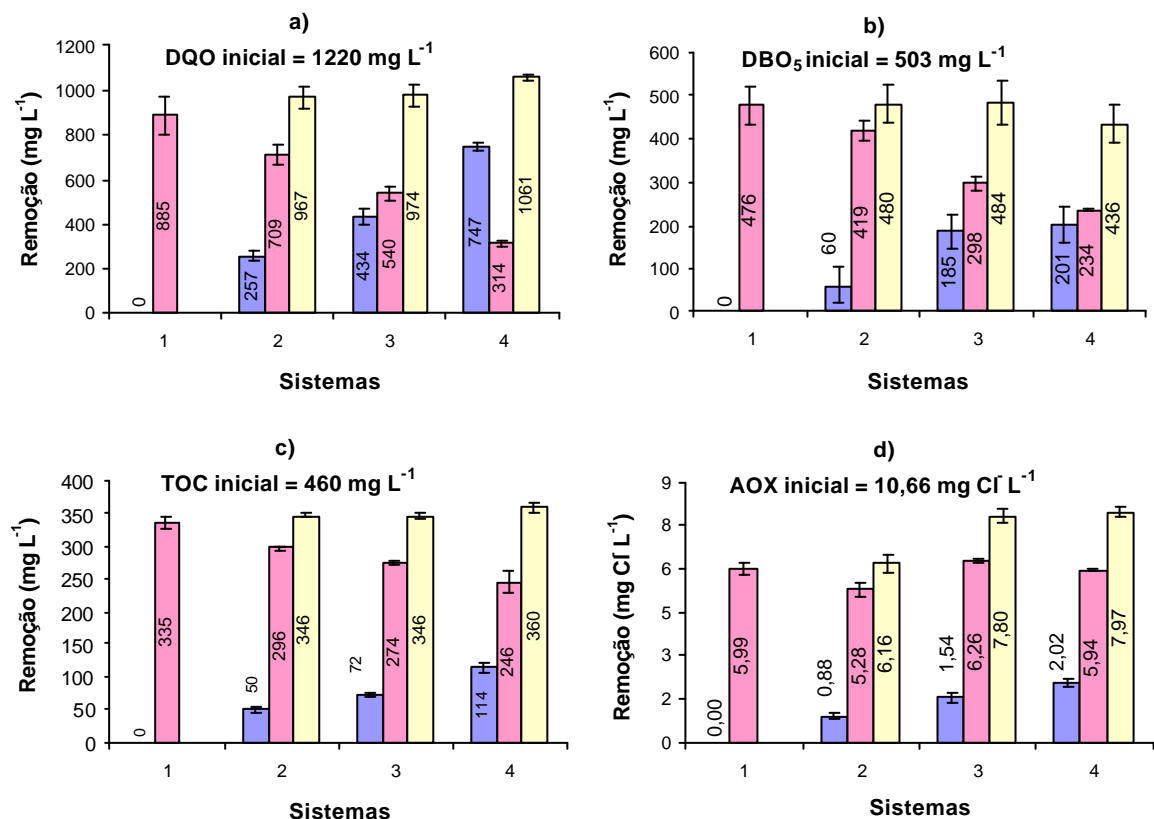


Figura 20 – Remoção de DQO, DBO<sub>5</sub>, COT e AOX dos efluentes, alcançado pelo tratamento químico, biológico e combinado (químico + biológico). A barra de erros mostrada em cada coluna representa o desvio-padrão da remoção de DQO.

A eficiência do tratamento químico aumenta com o incremento das doses do reagente de Fenton. Porém, este aumento não segue a mesma proporção que o aumento da dose do reagente de Fenton. Essa observação pode ser confirmada pela relação  $\Delta\text{DQO}/\Delta\text{H}_2\text{O}_2$  para os tratamentos 2, 3 e 4, que foram iguais a 2,91, 0,86 e 0,727, respectivamente.

A remoção de AOX é praticamente a mesma em todos os tratamentos. Para o tratamento 3, a remoção biológica de AOX foi ligeiramente maior que no tratamento-referência.

Para conferir a atividade metabólica da biomassa, foram realizadas análises de TUO (taxa de utilização de oxigênio) em cada sistema de tratamento. Os resultados obtidos estão na Figura 21.

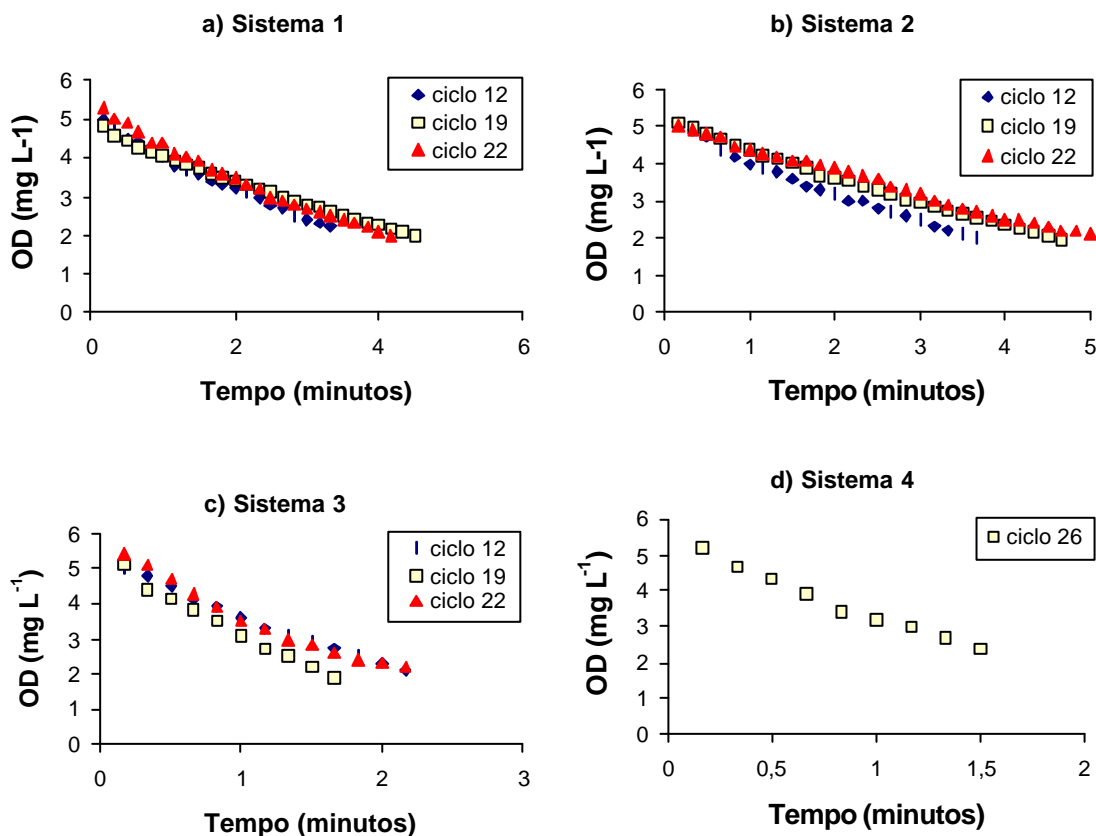


Figura 21 – Taxa de utilização de oxigênio nos sistemas 1, 2, 3 e 4, avaliada após 120 minutos do início dos respectivos ciclos.

O rápido consumo de oxigênio durante um curto período de tempo confirma a atividade microbiana em todos os sistemas. Foi ajustada uma reta de regressão para cada análise de TUO, sendo a inclinação de cada reta (módulo do coeficiente angular) utilizada para calcular a TEUO (taxa específica de utilização de oxigênio) em cada sistema. Os resultados de TEUO estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – TEUO nos sistemas 1, 2, 3 e 4

Sistema	Ciclo	Equação Ajustada*	SSV (g L <sup>-1</sup> )	TEUO (mg g <sup>-1</sup> ) h <sup>-1</sup>
1	12	OD = -0,8531t + 4,9379; r <sup>2</sup> = 0,9892	2,419	21,16
	19	OD = -0,6246t + 4,4739; r <sup>2</sup> = 0,9939	2,142	17,50
	22	OD = -0,7994t + 5,152; r <sup>2</sup> = 0,9861	2,007	23,90
2	12	OD = -0,8534t + 4,9857; r <sup>2</sup> = 0,9846	2,305	22,21
	19	OD = -0,6899t + 5,0765; r <sup>2</sup> = 0,9955	1,954	21,18
	22	OD = -0,616t + 5,0652; r <sup>2</sup> = 0,994	2,010	18,41
3	12	OD = -1,4703t + 5,1615; r <sup>2</sup> = 0,9907	1,954	45,15
	19	OD = -2,0327t + 5,1933; r <sup>2</sup> = 0,9883	1,84	66,28
	22	OD = -1,6549t + 5,4308; r <sup>2</sup> = 0,9656	1,798	55,22
4	26	OD = -1,9964t + 5,32; r <sup>2</sup> = 0,9815	1,49	80,45

\* OD = oxigênio dissolvido (mg L<sup>-1</sup>) e t = tempo (minutos).

De acordo com os resultados mostrados no Quadro 23, a biomassa estava ativa em todos os sistemas. Em se tratando do reagente de Fenton, residuais de peróxido de hidrogênio poderiam ser deletérios ao sistema biológico. Contudo, a TEUO média para os sistemas que receberam efluente pré-tratado permaneceu igual ou aumentou em relação ao sistema convencional, de modo que o pré-tratamento químico não causou efeitos deletérios aos sistemas biológicos.

A TEUO dos sistemas 3 e 4 aumentou expressivamente em relação ao sistema 1, indicando que a pré-oxidação mais extensa da matéria orgânica (como aconteceu nos sistemas 3 e 4) pode aumentar a velocidade das reações bioquímicas do tratamento biológico.

#### 4.8.4. Aplicação do processo foto-Fenton como tratamento terciário dos efluentes

Foi avaliada a eficiência do processo foto-Fenton aplicado após o tratamento biológico dos efluentes, ou seja, como tratamento terciário. Neste estudo, os efluentes do sistema convencional (biológico) foram tratados com as seguintes doses do reagente de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ),  $80 + 0,8 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $500 + 5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1.000 + 10 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo representados como tratamentos terciários 1, 2 e 3. Estes tratamentos também foram realizados em pH igual a 3.

Os resultados obtidos neste estudo estão mostrados na Figura 22.

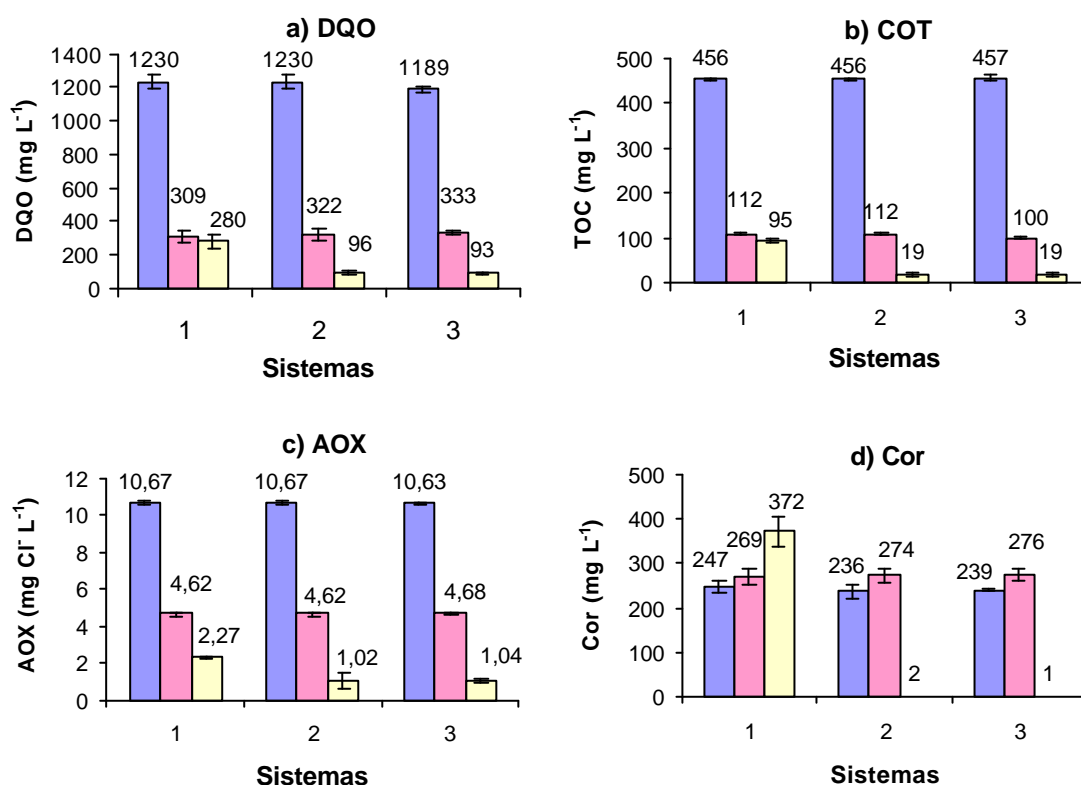


Figura 22 – Remoção de a) DQO, b) COT, c) AOX e d) cor para o tratamento combinado (biológico + químico).

A remoção da  $\text{DBO}_5$  não foi acompanhada neste estudo, uma vez que ela foi reduzida em mais de 90% apenas pelo tratamento biológico convencional.

O tratamento terciário 1 reduziu, em média,  $29 \text{ mg L}^{-1}$  da DQO dos efluentes. Considerando que foram aplicados  $80 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a relação  $\Delta\text{DQO}/\Delta\text{H}_2\text{O}_2$  para esse tratamento foi igual a 0,36, que por sua vez é bem

menor que 2,91, valor dessa relação observada para a mesma dose do reagente de Fenton, aplicada no pré-tratamento dos efluentes. A eficiência do processo de Fenton é dependente do tipo e da quantidade de matéria orgânica presente inicialmente no efluente (NEYENS e BAEYENS, 2003). Já os tratamentos 2 e 3 removeram 226 e 240 mg L<sup>-1</sup> de DQO, tendo a relação  $\Delta\text{DQO}/\Delta\text{H}_2\text{O}_2$  sido igual a 0,45 e 0,24, respectivamente. Assim, pode-se concluir que o tratamento 2 foi o mais eficiente entre os três tratamentos, quanto à redução na DQO. A alta dose do reagente de Fenton aplicada no tratamento de um efluente com reduzida concentração de matéria orgânica pode ter favorecido as reações do radical •OH com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, causando a redução na eficiência da reação de foto-Fenton, o que explicaria a menor redução de DQO observada no tratamento 3, comparativamente ao tratamento 2.

O valor de DQO para os efluentes que receberam os tratamentos 2 e 3 foi de 96 e 93 mg L<sup>-1</sup>, valor este muito aquém daqueles estabelecidos na licença operacional da fábrica.

O processo foto-Fenton, aplicado no pré-tratamento dos efluentes, removeu 11, 16 e 25% do COT presente inicialmente nos efluentes, para os tratamentos utilizando 80, 500 e 1.000 mg L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio. Essas doses de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resultaram na remoção de 15, 83 e 81% do COT inicial dos efluentes quando o processo Fenton foi aplicado como tratamento terciário. Como a carga orgânica dos efluentes foi reduzida pelo tratamento biológico, aconteceu uma extensão na mineralização dos compostos orgânicos quando o processo foto-Fenton foi utilizado como tratamento terciário. Esta observação difere da aplicação do processo foto-Fenton no pré-tratamento dos efluentes, em que a matéria orgânica foi mineralizada em menor extensão.

A aplicação do processo foto-Fenton como tratamento terciário resultou em maiores remoções de AOX, comparativamente às remoções obtidas com o pré-tratamento dos efluentes. Aplicado ao tratamento do efluente bruto, o processo foto-Fenton removeu 0,89, 1,54 e 2,02 mg Cl<sup>-</sup> L<sup>-1</sup>, para tratamentos com 80, 500 e 1.000 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente. Já como tratamento terciário e utilizando as mesmas doses do reagente de Fenton, o processo químico removeu 2,35, 3,6 e 3,64 mg Cl<sup>-</sup> L<sup>-1</sup>. Um entendimento para estes resultados pode ser análogo àquele discutido para a remoção de COT no tratamento terciário, uma vez que a menor concentração de matéria orgânica

nos efluentes tratados pelo processo convencional pode ter possibilitado um aumento na oxidação dos compostos orgânicos, levando à mineralização e, conseqüentemente, à descloração da matéria orgânica.

O tratamento combinado, utilizando a dose mais baixa do reagente de Fenton ( $80 + 0,8 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ) como tratamento terciário, elevou a cor dos efluentes em  $125 \text{ mg L}^{-1}$ , devendo ser ressaltado que  $103 \text{ mg L}^{-1}$  deste total foram provocados apenas pelo tratamento químico. Já no tratamento terciário, utilizando as maiores doses do reagente de Fenton ( $500 + 5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1.000 + 10 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ), houve redução quase que total na cor dos efluentes. É interessante notar que para esses tratamentos também houve elevadas reduções de DQO e COT e, neste caso, pode ser que não tenha ocorrido a formação de complexos de ferro com a matéria orgânica, apresentada anteriormente como explicação para a cor dos efluentes tratados pelo processo foto-Fenton. O fato é que parece existir correlação entre dose de ferro, DQO e COT com a cor dos efluentes. Se o aumento da concentração de ferro no efluente não for acompanhado por uma certa oxidação da matéria orgânica, ocorre o aumento de cor. Por outro lado, ainda que aumente a concentração de ferro, a cor dos efluentes diminui, desde que ocorra oxidação da matéria orgânica presente. A mineralização ou mesmo a oxidação de insaturações cromóforas leva à redução na cor dos efluentes, de modo que a alta dose de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ter resultado no alvejamento do efluente.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1. Conclusões

A avaliação da interferência do residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na análise de DQO mostrou que, em concentrações inferiores a  $40 \text{ mg L}^{-1}$ , esse reagente não causa variações apreciáveis no valor da DQO dos efluentes. Concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  entre  $50$  e  $200 \text{ mg L}^{-1}$  aumentam o valor da DQO dos efluentes, contudo essa interferência pode ser corrigida a partir do método que utiliza equações de correção.

O pH 3,0 foi o ótimo para aplicação do processo foto-Fenton no tratamento de efluentes da indústria de celulose kraft branqueada. Nesse pH, os experimentos realizados com irradiação solar e artificial (lâmpada de luz negra, que emite radiação na região do UVA) mostraram que a proporção de 100:1 entre as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , aplicadas no início da reação de foto-Fenton, resultou nas maiores remoções de DQO. A remoção de DQO pelo processo foto-Fenton aumenta com o incremento nas doses dos reagentes  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . Contudo, o aumento na remoção de DQO não é diretamente proporcional à dose inicial dos reagentes. Tratamentos realizados ao sol, com a aplicação de  $2.000$  e  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , removeram mais de 95% da DQO dos efluentes. Para os tratamentos realizados com irradiação artificial, as maiores reduções (73,5%) de DQO foram notadas quando foram utilizados  $2.000$  e  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , respectivamente. Os tratamentos

realizados ao sol apresentaram maiores reduções de DQO em relação aos tratamentos realizados com radiação artificial.

Experimentos realizados ao sol mostraram que a remoção de  $\text{DBO}_5$ , COT e AOX também aumenta à medida que se incrementam as doses do reagente de Fenton, porém, assim como no caso da DQO, não segue uma relação diretamente proporcional.

Durante o tratamento químico, a matéria orgânica presente nos efluentes foi mais oxidada que mineralizada, resultando em maiores remoções percentuais de DQO em relação ao COT. Por este motivo, o processo foto-Fenton aumentou a relação  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$ , mas diminuiu a relação  $\text{DBO}_5/\text{COT}$ .

A adição fracionada ou contínua dos reagentes  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  aumenta a eficiência do processo foto-Fenton.

Análises por CG/MS dos extratos de efluentes tratados e não-tratados pelo processo foto-Fenton indicaram que este tratamento removeu uma fração apreciável dos compostos de menor massa molecular, como foi o caso do glicerol, enquanto aumentou a fração dos compostos de maior massa molecular.

Os tratamentos combinados, nas configurações químico + biológico ou biológico + químico, aumentaram as remoções globais de DQO, COT e AOX dos efluentes, comparativamente ao tratamento-referência (lodos ativados convencional). As remoções de  $\text{DBO}_5$  foram equiparáveis entre todos os tratamentos, uma vez que o tratamento convencional é eficiente na remoção deste parâmetro.

A cor dos efluentes tratados pelos processos combinados, biológico + químico (com  $80 + 0,8 \text{ mg L}^{-1}$  e  $500 + 5 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ) e químico (com  $80 + 0,8 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ) + biológico, aumentou em relação ao tratamento-referência. Contudo, para os tratamentos biológico + químico (com  $1.000 + 10 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ) e químico (com  $500 + 5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1.000 + 10 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ) + biológico houve redução na cor dos efluentes, ocorrendo, neste último caso, uma redução próxima a 100%.

Apesar de apresentar maiores reduções globais, a remoção biológica de DQO e COT nos tratamentos combinados foi menor que no tratamento convencional. O tratamento químico, por não ser seletivo, removeu uma fração da matéria orgânica biodegradável presente inicialmente nos efluentes.

Contudo, a menor carga orgânica inicial dos efluentes pré-tratados pelo processo químico levou à redução na concentração da biomassa no reator biológico, o que pode ser traduzido em economia nos gastos com adequação de disposição final do lodo.

## **5.2. Sugestões**

Testar a combinação tratamento biológico + tratamento químico + tratamento biológico (em caráter de polimento dos efluentes) para o tratamento de efluentes.

Desenvolver um projeto de um reator para o processo foto-Fenton, levando-se em conta parâmetros operacionais como área, tempo de retenção hidráulica, espessura de lâmina de efluente.

Avaliar a eficiência do sistema através de outros parâmetros, como TOC e AOX, compensando a limitação de avaliar apenas a eficiência em termos de remoção de DQO.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL MOMANI, F.; GONZALEZ, O.; ESPULGAS, S. Combining photo-Fenton process with biological sequencing batch reactor for 2,4-dichlorophenol degradation. *Water Science & Technology*, v. 49, n. 4, p. 293-298, 2004.

ARCAND, L. R.; ARCHIBALD, F.; BRIERE, F. Comparison and combination of ozone and fungal treatments of a kraft bleaching effluent. *Tappi Journal*, p. 211-218, 1991.

ARCAND, L. R.; METHOT, M.; ARCHIBALD, F. Combining pilot-scale ozone and activated sludge treatments on newsprint mill effluents. *Tappi Journal*, v. 79, p. 133-143, 1996.

ARCHIBALD, F.; ARCAND, L. R. Photodegradation of high molecular weight Kraft bleaching effluent organochlorine and color. *Water Research*, v. 29, p. 661-669, 1995.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods on COD and Color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, v. 55, p. 35-43, 2004.

BENKELBER, H. J.; WARNECK, P. Photodecomposition of Iron (III) Hydroxide and sulfate complexes in aqueous solution: wavelength dependence of OH and  $\text{SO}_4^-$  quantum yields. *J. Physical Chemistry*, v. 99, p. 5214-5221, 1995.

BIGDA, R. J. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Prog.*, v. 91, p. 62-66, 1995.

BOYDEN, B. H.; LI, X. Z.; SCHULZ, T. J.; HIJAZIN, O.; PEIRIS, P.; BAVOR, J. Treatment of bleachery effluents from kraft mills pulping mature eucalypts. *Water Science & Technology*, v. 29, p. 247-258, 1994.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Estabelecer a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. CONAMA, *Resoluções CONAMA – 2005*. Brasília, DF, 2005.

BRYANT, C. W. The removal of chlorinated organics from conventional pulp and paper wastewater treatment systems. *Water Science & Technology*, v. 26, n. 1-2, p. 99-109, 1992.

CARBERRY, J. B.; BENZING, T. M. Peroxide pre-oxidation of recalcitrant toxic waste to enhance biodegradation. *Water Science and Technology*, v. 23, p. 367-376, 1991.

CASERO, I.; SICILIA, D.; RUBIO, S.; BENDITO, D. P. Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent. *Water Research*, v. 8, p. 1985-1995, 1996.

ÇEÇEN, F.; URBAN, W.; HABERL, R. Biological and advanced treatment of sulfate pulp bleaching effluents. *Water Science and Technology*, v. 26, p. 435-444, 1992.

D'ALMEIDA, M. L. O. *Celulose e papel – Tecnologia de fabricação de pasta celulósica*. 2. ed., São Paulo: IPT, 1988. 1v., 559 p.

DALVI, L. C. *Efeito do residual de peróxido de hidrogênio e do íon clorito em um sistema de lodos ativados de indústrias de celulose "kraft" branqueada*. 2002. 62 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.

DENCE, C.; REEVE, D. Introduction to the principles and practice of pulp bleaching. In: DENCE, C.; REEVE, D. (Ed.) *Pulp bleaching – principles and practice*. Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 1-24.

EDF - ENVIRONMENTAL DEFENSE FUND. Paper task force. White paper nº 5 – Environmental comparison of bleached kraft pulp manufacturing technologies, Washington, 1995.

ENGWALL, M. A.; PIGNATELLO, J. J.; GRASSO, D. Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction. *Water Research*, v. 33, n. 5, p. 1151-1158, 1999.

FAUST, B. C.; HOIGNE, J. Photolysis of Fe (III) – Hydroxi complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmos Environ*, p. 79-89, 1990.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N.; ZAMORA, P. P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J.; BAUER, R.; ALBA, A. R. F. Photo-Fenton Treatment of Water Containing Natural Phenolic Pollutants. *Chemosphere*, v. 50, p. 71-78, 2003.

GHALY, M. Y.; HARTEL, G.; MAYER, R.; ROLAND, H. Photochemical Oxidation of *p*-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management*, v. 21, p. 41-47, 2001.

GRAVES, J. W.; JOYCE, T. W. A critical review of the ability of biological treatment systems to remove chlorinated organics discharged by the paper industry. *Water*, v. 20, n. 2, p. 155-160, 1994.

GREEN, R. P.; HOUGH, G. *Chemical recovery in alkaline pulping process*. 3. ed., Atlanta: Tappi Press, 1992.

HALL, E. R.; RANDLE, W. G. AOX removal from bleached kraft mill wastewater: a comparison of three biological treatment processes. *Water Science & Technology*, v. 26, n. 1-2, p. 3387-3396, 1992.

HEIMBURGER, S. A. Kraft mill bleach plant effluents: recent developments aimed at decreasing their environmental impact, Part 2. *Tappi*, v. 71, n. 11, p. 69-78, 1998.

HEINZLE, E.; GEIGER, F.; FAHMY, KUT, O. M. Integrated ozonation-biotreatment of pulp bleaching effluents containing chlorinated phenolic compounds. *Biotechnol. Prog.*, v. 8, p. 67-67, 1992.

HELBLE, A.; SCHLAYER, W.; LIECHTI, P. A.; JENNY, R.; MOEBIUS, C. Advanced effluent treatment in the pulp and paper industry with a combined process of ozonation and fixed bed biofilm reactors. *Water Science & Technology*, v. 40, p. 343-350, 1999.

KANG, Y. W.; CHO, M. J.; HWANG, K. Y. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical demand oxygen test. *Wat. Res.*, v. 33, n. 5, p. 1247-1251, 1999.

KATSUMATA, H.; KAWABE, X.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Degradation of bisphenol A in water by the photo-fenton reaction. *J. Photochemistry and Photobiology A*, v. 162, p. 297-305, 2004.

KAVITHA, V.; PALNIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, v. 55, p. 1235-1243, 2004.

KRINGSTAD, K.P.; LINDSTROM, K. Spent liquors from pulp bleaching. *Environ. Sci. Technol.*, v.18, p. 236A-248A, 1984.

LEGRINI, O.; OLIVEIROS, E.; BRAUN, M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, v. 93, p. 671-698, 1993.

LEUENBERGER, C.; GIGER, W.; CONEU, R.; GRAUDON, J.W.; MOLNARKUBICA, E. Persistent chemicals in pulp mill effluents. *Water Res.*, v. 19, p. 885-894, 1985.

LIPEZYNSKA-KOCHANY, E.; SPRAH, G.; HARMS, S. Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction. *Chemosphere*, v. 30, p. 9-20, 1995.

MACIEL, R.; SANT'ANA JR., G. L.; DEZOTTI, M. Phenol removal from high salinity effluents using Fentons's reagent and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, v. 57, p. 711-719, 2004.

MESQUITA, A. N. *Uso das técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns compostos orgânicos recalcitrantes*. 2004. 158 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2004.

METCALF & EDDY. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. Metcalf & Eddy, Inc., 4<sup>th</sup> ed., 2003.

MINAS GERAIS. Comissão de Política Ambiental – COPAM. Deliberação Normativa nº 10, de 16 de dezembro de 1986. *Estabelece as normas e padrões para a qualidade das águas, lançamento de efluentes nas coleções de águas, e dá outras providências*. COPAM, Publicado no Diário do Executivo de Minas Gerais em 10/01/1987.

MORAES, J. E. F.; SILVA, D. N.; QUINA, F. H.; FILHO, O. C.; NASCIMENTO, C. A. O. Utilization of solar energy in the photodegradation of gasoline in water and of oil-field-produced water. *Environ. Sci. Technol.*, v. 38, p.3746-3751, 2004.

NAKAMATA, K.; OHI, H. Examination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzo furans in process water of kraft pulp bleaching mill using chlorine dioxide from the aspect of environmental water quality. *J. Wood Sci.*, v. 49, p. 525-530, 2003.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, B98, p. 33-50, 2003.

NOGUEIRA, R. P. F.; MODÉ, D. F. Fotodegradação de fenol e clorofenóis por processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato. *Eclética Química*, v. 27, p. 169-185, 2002.

NOLASCO, M. A. Tratamento biológico de efluentes da indústria de celulose e papel por aeração estendida modificada. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL DA ABTCP, 1997, 30., São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABTCP, 1997, p. 465-474.

ORSA, F.; HOLMBOM, B. A. Convenient method for the determination of wood extractives in papermaking process water and effluents. *Journal Pulp Paper Science*, v. 20, n. 12, p. 361, 1994.

OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; LAHITTE, C.; TREVIN, S. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent/Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol. *J. Electroanalytical Chemistry*, v. 507, p. 96-102, 2001.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; HORTAL, J. A. G.; DOMENECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 36, p. 63-74, 2002.

PESSÔA, C. A.; JORDÃO, E. P. *Tratamento de esgotos domésticos*. Rio de Janeiro: ABES, 1982, vol. 1.

RIO GRANDE DO SUL. Conselho estadual do Meio Ambiente – CONSEMA. Resolução nº 05, de 19 de agosto de 1989. Dispõe sobre os critérios para o exercício da competência do licenciamento ambiental municipal, no âmbito do Estado do Rio Grande do Sul. *Ministério Público do Rio Grande do Sul*: Disponível em: <[www.mp.rs.gov.br/ambiente/legislacao/id398.htm](http://www.mp.rs.gov.br/ambiente/legislacao/id398.htm)>.

RODRIGUES, A. N. M. *Estudo de um processo combinado para o tratamento das águas residuárias da indústria de papel e celulose*. 2000. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2000.

RODRIGUEZ, J.; FUENTES, S.; FREER, J.; MANSILLA, H. D.; FERAZ, A.; BAEZA, J. Response to ozonation of different cellulose pulp bleaching effluents. *Environmental Technology*, v. 19, p. 75-81, 1998.

RODRIGUEZ, M.; SARRIA, V.; ESPLUGAS, S.; PULGARIN, C. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 151, p. 129-135, 2002.

ROJAS, A. R. *Tratamiento de aguas residuales – Teoría y principios de diseño*. Editorial Escuela Colombiana de Ingeniería, Bogotá, Colômbia, 2000. 1232 p.

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

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD – *Scantest Standard*. Distribution: Secretariat, Scandinavian pulp, paper and board test committee, Stockholm, Sweden. August, 1994.

SCHOROEDER, E. D. *Water and wastewater treatment*. Califórnia: McGrawhill, 1977. 370 p.

SILVA, C. M. *Princípios básicos de tratamento de efluentes líquidos*. Viçosa-MG: [s.n.], 1999. 25 p. Apostila de aula referente à disciplina controle ambiental na indústria de celulose e papel.

SOUZA L. C. *Tratabilidade de efluentes provenientes de duas seqüências ECF de branqueamento de celulose kraft de eucalipto*. 2001. 74 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

SPENGLER, D. B.; BICKNELL, B.; ANDERSON, D. L. F.; SMITH, M.; BODIEN, D. G. A comparison of chlorinated phenolic compound concentrations and loadings in bleach-plant and treatment-system samples at eight mills. *Tappi Journal*, v. 77, p. 155-166, 1994.

SPRINGER, A. M. *Industrial environmental control – Pulp and paper industry*. 2. ed. Atlanta: Tappi Press, 1993.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. *Processos oxidativos avançados conceitos teóricos*. Caderno Temático, v.3, Unicamp, 2004.

TITUS, M. P.; MOLINA, V. G.; BANOS, M. A.; GIMENEZ, J.; SANTIAGO, E. Degradation of chlorophenols by means of advanced Oxidation Processes: a General Review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, p. 219-256, 2004.

TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H. D.; PERAL, J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*, v. 53, p. 1211-1220, 2003.

TUHKANEN, T.; NAUKKARINEN, M.; BLACKBURN, S.; TANSKANEN, H. Ozonation of pulp mill effluent prior to activated sludge treatment. *Environmental Technology*, v. 18, p. 1045-1051, 1997.

US EPA (United States Environmental Protection Agency). *Supplemental technical development document for effluent limitations guidelines and standards for the pulp, paper, and paperboard category*. EPA-821-R-97, Washington: Office of Water 1997b.

VAZOLLER, R. F. *Microbiologia de lodos ativados*. Série: Manuais CETESB, 1989. 22 p.

VOGEL, A. *Química analítica quantitativa*. 6. ed, p. 238-242, 2002.

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 2. ed., Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. v. 1, 243 p.

VON SPERLING, M. *Lodos ativados*. 1. ed., Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1997. v. 4. 416 p.

VON SPERLING, M. *Princípios básicos de tratamento de esgotos*. 1. ed., Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. v. 2, 211 p.

WHO, Global water supply and sanitation assessment 2000 report, WHO/UNICEF joint monitoring program for water supply and sanitation, world health organization and united nations children fund.

[www.aracruz.com.br/web/pt/negocios/neg\\_matprima\\_producao.htm](http://www.aracruz.com.br/web/pt/negocios/neg_matprima_producao.htm)

YU, Y. H.; HU, S. T. Preoxidation of chlorophenolic wastewaters for their subsequent biological treatment. *Water Science and Technology*, v. 29, p. 313-320, 1994.

ZEPP, R. G.; FAUST, B. C.; HOIGNÉ, J. Hydroxyl radicals formation in aqueous reactions (pH3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. *Environmental Science and Technology*, v. 26, p. 313-319, 1992.

## **APÊNDICE**

# APÊNDICE

## CROMATOGRAMAS

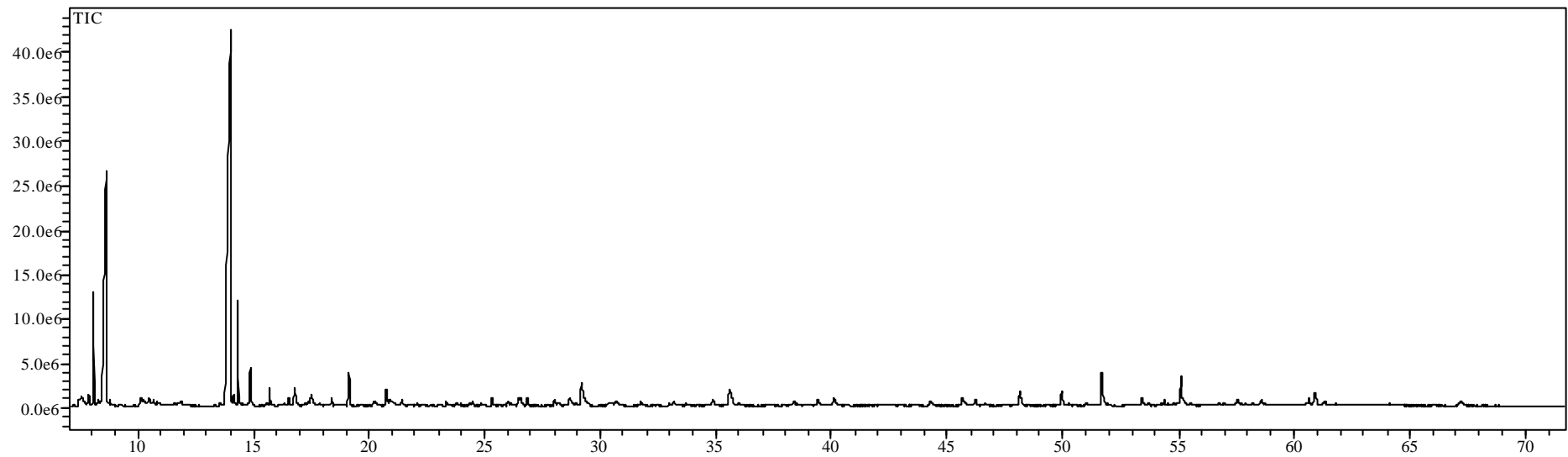


Figura 1A – Efluente bruto – sem tratamento químico.

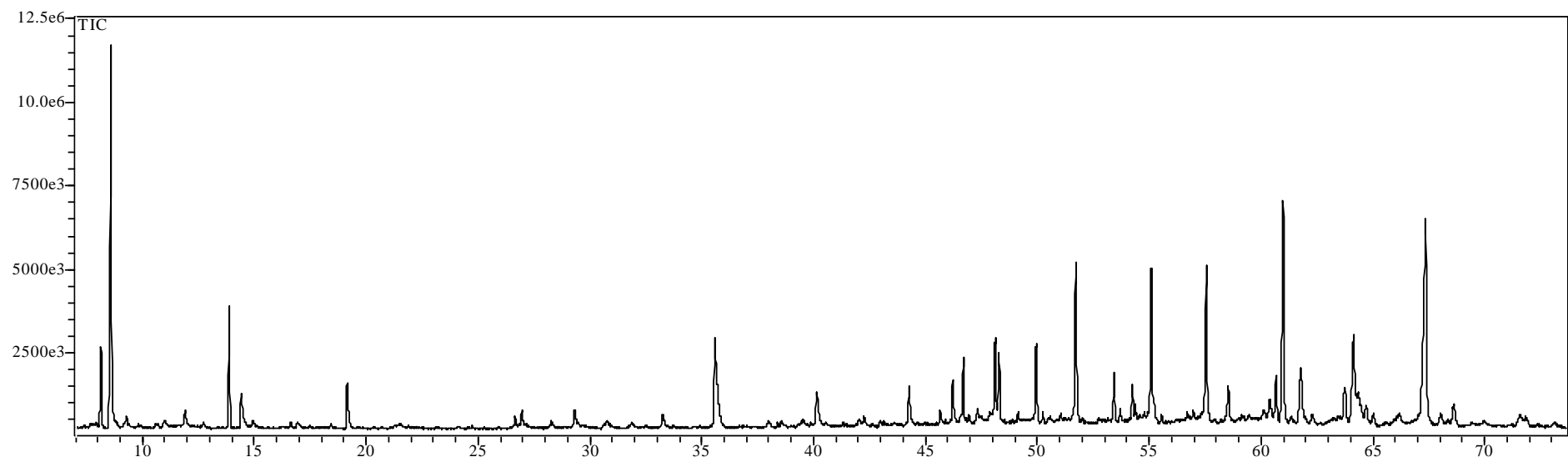


Figura 2A – Efluente tratado pelo processo foto-Fenton, empregando-se 80 e 0,7 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> respectivamente.

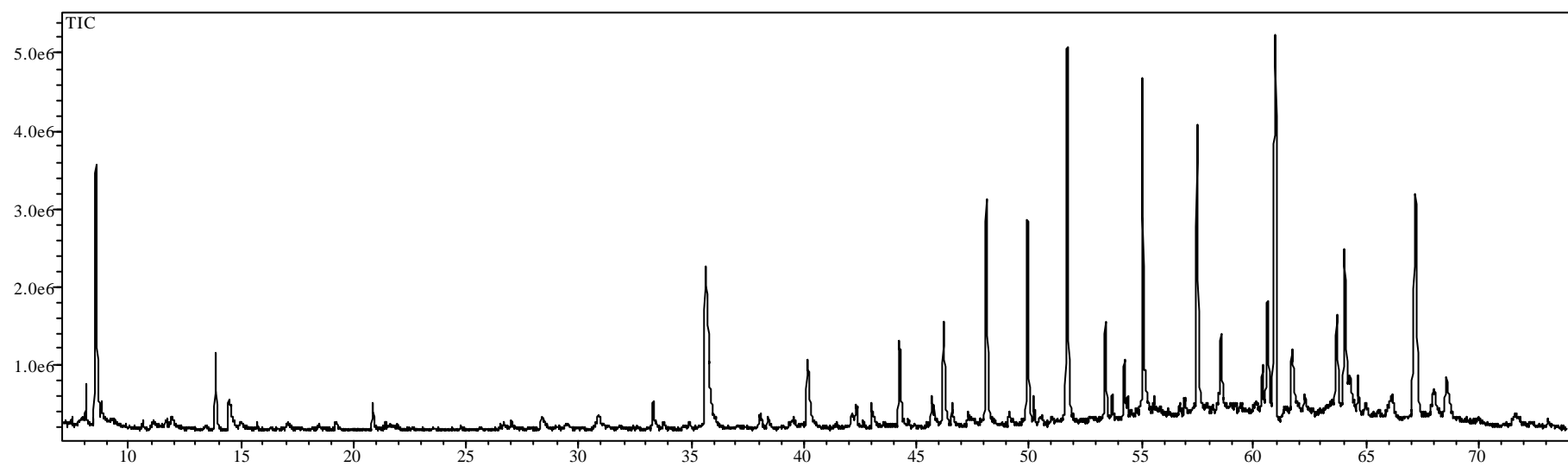


Figura 3A – Efluente tratado pelo processo foto-Fenton, empregando-se 500 e 5,0 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> respectivamente.