

TERESA CRISTINA FONSECA DA SILVA

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA TRATAMENTO
DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT
BRANQUEADA**

**Dissertação 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
2007**

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

T

S586p
2007

Silva, Teresa Cristina Fonseca da, 1981-
Processos oxidativos avançados para tratamento de
efluentes de indústria de celulose kraft branqueada
/ Teresa Cristina Fonseca da Silva. – Viçosa : UFV, 2007.
x, 92f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

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

Referências bibliográficas: f. 87-92.

1. Águas residuais - Purificação - Oxidação.
 2. Indústria de celulose - Eliminação de resíduos.
 3. Agentes oxidantes. 4. Peróxido de hidrogênio - Oxidação. 5. Dióxido de titânio - Oxidação.
- I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 628.35

TERESA CRISTINA FONSECA DA SILVA

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA TRATAMENTO
DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT
BRANQUEADA**

**Dissertação 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: 16 de fevereiro de 2007.

**Prof. César Reis
(Co-Orientador)**

**Prof. Cláudio Mudado Silva
(Co-Orientador)**

Prof^a Ann Honor Mounter

Prof^a Elita Duarte Costa

**Prof. Carlos Roberto Bellato
(Orientador)**

A Deus, pela vida e pelas bênçãos,
Aos meus pais, pelo constante amor e incentivo.
Aos meus irmãos, pela amizade e confiança.
Ao meu marido, pelo companheirismo, apoio e amor incondicional.

AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa, ao Departamento de Química, ao Laboratório de Química Ambiental e ao Laboratório de Celulose e Papel pela oportunidade.

À CAPES, pela concessão da bolsa.

À CENIBRA, pelo fornecimento das amostras, especialmente à Luciana Cerqueira Souza e Leandro Coelho Dalvi, pelo auxílio durante a realização do trabalho.

Aos professores Valdir Peres e Antônio Taranto Goulart, pelo incentivo, amizade e confiança dedicados à mim.

Ao professor Cláudio Mudado Silva, pelo aconselhamento, sugestões e incentivo na realização desta dissertação.

Ao professor César Reis, pela amizade, sugestões, apoio e confiança no desenvolvimento da pesquisa.

Ao professor Carlos Roberto Bellato, pela orientação.

Aos membros da banca examinadora, pela atenção, sugestões e críticas.

Aos colegas do Laboratório de Celulose e Papel que contribuíram para a elaboração deste trabalho, especialmente à Valéria, Ana Paula, Arcanjo e Fred.

À Vivianne, Gisele, Luciana, Valéria, Marina, Cristiane, José e Eduardo pelo carinho, companheirismo e apoio.

À Leandra, Lidiane, Marcelo, Juracir e Viviane pela amizade e apoio.

À Marisa, pelo incentivo e atenção.

BIOGRAFIA

TERESA CRISTINA FONSECA DA SILVA, filha de Antônio Higino da Silva e Olívia Maria Fonseca da Silva, nasceu no dia 21 de dezembro de 1981, em Juiz de Fora – MG.

Em fevereiro de 2000, iniciou o curso de Química no Centro Universitário de Patos de Minas, filiado a Universidade do Estado de Minas Gerais, diplomando-se, em dezembro de 2003, Licenciada em Química.

De fevereiro de 2002 a julho de 2003, desenvolveu trabalhos como estudante de iniciação científica, tendo como orientadores o professor Antônio Taranto Goulart e professor Valdir Peres.

De julho de 2003 a julho de 2004, atuou na área acadêmica como professora de Química em escolas de ensino médio.

Em março de 2005, iniciou o Programa de Mestrado em Agroquímica, na Universidade Federal de Viçosa, defendendo sua dissertação em fevereiro de 2007.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
1 - Introdução	1
2 - Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 - A indústria de celulose Kraft branqueada de eucalipto.....	4
2.1.1 – Tratamento de efluentes em indústria de celulose kraft branqueada.....	8
2.1.2 – Considerações da legislação brasileira para lançamento de efluentes em corpos d'água.....	10
2.2 – Tecnologias para tratamentos de efluentes industriais.....	10
2.3 – Processos Oxidativos Avançados (POA's).....	11
2.3.1 – Principais sistemas de POA's.....	14
2.3.1.1 – Fotólise direta com radiação.....	14
2.3.1.2 – H ₂ O ₂ e H ₂ O ₂ /UV.....	15
2.3.1.3 – Fenton e Foto-Fenton.....	16
2.3.1.4 – Fotocatálise heterogênea (TiO ₂ /UV).....	21
2.3.1.5 – TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂	24
3 – Materiais e Métodos.....	26
3.1 – Coleta e preservação dos efluentes.....	26
3.2 – Caracterização físico química dos efluentes.....	28
3.3 – Unidade experimental.....	28
3.4 – Construção e funcionamento do fotoreator.....	29
3.5 – Metodologia de superfície de resposta.....	30
3.6 – Tratamentos através de Processos Oxidativos Avançados.....	30
3.6.1 – Tratamento foto-Fenton.....	32
3.6.2 – Tratamento H ₂ O ₂ /UV.....	33
3.6.3 – Tratamento TiO ₂ /UV.....	34
3.6.4 – Tratamento H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV.....	34

3.7 – Equipamentos.....	35
3.8 – Reagentes e Brancos.....	36
4 – Resultados e discussão.....	37
4.1 – Caracterização físico química dos efluentes.....	37
4.2 – Processo Foto-Fenton.....	39
4.2.1 – Estudo do pH.....	39
4.2.2 – Estudo do decaimento de H ₂ O ₂	40
4.2.3 – Estudo das concentrações entre H ₂ O ₂ e Fe ²⁺ por planejamento “Central Composite”.....	43
4.3 – Processo H ₂ O ₂ /UV.....	56
4.3.1 – Estudo do pH.....	56
4.3.2 – Estudo do decaimento de H ₂ O ₂	57
4.3.3 – Estudo das concentrações de H ₂ O ₂	59
4.4 – Processo TiO ₂ /UV (Fotocatálise heterogênea).....	64
4.4.1 – Estudo do pH.....	64
4.4.2 – Estudo das concentrações de TiO ₂	65
4.5 – Processo H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV.....	69
4.5.1 – Estudo do pH.....	69
4.5.2 – Estudo do decaimento de H ₂ O ₂	69
4.5.3 – Estudo das concentrações e proporções de H ₂ O ₂ e TiO ₂ por planejamento “Central Composite”.....	71
4.6 – Análise comparativa dos Processos Oxidativos Avançados como tratamento terciário.....	83
5. Conclusões.....	85
6. Referências Bibliográficas.....	87

RESUMO

SILVA, Teresa Cristina Fonseca da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2007. **Processos oxidativos avançados para tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada.** Orientador: Carlos Roberto Bellato. Co-orientadores: César Reis e Cláudio Mudado Silva.

Neste trabalho, foram otimizados e comparados os processos foto-Fenton, H_2O_2/UV , TiO_2/UV e $H_2O_2/TiO_2/UV$ com objetivo de obter remoções na matéria orgânica de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada. Esses processos foram aplicados antes e após o tratamento biológico dos efluentes. Inicialmente, foram estudadas as melhores condições de pH para se aplicar os processos. Para os experimentos que combinavam o uso de reagentes, como o processo foto-Fenton e $H_2O_2/TiO_2/UV$, foi construída uma superfície de resposta buscando obter as melhores proporções entre as concentrações dos reagentes dentro e fora da região experimental. A eficiência dos processos realizados foi monitorada pelas análises de DQO, cor e COT. Para o efluente coletado antes do tratamento biológico, análises de DBO_5 foram efetuadas no(s) ponto(s) experimentais de melhor eficiência atingidos pelos Processos Oxidativos Avançados (POA's), com objetivo de verificar possível tratabilidade biológica (relação DBO_5/DQO) nesses efluentes. Os tratamentos realizados mostraram que o pH ótimo para o tratamento dos efluentes foi 3,0 para os processos foto-Fenton, H_2O_2/UV e $H_2O_2/TiO_2/UV$ e 8,0 para o tratamento TiO_2/UV . Apesar disso, o pH de trabalho escolhido foi 8,0 para todos os tratamentos, com exceção do tratamento foto-Fenton, cujo pH de trabalho foi 3,0. Dentre os processos estudados, aquele que apresentou o experimento com maior remoção de DQO e COT foi o tratamento foto-Fenton, cujas concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} foi de 700: 3,8 ($mg L^{-1}$). O processo H_2O_2/UV apresentou altas porcentagens de remoção de DQO, cor e COT para os experimentos que utilizaram concentrações de H_2O_2 a 500 $mg L^{-1}$. A fotocatalise heterogênea

(TiO₂/UV) foi o tratamento que provocou a menor redução da matéria orgânica, mesmo quando elevadas concentrações de TiO₂ (1000 mg L⁻¹) foram usadas. O tratamento que combina a fotocatalise heterogênea com peróxido de hidrogênio (H₂O₂/TiO₂/UV) pode ser considerado vantajoso em relação ao processo H₂O₂/UV quando pequenas quantidades de H₂O₂ são utilizadas. Quanto à tratabilidade biológica, não foi verificado aumento na mesma após a realização dos processos oxidativos avançados. Além disso, para o efluente coletado antes do tratamento biológico, os tratamentos executados foram menos eficientes que para o efluente coletado após o tratamento biológico. Como tratamento terciário, os processos oxidativos avançados que utilizavam elevadas concentrações de H₂O₂ atingiram remoções de DQO na faixa de 60 – 70% , remoção de 100% da cor e, para COT, os valores de remoção atingiram a faixa de 70 a 90%.

ABSTRACT

SILVA, Teresa Cristina Fonseca Silva da, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February of 2007. **Advanced oxidative process for treating the effluents from the bleached kraft cellulose industry.** Adviser: Carlos Roberto Bellato. Co-Advisers: César Reis and Cláudio Mudado Silva.

In this work, the processes photo-Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ were compared and optimized in order to obtain organic matter removals from the effluents of the bleached kraft cellulose industry. Those processes were applied before and after the biological treatment of the effluents. Initially, the best pH conditions for application of the processes were studied. For the experiments combining the use of the reagents, such as the photo-Fenton and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ processes, a response surface was constructed in order to obtain the best proportions among the concentrations of the reagents inside and outside experimental space. The efficiency of those processes were monitored by the analyses of DQO, color and COT. For the effluent collected before the biological treatment, DBO_5 analyses were performed in the most efficient experimental point (s) reached by the Advanced Oxidative Processes (POA's) for verifying the possible biological treatability (relationship DBO_5/DQO) in those effluents. The treatments showed that the optimum pH for treatment of the effluents was 3.0 for the processes photo-Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ and 8.0 for the treatment TiO_2/UV . However, the pH 8.0 was chosen for all treatments, except for the photo-Fenton treatment, from which the pH was 3.0. Among the processes under study, the one from which the experiment showed higher removal of DQO and COT was the photo-Fenton treatment, from which the concentrations of H_2O_2 and Fe^{2+} were 700: 3.8 (mg L^{-1}). The process $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ showed high percent removal of DQO, color and COT for those experiments using H_2O_2 concentrations at 500 mg L^{-1} . The heterogeneous photocatalysis

(TiO₂/UV) was the treatment causing the lowest reduction of the organic matter, even when high concentrations of TiO₂ (1000 mg L⁻¹) were used. The treatment that combines the heterogeneous photocatalysis with hydrogen peroxide (H₂O₂/TiO₂/UV) can be considered as advantageous in relation to H₂O₂/UV process, when low H₂O₂ amounts are used. No increase was found for biological treatability, after the accomplishment of the advanced oxidative processes. In addition, the treatments were less efficient for the effluent collected before the biological treatment than for the effluent collected after this treatment. As tertiary treatment, the advanced oxidative processes using high H₂O₂ concentrations reached DQO removals at the range from 60 to 70% removal, 100% removal of the color, whereas the removal values reached the range from 70 to 90% for COT.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental, particularmente a das águas, é uma das maiores preocupações da sociedade contemporânea. A concentração da população em áreas urbanas e o desenvolvimento das indústrias provocaram um aumento da poluição das águas devido à geração de efluentes domésticos e industriais. Além disso, uma variada gama de atividades industriais, em seus processos de produção, utiliza grandes volumes de água fresca e nem sempre possuem tratamentos adequados para tratar os efluentes gerados antes de lançá-los ao corpo receptor.

As indústrias de celulose e papel representam um setor de extrema importância econômica para o Brasil, mas também causam grande preocupação ambiental. Por utilizarem grandes volumes de água, geram grandes quantidades de efluentes que podem conter substâncias nocivas à saúde de animais e do homem e que, ao final, acabam sendo lançados nos corpos d'água.

A água tratada requerida para atividade na indústria de celulose e papel é utilizada em várias etapas: lavagem, diluição e transporte da polpa de celulose, resfriamento de equipamentos e outros. Após a sua utilização, a água residuária torna-se uma importante fonte de poluição, possuindo, sobretudo, uma quantidade significativa de matéria orgânica oriunda da própria madeira, usada como matéria prima para a produção da celulose.

É durante o branqueamento da polpa em uma indústria de celulose kraft branqueada que são produzidos os efluentes com os maiores potenciais poluidores. Além de demandar os maiores volumes de água fresca, é nessa etapa que são aplicados agentes químicos que extraem a lignina remanescente na polpa. É também durante a etapa de branqueamento que são formados compostos organoclorados devido ao uso de agentes de branqueamento a base de cloro. Tanto os compostos organoclorados quanto os fragmentos da lignina extraída da polpa, são

responsáveis pela alta carga orgânica e recalcitrância dos efluentes das indústrias de celulose e papel.

Os processos de tratamento dos efluentes da indústria de celulose kraft branqueada são usualmente compostos pelo tratamento primário seguido do secundário. O tratamento primário tem como objetivo remover sólidos em suspensão. No tratamento secundário (ou biológico) ocorre a oxidação da matéria orgânica através da ação de microrganismos (sendo o principal objetivo desse tratamento a redução da matéria orgânica dissolvida e coloidal). Já o tratamento terciário, pode ser empregado com a finalidade de se conseguir remoções adicionais de poluentes em águas residuárias, antes da sua descarga no corpo receptor, podendo essa etapa ser chamada de “polimento”. Porém esse tipo de tratamento é raramente adotado no mundo atualmente na indústria de celulose.

A necessidade de minimizar a carga orgânica dos efluentes industriais tem sido cada vez mais exigida por normas e legislações ambientais. Pressionados por essa tendência, indústrias de celulose e papel buscam adequar-se às exigências legais destinadas a proteger o meio ambiente por meio de ações que reduzam o impacto ambiental.

Dentre as várias alternativas para tratamento de efluentes, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) vêm merecendo destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos, como os fenólicos clorados, podendo oxidá-los parcialmente ou convertê-los completamente em CO_2 (TITUS et al, 2004). Os POA's são baseados na geração do radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$), espécie altamente reativa e com alto poder oxidante, capaz de promover a degradação de uma grande variedade de compostos poluentes (FREIRE et al., 2000).

Vários processos de produção do radical hidroxil têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise e o reagente Fenton ou a combinação de alguns desses processos visando buscar alternativas para o tratamento de rejeitos industriais.

Dentre os tratamentos realizados, os sistemas TiO_2/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ são classificados como sistemas heterogêneos devido à presença do catalisador semi-condutor (TiO_2). Nesse processo, ocorre a fotoativação do dióxido de titânio de forma que na sua superfície pode haver

absorção de algumas espécies, dentre elas o radical hidroxil. Outra maneira de formação dos radicais hidroxil é através do uso do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), muito utilizado na etapa de branqueamento do papel. O processo que combina o peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta gera grande quantidade de radicais hidroxil, que são altamente oxidantes. A reação de Fenton é aquela em que se forma radicais hidroxil pela decomposição do H_2O_2 catalisada por Fe^{2+} em meio ácido. A aplicação de radiação ultravioleta aumenta a eficiência de degradação, uma vez que acelera a produção de radicais hidroxil.

Este trabalho teve como objetivo principal comparar a eficiência dos tratamentos oxidativos combinados ou não: Foto-Fenton, TiO_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, que visam minimizar a matéria orgânica dos efluentes de indústria de celulose e papel e melhorar a qualidade do ambiente receptor desses efluentes. Dois tipos de efluentes foram utilizados, ambos submetidos aos quatro tipos de tratamentos citados. As amostras foram coletadas dos efluentes produzidos pela unidade industrial da Celulose Nipo-Brasileira S.A. (CENIBRA), localizada em Belo Oriente - MG. O primeiro foi coletado antes do tratamento biológico (efluente Alta Carga 2) e o segundo, após o tratamento biológico (efluente Final).

Os objetivos específicos deste trabalho foram: otimizar as dosagens dos reagentes empregados no processo químico (foto-Fenton); avaliar a eficiência dos quatro tipos de tratamentos com emprego de fonte de radiação artificial e, verificar os efeitos dos processos oxidativos isolados e combinados na remoção da matéria orgânica através das análises de demanda química de oxigênio (DQO), cor e carbono orgânico total (COT).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A indústria de celulose kraft branqueada de eucalipto

O setor produtivo brasileiro de papel e celulose contribui de forma relevante para o desenvolvimento do Brasil, sendo caracterizado pelo alto grau de investimento. O desempenho do setor de celulose em 2006, no Brasil, ultrapassou o Japão no ranking mundial de produtores, subindo para a sexta colocação mundial, segundo a Bracelpa (BIANCONI, 2006).

A madeira é um copolímero constituído de celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e substâncias minerais em pequena quantidade entre seus tecidos. A celulose corresponde de 30 a 40% em peso seco, as hemiceluloses atingem cerca de 20 a 30%, sendo esta composição dependente do tipo de madeira, da espécie e da idade das mesmas.

A celulose é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero, carboidratado, classificado como polissacarídeo, cuja fórmula molecular é $(C_6H_{10}O_5)_n$. A celulose pode ser encontrada em toda planta na combinação de lignina com qualquer hemicelulose. A estrutura da celulose se forma pela união de moléculas de β -glucose através de ligações β -1,4-glucosídico, o que a faz ser insolúvel em água.

A indústria de celulose kraft tem como principal objetivo a separação da celulose e da hemicelulose dos demais constituintes da madeira (lignina, extrativos, entre outros). A Figura 1 mostra esquematicamente as etapas do processo para produção de celulose kraft.

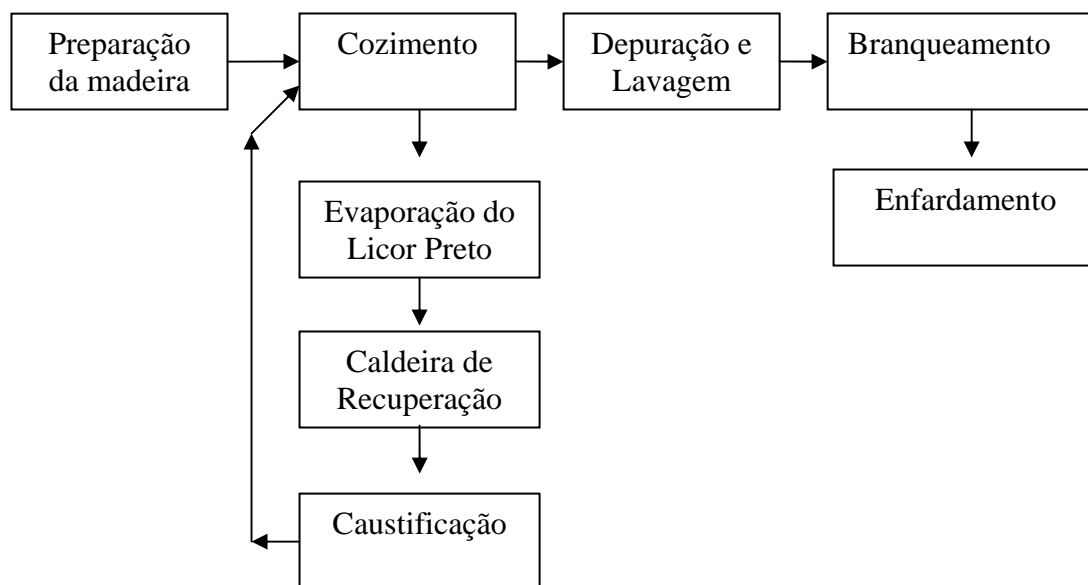


Figura 1 – Esquema do processo kraft de produção de celulose

A preparação da madeira ocorre no pátio de madeira. As toras são descascadas e picadas. O descascamento é feito por atrito entre as toras e os picadores têm a função de transformar as toras em partes menores (cavacos) para posterior tratamento químico.

Após a etapa de preparação da madeira, os cavacos são selecionados por peneiramento e encaminhados até os digestores (reatores que funcionam sob altas pressões e temperaturas), onde é feita a dissolução dos cavacos por meio de um cozimento com o chamado licor branco, que consiste na mistura de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S). Os digestores, então alimentados por cavacos de madeira e licor branco, produzem continuamente uma pasta de celulose. Essa pasta representa aproximadamente 50% de toda a madeira que entrou nos digestores. Além disso, produzem o licor preto a partir da madeira dissolvida que não se transformou em celulose e o máximo possível de licor branco usado para o cozimento. O processo de cozimento é concluído quando a polpa apresenta pequenas porcentagens (aproximadamente 3%) de lignina, uma vez que uma deslignificação mais drástica pode danificar a fibra e prejudicar a qualidade da polpa.

As principais fontes de poluição hídrica nesta 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. Estes condensados contaminados 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).

A etapa de lavagem da celulose tem por finalidade retirar os resíduos de licor preto, recuperando o máximo possível da soda usada no cozimento e a parcela de madeira que se transformou em líquido. Tal procedimento é necessário uma vez que, após o cozimento, a pasta celulósica apresenta coloração escura com pequenos pedaços de madeira não cozidos. Além disso, como a pasta pode estar impregnada com licor preto, a lavagem facilita o processo de branqueamento, reduzindo o consumo de alvejantes e, conseqüentemente tornando o efluente mais limpo. Por outro lado, o licor preto é uma importante fonte de energia.

O licor preto é concentrado por meio de evaporação e, então, queimado em caldeira de recuperação, gerando energia e gerando compostos inorgânicos que serão reutilizados no processo industrial. Essa fração inorgânica é denominada licor verde e é coletada no fundo da caldeira, seguindo para o processo de caustificação, em que é transformada novamente em licor de cozimento. O ciclo de recuperação do licor negro ocorre em circuito fechado, eliminando uma fonte potencial de poluição da água e tornando o processo economicamente viável.

A depuração da pasta celulósica é um processo que consiste no peneiramento da mesma, com objetivo de eliminar os cavacos não cozidos, facilitando também um posterior branqueamento e limpeza do produto final.

A etapa de branqueamento tem como finalidade remover a cor, através da eliminação de grupos cromóforos. Durante o cozimento, a lignina residual é modificada, sendo que, os subprodutos da degradação da lignina (ácidos hexenurônicos, grupos carbonílicos, extrativos, entre outros) são removidos e/ou alterados através da aplicação de reagentes químicos alvejantes através de etapas de reação e lavagem (DENCE e REEVE,

1996). Os múltiplos estágios de aplicação de reagentes podem variar, sendo que geralmente são estágios ácidos (ozônio e dióxido de cloro) e alcalinos (hidróxido de sódio, oxigênio e peróxido de hidrogênio). Ocorre lavagem da polpa entre um e outro estágio e os filtrados desses estágios são despejados na estação de tratamento de efluentes, gerando grandes quantidades de material orgânico. A etapa de branqueamento nas indústrias de celulose é considerada a maior geradora de efluentes com alta carga orgânica.

O Quadro 1 mostra alguns estágios de seqüências de branqueamento.

Quadro 1 – Funções gerais dos estágios de branqueamento

Nome do Estágio	Reagentes usados	Símbolo	Objetivos gerais do estágio
Cloração	Cloro gasoso ou água de cloro	C	Oxidar a 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 _{HOT}	Deslignificação e hidrólise de ácidos hexenurônicos
Extração Alcalina	Solução de hidróxido de sódio	E	Remoção de ligninas cloradas e oxidadas, remover ácidos graxos e resinas (polpa de coníferas), aumentar alvura, da polpa
Peroxidação	Solução aquosa de peróxido em meio alcalino	P	Deslignificação e alveamento 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

Fonte: DENCE E REEVE, 1996.

Um procedimento geralmente adotado, que reduz o consumo de água fresca e conseqüentemente diminui a geração de efluentes é a utilização da água residuária nos últimos estágios do branqueamento para lavar a polpa dos primeiros estágios, desde que possuam o pH compatível entre si.

As etapas seguintes ao branqueamento são secagem, embalagem e estocagem. A secagem da celulose é feita através de uma máquina de secagem. Posteriormente é embalada ou enviada para as máquinas de papel.

2.1.1. Tratamento de Efluentes em Indústria de Celulose Kraft Branqueada

Os efluentes da indústria de celulose são fontes potenciais de poluição hídrica, cuja carga orgânica é elevada. São misturas complexas, constituídas geralmente por lignina, carboidratos e extrativos derivados da madeira, além de reagentes químicos utilizados durante o processo de produção da celulose.

As águas utilizadas nas indústrias de celulose e papel são captadas em corpos hídricos, sendo que a maior parte dessas águas retorna aos corpos hídricos de origem, na forma de despejos líquidos industriais (FONSECA, 2003).

Para o tratamento das águas residuárias, os processos são empregados de acordo com as características físico-químicas do efluente não-tratado, da qualidade requerida para o efluente tratado, dos custos operacionais e das exigências feitas pelos órgãos ambientais (SOUZA, 2001).

Nas fábricas de celulose e papel, a estação de tratamento de efluentes (ETE) é basicamente composta por pré-tratamento ou tratamento preliminar, tratamento primário e tratamento secundário, podendo ter como complemento, o tratamento terciário.

O tratamento preliminar visa a remoção de sólidos grosseiros como areia, detritos, cinzas inorgânicas, pedregulhos entre outros (FONSECA,

2003). O tratamento primário objetiva a remoção de sólidos em suspensão, sendo que este tratamento é geralmente feito por decantação.

O tratamento secundário tem como principal objetivo a redução de DBO, utilizando processos de oxidação biológica. Para realização do tratamento biológico, faz-se necessária a adição de nutrientes na forma de nitrogênio e fósforo para que haja balanceamento dos organismos biológicos necessários na oxidação e estabilização do material orgânico de despejo. Os principais tratamentos utilizados são: lagoas aeradas e lodos ativados, no caso de fábrica de celulose.

As lagoas aeradas produzem menos lodo biológico do que outros processos biológicos. O processo de lodos ativados é utilizado principalmente em fábricas cujos efluentes gerados exigem alta qualidade de tratamento e onde não há espaços físicos suficientemente grandes (VON SPERLING, 1997). Nesse processo, os efluentes são misturados a uma cultura mista de microrganismos, agitados e aerados para logo após se separar os lodos ativados do efluente tratado por sedimentação (METCALF & EDDY, 2003; FONSECA, 2003). Uma parte do lodo ativado separado retorna para o processo e outra parte que é o lodo produzido em excesso é retirado do sistema via desaguidoras e enviado ao seu destino final.

Muitas vezes, o tratamento secundário é suficiente para enquadrar os efluentes dentro dos padrões estabelecidos pela legislação vigente (SILVA, 1999). Porém, as normas ambientais e as pressões impostas pela sociedade têm feito com que as indústrias de celulose e papel enquadrem seus efluentes a um padrão de qualidade melhor. Dessa forma, cada vez mais, faz-se necessário o desenvolvimento de tratamentos adicionais, após o tratamento secundário, visando principalmente uma maior remoção de DQO e cor.

O tratamento terciário é raramente adotado no mundo. Tal tratamento tem como finalidade conseguir remoções adicionais de poluentes em águas residuárias, antes da sua descarga no corpo receptor. Dentre os processos de tratamento terciário, compreendem: filtração para remoção de DBO e DQO, adsorção por carvão ativado, processos oxidativos avançados, entre outros.

2.1.2. Considerações da legislação brasileira para lançamento de efluentes em corpos d'água

Os órgãos ambientais federal, estaduais e municipais têm a competência, por meio de norma específica ou no licenciamento da atividade, estabelecer a carga poluidora máxima para o lançamento de substâncias passíveis de estarem presentes ou serem formadas nos processos produtivos (Brasil, 2005). A resolução 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece os padrões, as condições e as exigências para o lançamento de efluentes tratados nos corpos receptores, mas não explicita os valores aceitáveis para DQO.

Em Minas Gerais, a deliberação normativa nº 10, de 16 de dezembro de 1986 da Comissão de Política Ambiental (COPAM) estabeleceu que o efluente deverá ter DBO_5 abaixo de 60 mg L^{-1} , ou então deve existir um tratamento que remova pelo menos 85% da DBO_5 . Para DQO, é necessário que o efluente a ser lançado apresente tratamento que reduza esse parâmetro em 90% ou que a DQO seja menor que 90 mg L^{-1} . Apesar disso, o artigo 17 dessa mesma deliberação normativa estabelece que poderão ser autorizados lançamentos acima dos limites estabelecidos, fixando o tipo de tratamento e as condições para esse lançamento, desde que seja resguardado os padrões de qualidade do corpo receptor, mediante estudo de impacto ambiental realizado por entidade responsável. (Minas Gerais, 1987)

2.2. Tecnologias para tratamentos de efluentes industriais

A busca por processos mais eficientes de remoção de poluentes no meio ambiente tem sido um grande desafio para as indústrias. Os métodos de tratamento de efluentes industriais convencionais podem ser divididos, basicamente, em dois grupos: 1) métodos baseados na transferência de fase e 2) os processos oxidativos, baseados na destruição dos poluentes.

Os métodos envolvendo transferência de fase reduzem significativamente o volume do meio contaminado, porém, baseiam-se somente na transferência de fase do contaminante, sem que ele seja

destruído. Ao final, obtêm-se duas fases: uma composta pela água limpa e outra pelo resíduo contaminante concentrado (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Entre esses processos, pode-se citar: precipitação, osmose inversa, destilação, evaporação.

A vantagem da aplicação dos processos oxidativos é o fato de que os poluentes serão destruídos, em sua maioria. A mineralização do poluente pode ocorrer por métodos físicos, biológicos ou químicos, como a incineração e o tratamento biológico.

A incineração consiste em um processo de queima de resíduos a altas temperaturas em incineradores, com o objetivo de reduzir o volume desses resíduos e seus efeitos sobre o meio ambiente. Como desvantagens desse processo, têm-se o custo, a dificuldade de operação e a alta carga de poluentes atmosféricos lançados no ambiente. No tratamento biológico, os microrganismos convertem parte de matéria orgânica em CO₂ e H₂O (microrganismos aeróbios) ou em CO₂ e CH₄ (microrganismos anaeróbios). O tratamento biológico é bastante utilizado devido ao seu baixo custo e eficiência na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos.

Os Processos Oxidativos Avançados são baseados na utilização de oxidantes fortes para tratamento de águas residuárias. Embora, a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada” tenha sido utilizada recentemente, Teixeira & Jardim (2004) relatam que o primeiro trabalho realizado com ozônio data de 1886.

2.3. Processos Oxidativos Avançados (POA's)

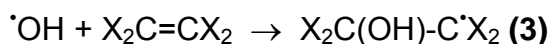
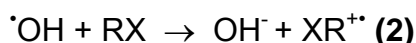
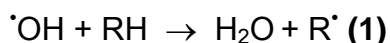
Os processos Oxidativos Avançados vêm crescendo e se difundindo bastante nos últimos anos. Esses processos se baseiam na geração do radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$) que possui alto poder oxidante (Quadro 2) para promover a mineralização da matéria orgânica (RODRIGUES, 2000; PÈREZ et al., 2002; MACHADO et al., 2003; TIBURTIUS et al., 2005).

Quadro 2. Poder oxidante de algumas espécies

Oxidante	Potencial Padrão de Redução (V vs. EPH)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical Hidroxil (\bullet OH)	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Radical Peridroxil (\bullet O ₂ H)	1,70
Permanganato de Potássio (KMnO ₄)	1,68
Ácido Hipobromoso (HBrO)	1,59
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	1,50
Ácido Hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro elementar (Cl ₂)	1,36
Bromo (Br ₂)	1,09

FONTE: TITUS et al., 2004.

O radical \bullet OH pode iniciar diferentes tipos de reações com substratos orgânicos. Os mecanismos propostos envolvem abstração de hidrogênio **(1)**, transferência de elétrons **(2)** e adição radicalar às insaturações carbono-carbono **(3)** (WILL et al, 2004).



Os compostos orgânicos uma vez oxidados pela ação dos POA's, podem se tornar mais facilmente biodegradáveis (YEBER et al., 1999). Além disso, os POA's são limpos e não seletivos, podendo atuar na degradação de vários compostos, seja em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Oxidantes fortes como ozônio, peróxido de hidrogênio, semicondutores como dióxido de titânio e radiação ultravioleta podem gerar radicais hidroxil ($\text{OH}\bullet$) (TIBERTIUS et al., 2005; RODRÍGUEZ et al, 2005).

Os reagentes utilizados para geração do radical hidroxil podem estar combinados ou não. Segundo Muñoz et al (2006), a combinação de processos oxidativos avançados são vantajosas do ponto de vista da melhoria da qualidade de efluente de indústria de celulose kraft.

Os POA's podem ser classificados como processos heterogêneos ou homogêneos. Os primeiros são processos que utilizam catalisadores na forma sólida e os últimos são aqueles em que catalisadores e sistema constituem apenas uma fase. O Quadro 3 apresenta sistemas típicos de POA's, mostrando os tratamentos que se referem a sistemas homogêneos e que se referem a sistemas heterogêneos.

Quadro 3 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

	COM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /UV ^a
	H ₂ O ₂ /UV
	FEIXE DE ELÉTRONS
	US ^b
SISTEMAS HOMOGÊNEOS	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
	SEM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /HO ⁻
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (FENTON)
	COM IRRADIAÇÃO
	TiO ₂ /O ₂ /UV
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	SEM IRRADIAÇÃO
	ELETRO-FENTON

^a ultra violeta, ^b ultra som, FONTE: TEIXEIRA e JARDIM, 2004.

Os processos oxidativos avançados sofrem a influência de vários fatores, como a concentração do contaminante orgânico e do oxidante utilizado, a presença e concentração de oxidantes auxiliares, características da fonte luminosa, do sistema de operação, da geometria e dos parâmetros hidrodinâmicos do reator, temperatura, pH, presença de ânions, custo. Quanto utiliza-se TiO_2 como oxidante principal ou auxiliar, há ainda influência das propriedades, da concentração, da dopagem e da forma cristalina do TiO_2 (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Geralmente, quando a concentração inicial do contaminante orgânico é alta, a taxa de oxidação fotocatalítica aumenta até certo valor crítico, mesmo que se alterem as concentrações do substrato. O fato de não haver mudança na taxa de oxidação fotocatalítica, depende do tipo de substância presente e dos parâmetros operacionais.

A intensidade da fonte luminosa contribui fortemente para degradação dos compostos contaminantes. Quanto maior a intensidade luminosa, maior a degradação dos contaminantes (PÈREZ et al, 2002). A velocidade das reações envolvendo fotocatalise heterogênea não sofre grande influência quando se altera a temperatura e pH. Porém, os demais processos podem ser alterados quando pH e temperatura são modificados (PÈREZ et al, 2002; MORAIS et al, 2006).

2.3.1. Principais sistemas de POA's

2.3.1.1. Fotólise direta com radiação ultravioleta (UV)

Nesse tipo de tratamento, a luz causa a destruição do poluente. É um processo com baixa eficiência quando comparado a outros processos oxidativos avançados (TEIXEIRA & JARDIM). PÈREZ et al. (2002) relataram que o tipo de fonte de luz utilizado para tratamento em efluente de indústria de celulose e papel contribui fortemente com a mineralização da matéria orgânica, de maneira que, quando há emissão de alta concentração de fótons, nota-se maior degradação dos poluentes orgânicos. Geralmente, a radiação UV pode ser combinada com o uso de oxidantes fortes como H_2O_2 ou O_3 , apresentando nesse caso, resultados mais satisfatórios que o uso

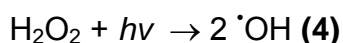
desses agentes isolados. (FREIRE et al., 2000 ; PÈREZ et al., 2002; TORRADES et al., 2003; MORAIS et al., 2006). PÈREZ et al. (2002) notaram que, aplicando-se as mesmas condições experimentais em efluentes de celulose e papel, o uso do H₂O₂ combinado com a radiação UV (UV-A) fez com que houvesse uma diminuição da ordem de 100 mg L⁻¹ para carbono orgânico total (COT) quando comparada ao uso do H₂O₂ isolado.

2.3.1.2. H₂O₂ e H₂O₂/UV

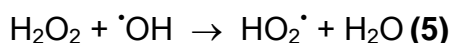
O peróxido de hidrogênio é um poderoso agente oxidante. É bastante utilizado na indústria de celulose e papel, especificamente na etapa de branqueamento do papel. Sua eficiência se torna mais pronunciada quando se combina a radiação UV a este reagente (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

A radiação ultravioleta combinada com o peróxido de hidrogênio produz radicais hidroxil (OH•). YONAR et al (2006) e ALSHAMSI et al (2006) mostraram grande eficiência no processo H₂O₂/UV para tratamento de resíduos domésticos aquosos e para tratamento de águas contendo corantes.

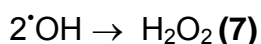
SHU & HSIEH (2006) propuseram o mecanismo de produção do radical hidroxil a partir do H₂O₂ e radiação UV, produzindo dois radicais hidroxil parra cada molécula de H₂O₂ **(4)**.



O peróxido de hidrogênio pode reagir com o radical hidroxil gerado, produzindo o radical hidroperoxil **(5)**, que também reage com o peróxido de hidrogênio, gerando novamente o radical hidroxil, água e oxigênio **(6)**.



A utilização de H₂O₂ em altas concentrações, poderá gerar uma recombinação de dois radicais •OH , formando H₂O₂ **(7)**.



Segundo ALSHAMSI et al (2006), para amostra aquosa contendo corante o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ mostrou-se rápido e eficiente.

O uso do tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ mostrou-se eficiente também na remoção de cor e DQO para efluentes de indústrias de tintas. Utilizando-se lâmpada UV com reator anelar, obteve-se 99,5% de remoção de cor e 84,4% de remoção de DQO (SHU & HSIEH, 2006).

YONAR et al (2006) destaca que os resultados obtidos na utilização de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para tratamento de efluentes domésticos refletiu em bons resultados (remoção de 95% da DQO), sendo que o pH do sistema e a concentração do H_2O_2 influencia diretamente a geração de radicais. Esse autor destacou ainda que, a intensidade das lâmpadas UV alteram significativamente o tempo de reação.

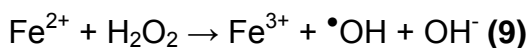
Segundo LEDAKOWICZ e GONERA (1999), a utilização de processos oxidativos avançados contendo peróxido de hidrogênio deve ser feita cuidadosamente, uma vez que o residual de peróxido pode prejudicar um posterior tratamento biológico.

2.3.1.3. Fenton e Foto-Fenton

Em 1894, H.J.H. Fenton descobriu que usando um catalisador de ferro e peróxido de hidrogênio muitas moléculas orgânicas poderiam ser facilmente oxidadas.

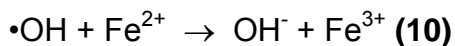
Dessa forma, o reagente de Fenton é conhecido pela mistura do peróxido de hidrogênio com íons Fe^{2+} . A partir dessa mistura, são gerados radicais $\text{OH}\cdot$, que possuem alto poder oxidante, capaz de mineralizar uma série de compostos orgânicos.

Em geral, aceita-se que o mecanismo para a reação do H_2O_2 com Fe^{2+} gera íons hidroxila (OH^-), radical hidroxil ($\text{OH}\cdot$) e Fe^{3+} (9).



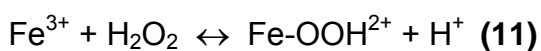
$$K_1 = 76,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

O radical hidroxil gerado pode reagir com Fe^{2+} **(10)**.

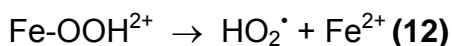


$$K_2 = 3,2 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Os íons férricos formados podem reagir com o peróxido de hidrogênio **(11)**, o produto formado degrada-se formando íons ferrosos e radicais livres (peroxil) **(12)**. A reação do radical HO_2^\bullet com o Fe^{3+} leva a formação de Fe^{2+} e O_2 **(13)**, enquanto que a decomposição do peróxido de hidrogênio pelo radical $\bullet\text{OH}$ resulta na formação de água e mais radicais peroxil **(14)** (PÉREZ et al., 2002):



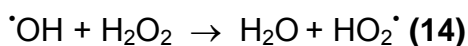
$$K_3 = 3,1 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$K_4 = 2,7 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



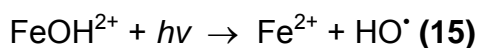
$$K_5 = 1,2 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (em pH = 3,0)}$$



$$K_6 = 3,3 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Observando as reações **(9)** e **(14)** podemos concluir que o peróxido de hidrogênio pode agir tanto como um gerador (etapa de iniciação da reação) quanto um consumidor (etapa de terminação da reação) de radicais $\bullet\text{OH}$. Normalmente, os radicais HO_2^\bullet produzidos na reação **(12)**, não têm um papel importante no processo de oxidação dos substratos orgânicos, devido a sua menor reatividade, comparada aos radicais $\bullet\text{OH}$ (RABELO, 2005).

O processo que combina a aplicação da radiação UV a uma reação de Fenton é chamado Foto-Fenton e pode produzir uma maior eficiência de degradação, pois a fotólise do peróxido de hidrogênio contribui para a aceleração na produção de radicais $\cdot\text{OH}$ (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). A utilização da radiação UV nesse processo provoca a foto-redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , recuperando o íon ferroso e gerando mais radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$) **(15)**.



A natureza e a quantidade de radiação para o processo foto-Fenton contribuem enormemente para a eficiência desse processo. Segundo TIBERTIUS et al (2005), a degradação de substratos orgânicos apresenta bons resultados quando o processo Foto-Fenton é assistido por radiação UV-A (320 a 400 nm). No entanto, destaca-se também que os sistemas assistidos por radiação solar são bastante promissores e eficientes.

Um estudo comparativo foi realizado por PÉREZ et al (2002) submetendo amostras de efluente de indústria de celulose kraft a radiações UV-A (a 25°C e 40°C), luz de xenônio (a 25° e 40°C), luz negra e radiação solar para tratamento foto-Fenton. Uma maior redução de carbono orgânico total (COT) foi notada quando as amostras foram assistidas por radiação solar e lâmpada de xenônio (Xe) a 40°C, permitindo concluir que a radiação solar é bastante eficiente para tratamentos foto-Fenton.

MOMANI et al. (2004), destacaram que o processo foto-Fenton aumentou a biodegradabilidade de uma solução de 2,4-diclorofenol de zero para 0,15 (DBO_5/DQO).

O processo foto-Fenton possui algumas características atrativas para sua aplicação (CASERO et al, 1996).

* o radical ($\text{OH}\cdot$) produzido reage rapidamente com uma variedade de compostos orgânicos, tais como álcoois, éteres, fenóis clorados, pesticidas e outros, presentes em soluções aquosas residuárias.

* os componentes do reagente são seguros quanto à sua manipulação e não agredem o meio ambiente. Além disso, os produtos finais são água, gás carbônico e íons inorgânicos.

* o peróxido de hidrogênio, sozinho, já vem sendo utilizado por muitas indústrias para minimizar a demanda química de oxigênio (DQO).

RODRÍGUEZ et al. (2005), relataram uma maior eficiência do processo foto-Fenton para tratamentos de solventes clorados não biodegradáveis, quando comparado com o processo de fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 .

Os processos Fenton e foto-Fenton possuem algumas limitações que podem impedir o desenvolvimento adequado da reação (RABELO, 2005):

* as características do efluente a ser tratado (quantidade e natureza dos contaminantes, pH e temperatura);

* concentração e proporções inicial entre os reagentes (peróxido de hidrogênio, íons ferrosos (Fe^{2+}));

* tempo de reação.

PÈREZ et al (2002) concluíram que a degradação de contaminantes orgânicos aumenta, à medida que se aumenta a temperatura do sistema.

Quanto ao tempo de reação, alguns autores destacam que o aumento da concentração de Fe^{2+} no sistema acelera o tempo da reação.

Para tratamentos envolvendo o processo Fenton, o pH do meio reacional é fator determinante para a eficiência desse processo. As determinações de pH ótimo para o processo Fenton apontam pH na faixa de 2,5 a 3,0 (PIGNATELLO et al., 1999; TROVÓ et al., 2005; GERNJAK et al., 2006). Foi proposto que nessa faixa de pH (2,5 – 3,0) pode haver formação de complexos com elevado rendimento quântico de radicais hidroxil e regeneração do Fe^{2+} (BENKELBERG E WARNECK, 1995).

Em pH com valores inferiores a 2,0, há possibilidade de formação de cátions H_3O_2^+ , que aumentam a estabilidade do peróxido e diminuem a reatividade dos íons ferrosos (TITUS et al., 2004).

Em valores de pH elevados, há baixa eficiência no processo devido a formação de hidróxido de ferro III ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) na forma coloidal.

Em relação à concentração de peróxido, há que se notar que geralmente a degradação dos compostos orgânicos aumenta quando se aumenta a dosagem de peróxido de hidrogênio nos instantes iniciais da reação, podendo, inclusive, ser observado um aumento linear na remoção dos compostos orgânicos presentes no sistema. Porém, esse mesmo comportamento não pode ser notado nos instantes finais da reação, quando pode haver formação de inúmeros compostos intermediários que apresentam resistência à oxidação (TITUS et al, 2004; BIGDA, 1995).

Quantidades elevadas de peróxido de hidrogênio podem ocasionar efeito negativo na minimização da carga orgânica do efluente. A equação **(14)** mostra que o H_2O_2 adicionado em excesso ao sistema pode reagir com o radical OH^\bullet , tornando indisponível a mineralização da matéria orgânica através da sua atuação.

O íon ferroso, assim como o peróxido de hidrogênio, também causa efeitos vantajosos se sua concentração for suficiente para gerar os radicais hidroxil, mas causa efeitos negativos quando íons Fe^{2+} são adicionados em excesso ao sistema. Isso pode ser notado através da equação **(10)**. Outro fator, relacionado ao excesso de Fe^{2+} é a formação de complexos de hidróxido de ferro, que podem atuar como coagulantes na precipitação da matéria orgânica solúvel e em suspensão (RABELO, 2005).

Além da avaliação da concentração inicial dos reagentes no processo foto-Fenton, é necessário estudar a proporção entre o H_2O_2 e o íon Fe^{2+} , uma vez que essa proporção acarreta alterações na eficiência do processo, caso essas concentrações não sejam otimizadas. Ao que parece reportado na literatura, essas proporções variam grandemente conforme o tipo de amostra a ser tratada pelo processo Fenton. Alguns trabalhos relatam proporções dos reagentes $H_2O_2:Fe^{2+}$ de 5:1 até proporções que chegam a 5000:1 ($mg\ L^{-1}$) (TITUS et al., 2004; PÉREZ et al., 2002).

2.3.1.4. Fotocatálise heterogênea (TiO₂/UV)

A fotocatalise heterogênea teve início na década de 1980, quando foi demonstrada a mineralização do clorofórmio e tricloroetileno através da irradiação de suspensão de dióxido de titânio (TiO₂) (PRUDEN & OLLIS, 1983 citado por TEIXEIRA & JARDIM). A partir dessa época, essa tecnologia tem sido bastante estudada como método de destruição de poluentes orgânicos e inorgânicos através de irradiação.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (TiO₂, ZnO ou CdS) por radiação artificial ou luz solar, cuja energia do fóton deve ser maior ou igual a energia “band-gap” do semicondutor para provocar uma transição eletrônica (ZIOLLI & JARDIM, 1997).

A região de “band-gap” é caracterizada por bandas de valência e bandas de condução. A Figura 2 representa esquematicamente a partícula do semicondutor (NOGUEIRA & JARDIM, 1997).

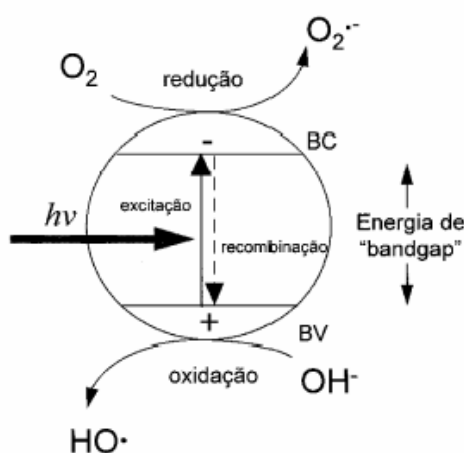


Figura 2. Representação esquemática da partícula do semicondutor

Apesar de alguns semicondutores como CdS, ZnO e WO₃ serem capazes de promover a oxidação de contaminantes orgânicos, o TiO₂ é mais largamente usado, principalmente por causa da sua alta fotoatividade e estabilidade em grande faixa de pH, além da atoxicidade (NOGUEIRA & JARDIM, 1996). A atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do TiO₂ são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície, interface, entre outros fatores (ZIOLLI & JARDIM, 1997).

O desempenho de um catalisador como o TiO_2 num processo de degradação depende de uma série de fatores como: a sua concentração, a sua forma de estar presente na reação, estar dopado ou não. O dióxido de titânio pode estar em três diferentes formas cristalinas: anatase, rutilo e brookite. Entre as três formas, as mais utilizadas para fotocatalise e fotoeletroquímica é a anatase e rutilo. A anatase é a forma mais ativa, pois possui as melhores propriedades fotocatalíticas pela alta capacidade de fotoabsorver o oxigênio molecular e as formas ionizadas e pela sua baixa recombinação elétron-lacuna (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

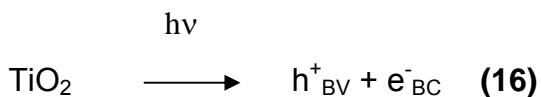
Apesar da fotoatividade da anatase e rutilo serem questionadas, geralmente a anatase é preferencialmente usada. Em grande parte dos trabalhos sobre TiO_2 , é utilizado o Degussa P25, que contém 70% de anatase e 30% de rutilo, mostrando ser esta proporção mais eficiente (RACHEL et al, 2002). MACHADO et al, 2003 utilizou TiO_2 na forma anatase e Degussa P25 para destruir a matéria orgânica em efluentes de indústrias de celulose e os resultados que apresentaram maior eficiência foram aqueles obtidos com Degussa P25.

O TiO_2 pode ser usado na forma de suspensão ou aderido à uma superfície (suportado). É mais vantajoso, do ponto de vista econômico, que o dióxido de titânio seja suportado, eliminando o inconveniente de recuperar esse sólido, já que ele apresenta partículas muito pequenas. Do ponto de vista da eficiência do processo, quando se utiliza o TiO_2 em suspensão, a resistência à transferência de massa entre os radicais hidroxil e os compostos orgânicos diminui, uma vez que as partículas encontram-se espalhadas pela solução (VOHRA & DAVIS, 1993 citado por TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Segundo MORAIS et al (2006), quando aumenta-se a concentração do catalisador, aumenta-se também a taxa de fotomirelização até atingir um valor máximo. Após esse valor, pode haver aumento da turbidez, impedindo a passagem de luz.

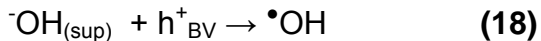
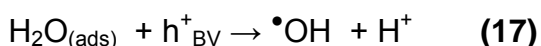
A absorção de fótons ($h\nu$, de energia igual ou superior à energia “band-gap”), promove excitação eletrônica e o elétron é promovido da banda de valência (onde ele não possui movimento) para a banda de condução (onde ele possui movimento), formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos à CO_2 e

H₂O e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes (ZIOLLI & JARDIM, 1997).

Quando ocorre absorção de fótons na superfície do semicondutor, é gerado um par elétron-lacuna (e⁻_{BC}/h⁺_{BV}) (ZIOLLI & JARDIM, 1997) **(16)**:



Esse par pode sofrer recombinação ou migrar para a superfície do catalisador. Na superfície, ele pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxi-redução, com absorção de espécies como H₂O, ⁻OH, O₂ e compostos orgânicos. A equação **(17)** representa a reação entre a lacuna da banda de valência e a água adsorvida e a equação **(18)** representa a reação entre a lacuna da banda de valência e os grupos ⁻OH na superfície do TiO₂ (TEIXEIRA & JARDIM, 2004):



Além da descontaminação em fase aquosa, a fotocatalise heterogênea tem apresentado grande eficiência na destruição de várias classes de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa incluindo álcoois, cetonas, alcanos, alcenos clorados e éteres, com potencialidade de aplicação à remediação de solos e águas contaminadas, bem como desodorização de ambientes. Além das classes de compostos orgânicos acima citados, os radicais hidroxil gerados durante irradiação de TiO₂, são capazes também de reagir com a maioria das moléculas biológicas, resultando numa atividade bactericida (NOGUEIRA & JARDIM, 1997). O processo fotocatalítico foi aplicado com TiO₂ imobilizado sobre placa de vidro, para desinfecção de esgoto sanitário secundário, apresentando boa eficiência como método de desinfecção sem comprometimento do corpo receptor com subprodutos indesejáveis (FERREIRA & DANIEL, 2004).

Entre as limitações do processo fotocatalítico, é necessário salientar que o espectro de absorção da amostra pode afetar sensivelmente o

rendimento do processo se esta absorve grande parte da radiação UV, dificultando a penetração de luz (NOGUEIRA & JARDIM, 1997; PAG WEB¹). NOGUEIRA & JARDIM (1996) estudaram a fotodegradação de compostos orgânicos clorados através de luz solar com TiO₂ imobilizado em placa de vidro. O aumento da fotodegradação foi conseguido com o aumento da intensidade solar (20 – 30 W m⁻²). Além disso, a ativação do TiO₂ foi realizada em comprimentos de onda abaixo de 388 nm.

A temperatura e o pH, para o processo fotocatalítico, influenciam pouco na destruição da matéria orgânica presente em efluentes de indústria de celulose e papel (MACHADO et al, 2003).

2.3.1.5. TiO₂/UV/H₂O₂

Processos oxidativos combinados podem contribuir bastante para remoção da matéria orgânica em sistemas contaminados (ALATON et al., 2001). Porém, em alguns casos, pode haver efeitos de interação entre os reagentes, impedindo a melhora da degradação do material orgânico.

O uso do H₂O₂ na fotocatalise heterogênea apresenta como vantagens: capacidade de oxidar diretamente alguns compostos, geração de dois radicais hidroxil por molécula de H₂O₂ fotolisada, estabilidade térmica, fácil operação, capacidade de gerar radicais hidroxil tanto com as lacunas quanto com os elétrons. Entretanto, pode ter como desvantagens o fato da taxa de oxidação química do poluente ser limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxil e ser dependente da matéria orgânica presente e da quantidade de oxidante adicionado ao sistema (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Além disso, tem sido sugerido que o H₂O₂ funciona como um receptor de radicais hidroxil, sendo que se ele estiver em grande quantidade, diminui a eficiência da reação fotocatalítica (LEGRINI et al, 1993). Foi relatado que o uso do peróxido de hidrogênio a elevadas concentrações, somado ao dióxido de titânio e radiação ultravioleta pode ser prejudicial na descontaminação de efluentes, uma vez que o dióxido de titânio pode adsorver o peróxido de hidrogênio em sua superfície, minimizando sua atividade catalítica (KONSTANTINOOU et al., 2004).

QUICI et al. (2005), estudaram a destruição de altas concentrações do ácido oxálico combinando diferentes processos oxidativos avançados. O processo foto-Fenton apresentou-se mais eficiente que a fotocatalise heterogênea, na ausência de peróxido de hidrogênio. A combinação do processo foto-fenton e fotocatalise heterogênea não resultou na melhor técnica para degradação do ácido oxálico quando comparado a esses dois processos isolados.

A comparação de processos oxidativos avançados para remover material orgânico de efluentes de indústria de papel empregando processo kraft foi estudada. Fotocatalise heterogênea, fotocatalise heterogênea com H_2O_2 , fotocatalise heterogênea combinada com processo Fenton, foto-Fenton, ozonização e ozonização com irradiação UV-A. A combinação do tratamento foto-Fenton com a fotocatalise heterogênea mostrou ser o processo que causa maior degradação nos efluentes. O processo de fotocatalise heterogênea apresentou o resultado menos eficiente (MUÑOZ et al., 2006).

Uma comparação entre três processos oxidativos, combinando diferentes formas de oxidação foi empregada para tratamento secundário de efluentes. Os resultados mostraram que na presença de UV e TiO_2 , utilizando ozônio melhorou-se a biodegradabilidade do efluente. O efeito sinérgico dos três tipos de tratamentos empregados foi: $TiO_2/UV/O_3 > UV/O_3 > O_3$ (LI et al., 2005).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Coleta e preservação dos efluentes

A coleta dos efluentes utilizados neste trabalho foi realizada na unidade industrial da Celulose Nipo-Brasileira (CENIBRA), situada no município de Belo Oriente, MG.

A indústria é produtora de celulose kraft branqueada de eucalipto e os seus efluentes líquidos são advindos de processos distintos: 1) formados em áreas que não proporcionam a dissolução da matéria orgânica em seus efluentes e 2) proveniente do cozimento da madeira, lavagem e depuração da polpa, do processo de branqueamento e da evaporação do licor negro. O primeiro tipo de efluente gerado possui baixa carga orgânica e recebe apenas um tratamento para a remoção de sólidos suspensos, por meio de decantadores primários. O segundo tipo de efluente gerado possui alta carga orgânica e, na estação de tratamento (ETE) passa por etapas de gradeamento, neutralização, decantação primária, resfriamento, tratamento secundário (biológico) pelo processo dos lodos ativados.

Após passarem pelo tratamento preliminar e primário, os efluentes são resfriados e seguem para correção de pH e adição de nutrientes, sendo enviados para a depuração biológica e, então lançados no rio Doce.

O tratamento biológico da CENIBRA é realizado pelo processo de lodos ativados. Seus tanques de aeração têm capacidade de 20.000 m³, correspondendo a um tempo de retenção hidráulica de 10 horas. A capacidade para tratamento de efluentes nesta etapa é de 127.000 m³ dia⁻¹ de efluentes.

As duas linhas de branqueamento da CENIBRA - linhas 1 e 2 - contam com seqüências de branqueamento distintas, ambas livres de cloro elementar (ECF- Elemental Chlorine Free) e as seqüências de branqueamento nas linhas 1 é D(EOP)D(EP)D e na linha 2 é D(EOP)DD.

Tanto a linha 1 quanto a linha 2 geram um volume de efluente da ordem de $45 \text{ m}^3 \text{ tsa}^{-1}$, cada uma. A mistura dos filtrados ácido e alcalino, juntamente com efluentes de outras áreas, formam os efluentes chamados “Alta Carga 1” e “Alta Carga 2”.

Os efluentes “Alta Carga 1” e “Alta Carga 2” seguem vias distintas até a etapa de neutralização, misturando-se só a partir dessa etapa. A seqüência de etapas de tratamento dos efluentes, utilizada pela CENIBRA, é mostrada na Figura 4.

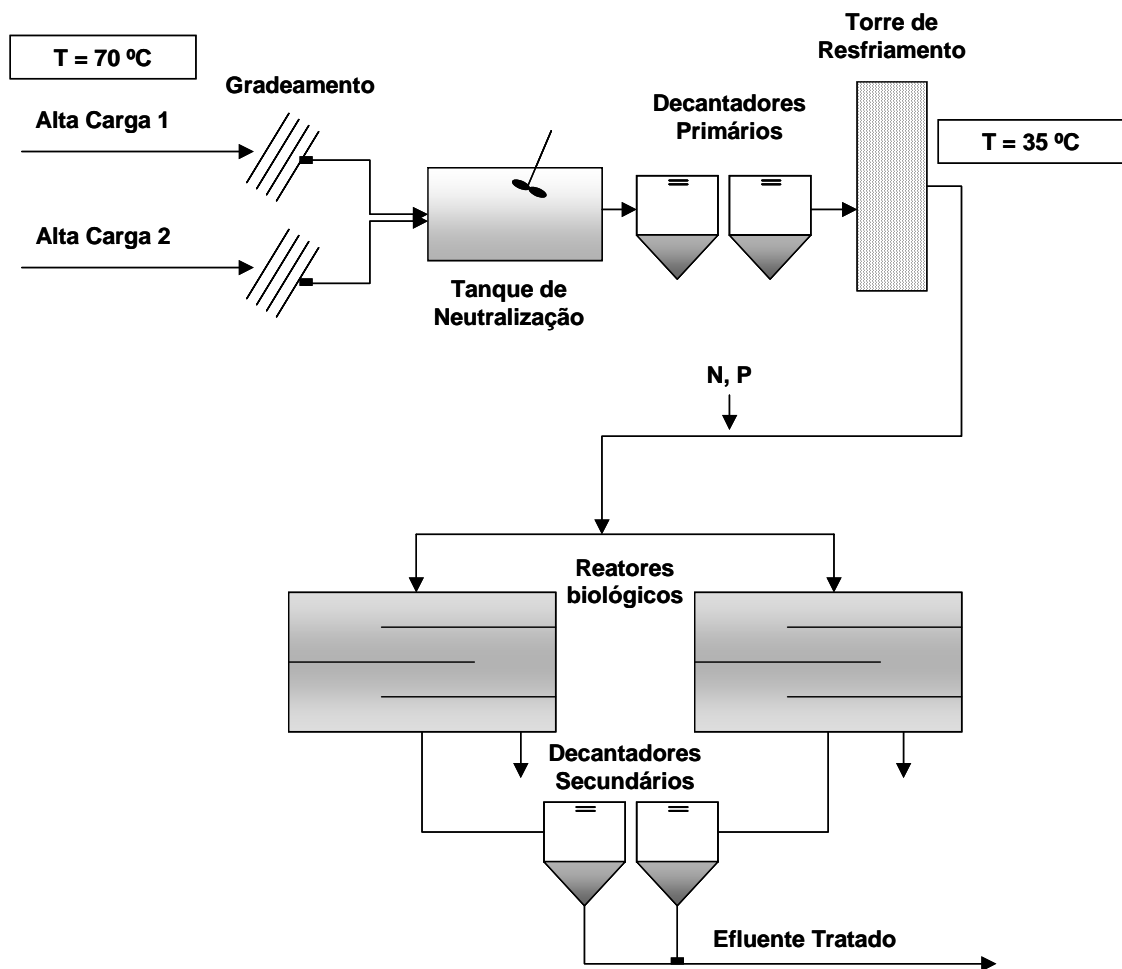


Figura 4. Fluxograma simplificado do sistema de tratamentos de efluentes da CENIBRA. (FONTE: RABELO, 2005)

A coleta dos efluentes foi realizada em março de 2006 e em novembro de 2006. Para a realização deste trabalho, foram utilizadas amostras do efluente “Alta carga 2” e do efluente tratado, ou seja, o efluente que passou por todas as etapas da ETE após a união dos efluentes Alta Carga 1 e 2.

Durante a coleta, as condições de operação da fábrica eram normais. O efluente Alta Carga 2 foi coletado imediatamente antes da sua mistura com o efluente Alta Carga 1. Este efluente apresentava coloração clara, pH igual a 8,0, elevado teor de sólidos e temperatura em torno de 60°C. O efluente tratado foi coletado após passar pelos decantadores secundários, já sendo encaminhado para seu lançamento no Rio Doce. Apresentava coloração escura, valor de pH em torno de 8,5, baixo teor de sólidos e a temperatura estava em torno de 40°C.

Ambos efluentes foram armazenados em bombonas de 50 L e transportados para Viçosa, MG, onde foram mantidos sob refrigeração.

3.2. Caracterização físico-química dos efluentes

A caracterização físico-química dos efluentes foi realizada de acordo com “Standard Methods” . As análises realizadas foram: demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), carbono orgânico total (COT), halógenos orgânicos adsorvíveis (AOX), cor, turbidez, sólidos suspensos totais (SST), teor de cloretos e pH.

3.3. Unidade experimental

A unidade experimental foi composta por um reator fotoquímico anular de fluxo ascendente com capacidade de 700 mL que continha em seu interior uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W de potência.

Cada um dos dois tipos de efluentes coletados passou pelos tratamentos de foto-fenton, fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ em suspensão, H₂O₂/UV e TiO₂/H₂O₂/UV. Para tanto foram analisadas condições ótimas de pH e concentração dos reagentes para os tratamentos.

Após cada um dos tratamentos, o efluente foi submetido a análises de COT, DQO e cor. Além disso, um ponto ótimo foi determinado para cada tratamento e procederam-se as análises de DBO₅, AOX, lignina, turbidez e teor de cloretos de acordo com “Standard Methods”.

3.4. Construção e funcionamento do fotoreator

Para a construção do fotoreator utilizaram-se dois cilindros, sendo um de vidro e outro de quartzo, ambos fechados em uma das extremidades. As dimensões do cilindro de vidro eram de 40,5 cm e 6,2 cm de altura e diâmetro, respectivamente. Já para o tubo de quartzo, as dimensões foram 50,0 cm de altura e 4,0 cm de diâmetro. Uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W de potência, sem bulbo protetor, foi inserida dentro do tubo de quartzo, que por sua vez foi colocado dentro do cilindro de vidro.

Do lado externo do tubo de vidro, foram feitos dois orifícios para encaixe de mangueiras de 0,5 cm de diâmetro interno e 0,9 cm de diâmetro externo. O objetivo era garantir a entrada e saída do efluente através do fotoreator. A entrada funcionava na parte inferior e a saída na parte superior. O efluente recirculava, portanto, entre o tubo de quartzo e o tubo de vidro.

Para tornar possível o funcionamento do fotoreator, foi utilizada uma bomba peristáltica que operava a um fluxo de 170 mL min^{-1} . Uma mangueira conduzia o efluente através da bomba para o fotoreator e uma outra mangueira trazia de volta o efluente para fora do fotoreator.

Um volume de 1700 mL era colocado, então, em um recipiente juntamente com as mangueiras de entrada e saída. Dessa forma, o efluente recirculava pelo fotoreator por um período de tempo pré-determinado.

Para todos os experimentos realizados, a temperatura do sistema foi controlada $35^{\circ}\text{C} \pm 3$, através de um banho de gelo. A Figura 2 mostra esquematicamente o fotoreator utilizado durante os experimentos.

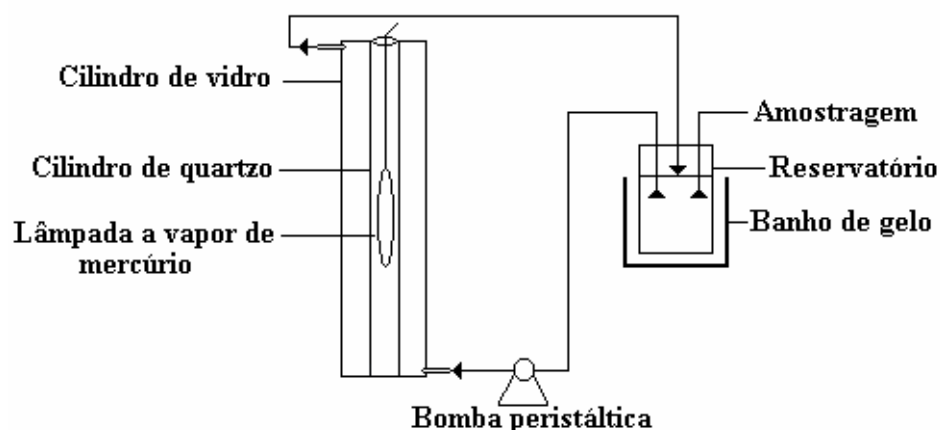


Figura 5. Esquema do fotoreator utilizado nos experimentos.

3.5. Metodologia de Superfície de Resposta

A metodologia por superfícies de resposta é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais introduzida na década de 1950, e que desde então tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais. Essa metodologia é constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Essas etapas têm como objetivo atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos fatoriais (NETO et al, 1995).

O planejamento por superfície de resposta pode ser ampliado e assim formar o tipo de planejamento “Central Composite” ou planejamento em estrela. Para os tratamentos foto-Fenton e $H_2O_2/TiO_2/UV$ os planejamentos utilizaram um fatorial (2^2), cujo objetivo foi investigar a influência da concentração dos reagentes (Fe^{2+} e H_2O_2 para o processo foto-Fenton e TiO_2 e H_2O_2 para o processo combinado $H_2O_2/TiO_2/UV$) na remoção de DQO, cor e TOC. Para tanto a técnica permite a obtenção de um modelo matemático, que consiste em uma expressão polinomial, a qual possibilita o estudo de uma região ótima.

$$z = b_0 + b_1x + b_2y + b_{12}xy + b_{11}x^2 + b_{22}y^2$$

em que b_{ij} são parâmetros do modelo, x e y os fatores ou níveis codificados ($-\sqrt{2}$ (-1,41); -1; 0; +1 e $\sqrt{2}$ (+1,41)) das variáveis a serem utilizadas e, os valores de z obtidos correspondem ao percentual de DQO, cor ou TOC removido. As repetições são realizadas em torno do ponto central.

3.6. Tratamentos através de processos oxidativos avançados

Para cada um dos tratamentos oxidativos realizados (foto-fenton, fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 , H_2O_2/UV e $TiO_2/H_2O_2/UV$) foi feito estudo do melhor pH, bem como das melhores proporções/quantidade de reagentes a serem utilizados.

Para a realização dos experimentos, os efluentes eram filtrados em papel de filtro quantitativo com objetivo de remover os sólidos em suspensão

e o pH era ajustado para o valor desejado conforme o tipo de tratamento. Soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio a diferentes concentrações eram utilizadas com essa finalidade.

Em seguida, uma alíquota de 1700 mL do efluente era medida e transferida para o fotoreator. A lâmpada era acesa e finalmente, adicionavam-se ao efluente as quantidades dos reagentes previstas, conforme o planejamento experimental de cada tratamento.

Nos tratamentos em que se utilizou peróxido de hidrogênio, o volume foi adicionado a partir de uma solução estoque devidamente padronizada com permanganato de potássio (KMnO_4) $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. A massa de Fe^{2+} foi adicionada na forma de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), não necessitando filtração ao término da operação, uma vez que esse sal é considerado solúvel no pH estabelecido para o processo foto-Fenton. Para tratamentos em que se utilizou dióxido de titânio (Degussa P25 – 30% anatase e 70% rutilo), o processo de filtração foi realizado ao final de cada experimento devido ao fato do TiO_2 ser um sólido insolúvel em água, além de ter sido utilizado em suspensão. O movimento do efluente com os reagentes, através da bomba peristáltica garantia a homogeneização da mistura em cada experimento.

O tempo de exposição à irradiação de cada amostra submetida ao tratamento foi determinado com base no tempo de degradação do peróxido de hidrogênio para aqueles tratamentos onde esse reagente foi utilizado. A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio no efluente foi feita por iodometria (VOGEL, 2002), sendo que durante o experimento era determinada em intervalos de tempos regulares, visando-se obter o tempo necessário para o seu decaimento. O limite de detecção para concentração de peróxido de hidrogênio através da iodometria foi de 14 mg L^{-1} . Em todos os tratamentos onde se utilizou o H_2O_2 , um valor igual ou menor que 14 mg L^{-1} era atingido com o objetivo de garantir que o residual não interferisse na análise de DQO. RABELO (2005) estudou a interferência do peróxido de hidrogênio na DQO através do método da adição de padrão e concluiu que concentrações de H_2O_2 inferiores a 40 mg L^{-1} não comprometem os resultados de DQO.

Em todos os experimentos realizados através dos quatro tratamentos distintos para os dois tipos de efluentes, foram feitas análises de DQO, cor e COT. Em cada um dos experimentos foi escolhido um ou mais ponto(s) ótimo(s), no(s) qual(is) foram feitas análises de DBO₅, teor de cloretos e turbidez.

3.6.1. Tratamento foto-Fenton

O estudo de pH para o processo foto-Fenton foi realizado na faixa de 2,0 a 5,0, a uma taxa de variação de 0,5. A concentração dos reagentes H₂O₂: Fe²⁺ (Fe²⁺ obtido do FeSO₄.7H₂O) para o determinação do pH ótimo foi de 500:5 (mg L⁻¹). A DQO foi medida como fator para verificação da eficiência do processo.

A concentração dos reagentes e a proporção entre eles também foi avaliada buscando-se alcançar uma eficiência na redução na DQO. Para tanto, foi utilizado um planejamento por superfície de resposta do tipo “*central composite*”, no qual 12 experimentos foram realizados em 1 bloco, sendo 3 repetições no ponto central. As variáveis independentes são representadas pelas concentrações de peróxido de hidrogênio e Fe²⁺ e a variável dependente foi representada pela porcentagem de redução de COT. Foram escolhidas concentrações mínimas e máximas de peróxido de hidrogênio e Fe²⁺, baseadas na eficiência do tratamento, conforme citado por RABELO (2005). A partir daí, todas as outras concentrações foram calculadas de acordo com o planejamento experimental adotado. A tabela 1 mostra o planejamento adotado para o tratamento foto-fenton, onde X₁ e X₂ representam variáveis codificadas.

Tabela 1. Planejamento “*central composite*” adotado no processo foto-Fenton

Experimentos	X_1	X_2	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)
1	-1	-1	153,00	1,53
2	+1	-1	607,00	1,53
3	-1	+1	153,00	6,07
4	+1	+1	607,00	6,07
5	-1,41	0	60,00	3,80
6	+1,41	0	700,00	3,80
7	0	-1,41	380,00	0,60
8	0	+1,41	380,00	7,00
9	0	0	380,00	3,80
10	0	0	380,00	3,80
11	0	0	380,00	3,80
12	0	0	380,00	3,80

A partir das respostas obtidas em cada um dos experimentos através da variável dependente (porcentagem de redução de COT), fez-se uma superfície de resposta, mostrando o ponto ótimo do planejamento e, portanto, as melhores proporções entre H₂O₂ e Fe²⁺ a serem utilizadas para os efluentes “alta carga 2” e “efluente tratado”.

O tempo de funcionamento do sistema, ou seja, o tempo em que o efluente recirculava através do fotoreator era de 2 horas. Esse tempo foi suficiente para que todo o peróxido de hidrogênio atingisse um residual menor que 14 mg L⁻¹.

3.6.2. Tratamento H₂O₂/UV

Para o tratamento H₂O₂/UV, a faixa de pH estudada foi de 3 a 10, variando-se o pH de 1 em 1. Os melhores resultados obtidos foram em meio ácido, próximo a 3. Entretanto, o pH 8,0 foi escolhido por ser o pH original de

coleta do efluente. A concentração de H_2O_2 utilizada para estudo do pH foi de 700 mg L^{-1} .

Em relação à concentração de peróxido de hidrogênio, foram realizados experimentos a concentrações de 100, 300, 500, 700, 900 e 1100 mg L^{-1} . Cada um desses experimentos contou com uma repetição.

O tempo de recirculação do efluente no fotoreator foi de 3 horas. Esse tempo foi suficiente para se obter o máximo decaimento do peróxido de hidrogênio detectável (14 mg L^{-1}) dosando-se H_2O_2 a concentração de 1100 mg L^{-1} , que foi a maior entre as concentrações estudadas. Dessa forma, para todas as outras concentrações, o tempo de recirculação também foi de 3 horas.

3.6.3. Tratamento TiO_2/UV

O dióxido de titânio foi usado em suspensão, sendo que ao final do processo foi recuperado por filtração em papel de filtro quantitativo.

As concentrações de TiO_2 utilizadas foram 250 mg L^{-1} , 500 mg L^{-1} e 1000 mg L^{-1} . Os experimentos utilizando-se essas concentrações foram realizados em duplicata.

A faixa para estudo do pH foi de 3 a 10, variando-se os valores de pH de 1 em 1. Não foi notado grandes variações para decaimento de DQO, principalmente em valores de pH acima de 6. Apesar disso, o pH para o tratamento TiO_2/UV foi o pH 8,0, que era o pH original dos efluentes coletados. O tempo de reação para esse tratamento foi de 3 horas.

3.6.4. Tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$

Os reagentes, peróxido de hidrogênio e dióxido de titânio, combinados tiveram suas concentrações definidas a partir de um planejamento por superfície de resposta através do “*central composite*”. As concentrações mínimas e máximas de peróxido de hidrogênio e TiO_2 foram escolhidas de maneira a conseguir os melhores resultados na eficiência do tratamento. Dessa forma, todas as outras concentrações foram calculadas de acordo com o planejamento experimental adotado. A tabela 2 mostra as

concentrações usadas para H_2O_2 e TiO_2 , em que X_1 e X_2 apresentam variáveis codificadas.

Tabela 2. Planejamento “*central composite*” adotado no tratamento $H_2O_2/TiO_2/UV$

Experimentos	X_1	X_2	H_2O_2 ($mg L^{-1}$)	TiO_2 ($mg L^{-1}$)
1	-1	-1	188,12	359,00
2	+1	-1	861,88	359,00
3	-1	+1	188,12	891,00
4	+1	+1	861,88	891,00
5	-1,41	0	50,00	625,00
6	+1,41	0	1000,00	625,00
7	0	-1,41	525,00	250,00
8	0	+1,41	525,00	1000,00
9	0	0	525,00	625,00
10	0	0	525,00	625,00
11	0	0	525,00	625,00
12	0	0	525,00	625,00

Após obter as respostas dos 12 tratamentos, uma superfície de resposta foi estimada, tendo-se como variável dependente os valores de redução de COT, em porcentagem.

O tempo de recirculação do efluente para o tratamento $H_2O_2/TiO_2/UV$ era de 3 horas, devido à velocidade de decaimento do H_2O_2 . Neste tratamento também o dióxido de titânio foi recuperado no final do processo por filtração com papel de filtro quantitativo. Operou-se esse tratamento a pH igual a 8,0.

3.7. Equipamentos

Para promover as análises e preparar os efluentes para os tratamentos, alguns equipamentos foram utilizados e estão listados na Tabela 3.

Tabela 3 – Equipamentos utilizados durante os experimentos e preparo das amostras

INSTRUMENTO	MARCA	MODELO
Analisador de AOX	Euroglas	ECS 1600
Analisador de COT	SHIMADZU	TOC-5000A
Balança Analítica	METTLER TOLEDO	AB 204-S
Bomba Peristáltica	MASTER FLEX/LS	7523-70
Bomba de Vácuo	FABRE PRIMAR	341
Espectrofotômetro de UV/VIS	VARIAN	CARY 50 Conc
Espectrofotômetro de UV/VIS	MERCK	Nova 60
Estufa	FANEN	315 SE
Medidor de pH	WTW	340i
Termoreator	MERCK	TR 300

3.8. Reagente e brancos

Os reagentes utilizados durante os experimentos tinham grau analítico PA ou equivalente. O dióxido de titânio utilizado foi o Degussa P25. Todas as análises foram realizadas com duas ou três determinações. Além disso, era realizado um branco de reagentes com objetivo de avaliar possíveis interferências.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização físico-química dos efluentes

No Quadro 5 são apresentados os resultados da caracterização físico-química dos efluentes coletados na CENIBRA.

Quadro 5 – Resultados da caracterização físico-química dos efluentes (mg L⁻¹)

Parâmetros	1ª coleta* (mg L ⁻¹)		2ª coleta* (mg L ⁻¹)	
	Alta Carga 2	Efluente final (tratado)	Alta Carga 2	
Cloretos	269±15	310±19	312±24	
Cor	656±14	1474±21	1302±26	
DBO ₅	411±34	13±6	470±31	
DQO	880±25	403±5	1383±27	
pH	8,0	8,3	7,1	
COT	418±13	126±6	592±20	
SST	208±20	19±8	224±31	
AOX	5,3±0,6	3,9±0,3	6,2±0,5	

* média de três repetições ± desvio padrão

O efluente final (tratado) coletado foi suficiente para realização de todas as etapas necessárias e destinados ao seu uso. O efluente Alta Carga 2 da 1ª coleta foi utilizado nos tratamentos foto-Fenton, H₂O₂/UV e TiO₂/UV, restando apenas o tratamento H₂O₂/TiO₂/UV, que foi realizado com o efluente da 2ª coleta.

Os efluentes Alta Carga 2, coletados em épocas diferentes, sofreram algumas variações importantes em suas características físico-químicas. Tais

variações podem ser justificadas, considerando-se que a fábrica da CENIBRA permaneceu inoperante por um período entre as duas coletas, sendo a segunda coleta realizada após aproximadamente 30 dias em que a fábrica voltou ao seu funcionamento. Sabe-se que algumas modificações realizadas dentro da fábrica foram feitas, como a mudança da tecnologia do digestor, visando melhorar a qualidade da polpa. Porém, com as modificações ocorridas e levando em consideração problemas internos da fábrica, houve ineficiência na lavagem da polpa marrom no primeiro estágio de branqueamento, de modo a prejudicar a qualidade do efluente, aumentando significativamente o teor de matéria orgânica e, conseqüentemente os parâmetros de análise ligados a ela como cor, DQO, COT e diminuindo a relação DBO_5/DQO , que passou de 0,47 da primeira coleta para 0,34 da segunda coleta.

A biodegradabilidade ou tratabilidade biológica aeróbia pode ser indicada em termos de 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 brutos da indústria de celulose kraft, a tratabilidade biológica normalmente varia entre 0,3 e 0,6 (SPRINGER, 1993).

Dessa forma, diz-se que o efluente Alta Carga 2 da 1ª coleta apresenta tratabilidade biológica maior que o da 2ª coleta. Já o efluente final, apresenta relação DBO_5/DQO 0,03, indicando baixa biodegradabilidade. Este valor é condizente com a literatura, uma vez que esse efluente já foi submetido ao tratamento secundário, restando praticamente apenas matéria orgânica não biodegradável (recalcitrante) (SPRINGER, 1993).

O uso de reagentes alvejantes a base de cloro no processo de branqueamento justifica o fato de haver altas concentrações de cloreto nos efluentes. A presença de cloretos nos efluentes pode reduzir a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados, principalmente se a concentração desse ânion na amostra for muito alta e ultrapassar valores de 2500 mg L^{-1} para o processo foto-Fenton (MACIEL et al, 2004). No caso da fotocatalise

heterogênea, ânions inorgânicos como cloretos, sulfatos e fosfatos inibem o processo, podendo reduzir a taxa de fotomineralização de 20-70%, devido à adsorção dos íons nos sítios oxidantes do catalisador, competindo pela adsorção do contaminante (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

O pH dos efluentes, ligeiramente alcalino, é normal para as condições de fábrica, já 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 (RABELO, 2005). Por isso, o pH da reação foto-Fenton deve ser ajustado para que não ocorra a precipitação dos hidróxidos de ferro insolúveis, impedindo a ação dos íons ferrosos na geração dos radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$) quando o pH for maior que 4,0 (TITUS, 2004). Para os tratamentos oxidativos envolvendo peróxido de hidrogênio e dióxido de titânio, o pH não influencia grandemente a remoção de matéria orgânica. Porém, dependendo das propriedades dos substratos orgânicos a serem degradados, o pH pode influenciar as taxas de oxidação desses substratos (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Em relação as normas legais estabelecidas em Minas Gerais, o efluente final apresenta DBO_5 adequada para o lançamento em corpos receptores. Contudo, a DQO possui valor bem superior àquele estabelecido pelo COPAM.

4.2. Processo Foto-Fenton

4.2.1. Estudo do pH

Para o processo foto-Fenton, utilizou-se como material de partida o efluente final, cuja DQO inicial era $402,4 \text{ mg L}^{-1}$. O pH estudado variou de 2 a 5 e as concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} foram, respectivamente, 500 mg L^{-1} e 5 mg L^{-1} . A proporção, portanto, estabelecida entre $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ foi de 100:1. Tal proporção foi baseada nos resultados de melhor eficiência para efluentes de indústria de celulose kraft (RABELO, 2005; PÈREZ et al., 2002). A Figura 6 mostra a variação da DQO em função do pH.

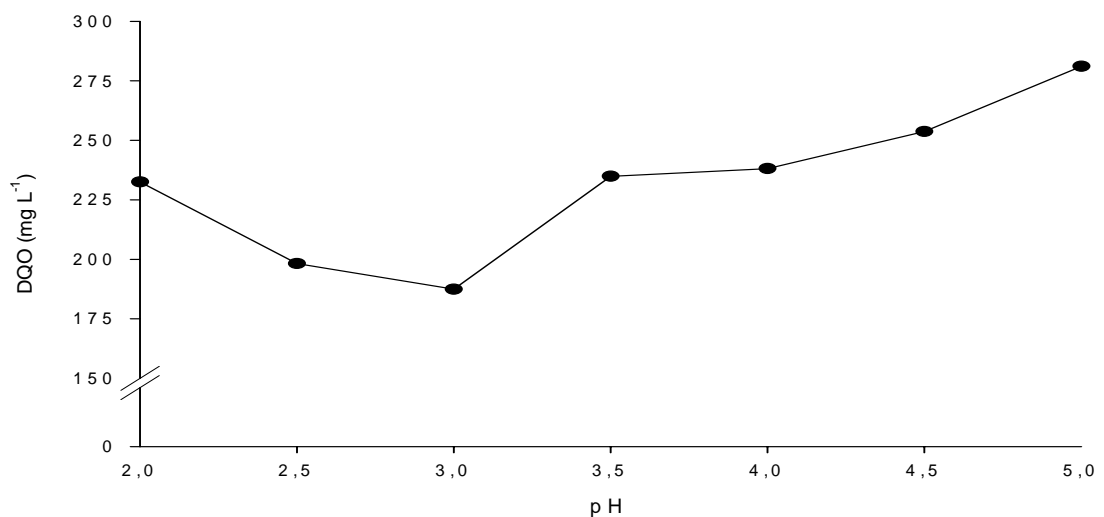


Figura 6 – Estudo do pH para o tratamento foto-Fenton, cujo tempo de reação foi de 2 horas. DQO inicial: 398,0 mg L⁻¹.

Verifica-se, a partir da Figura 6 que os menores valores de DQO são alcançados em pH 3,0 e 2,5, onde se conseguiu remoção de 53% e 50%, respectivamente. Como já era esperado, em pH acima de 4,0 há formação de hidróxido de ferro (III), impedindo a atuação do ferro na forma 2+. Em pH muito baixo, pode haver formação do complexo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$ (BENKELBERG & WARNECK, 1995). A literatura reporta trabalhos relatando que o melhor pH para o processo foto-Fenton é em torno de 3 e 4. Porém o tipo de substrato orgânico presente na amostra pode influenciar a sua degradação, dependendo do pH do meio.

Para o tratamento foto-Fenton, o pH 3,0 foi escolhido como pH de trabalho.

4.2.2. Estudo do decaimento de H₂O₂

A importância do estudo do decaimento de H₂O₂ vem do fato de que esse reagente, além de provocar uma diminuição no teor de matéria orgânica, provoca um aumento na absorvância em 605 nm pela redução dos íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ a Cr^{3+} , interferindo no resultado da análise de DQO. RABELO (2005) avaliou a interferência do residual de H₂O₂ na análise de DQO e

concluiu que, em concentrações inferiores a 40 mg L⁻¹, este reagente não causa variações apreciáveis no valor da DQO dos efluentes. Este mesmo autor destaca que em valores de DQO entre 50 e 200 mg L⁻¹, o uso do peróxido altera a DQO, mas essa alteração pode ser corrigida através do método de adição de padrão.

Conforme já citado anteriormente, o método para determinação da concentração de H₂O₂ na amostra foi a iodometria.

As concentrações de H₂O₂ foram monitoradas no processo foto-Fenton em intervalos de 15 minutos e o efluente utilizado para monitorar o consumo de H₂O₂ foi o efluente final. É notável o efeito catalítico do Fe²⁺ em relação aos outros processos oxidativos aplicados. Além disso, maiores concentrações de Fe²⁺ aumentam a velocidade da reação se comparado a processos que utilizam pequenas concentrações desse íon. A Figura 7 mostra o decaimento do H₂O₂ em função do tempo para diferentes concentrações de peróxido e proporções de H₂O₂:Fe²⁺, em pH 3,0.

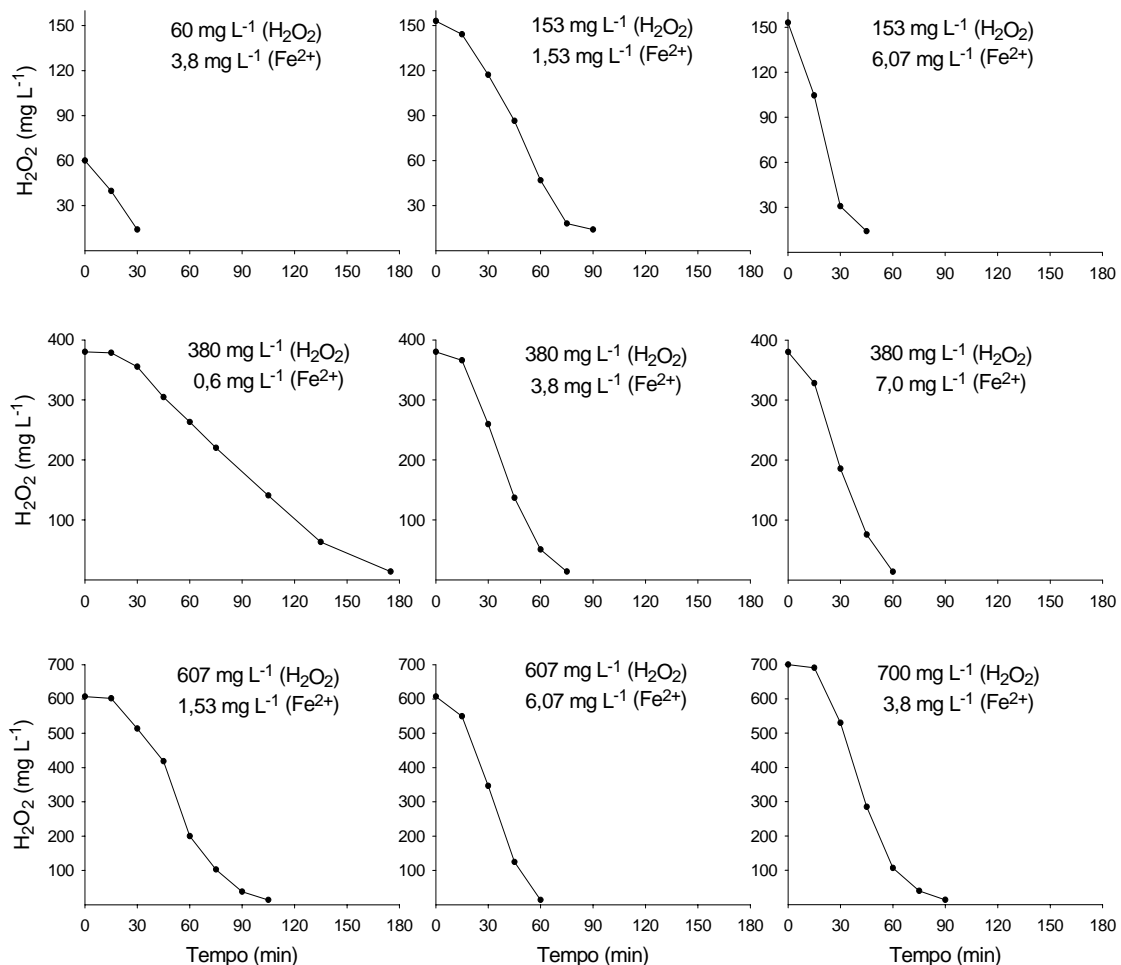


Figura 7 – Decaimento de H₂O₂ em relação ao tempo para o tratamento foto-Fenton.

Nota-se que, para as mesmas concentrações de peróxido utilizadas, quanto maior o teor de Fe²⁺ adicionado, menor o tempo requerido para o decaimento quase completo de H₂O₂ na amostra. Entre todas as amostras, a de proporção 380 H₂O₂: 0,6 Fe²⁺ (mg L⁻¹) atingiu o tempo de 180 minutos para que o H₂O₂ decaísse para 14 mg L⁻¹ (limite de detecção). Essa amostra permaneceu no fotoreator por 195 minutos a fim de garantir o consumo total do peróxido de hidrogênio. As demais amostras permaneceram no fotoreator por 120 minutos.

Em todos os casos, pode-se observar uma pequena diminuição no teor de H₂O₂ nos primeiros 15 minutos. Quando utiliza-se proporções iguais ou maiores que 100:1 (H₂O₂:Fe²⁺), o consumo de peróxido parece ser mais bem distribuído ao longo do tempo do que quando se utiliza proporções

menores que 100:1. Uma maior quantidade de Fe^{2+} no sistema acelera o consumo de H_2O_2 , uma vez que esse íon reage com o H_2O_2 , acelerando a formação dos radicais $\bullet\text{OH}$, que oxidam e/ou mineralizam a matéria orgânica presente.

4.2.3. Estudo das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} por planejamento em estrela (Central Composite)

Para a determinação das concentrações reagentes, foi realizado um planejamento por superfície de resposta do tipo “Central Composite”. Através desse planejamento, determinam-se as quantidades mínima (-1,41) e máxima (+1,41) de cada reagente. Os valores intermediários àqueles, são calculados com base em um planejamento, de modo a se obter a(s) melhor(es) região(ões) através de 12 experimentos. A Tabela 4 mostra as variáveis codificadas X_1 e X_2 e as concentrações reais utilizadas nos experimentos. Além disso, são explicitados os valores das remoções de DQO, cor e COT para o efluente final.

Tabela 4 – Remoções de DQO, cor e COT no efluente final através de 12 experimentos para tratamento foto-Fenton.

Experi- mentos	X_1	X_2	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg L^{-1})	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mg L^{-1})	Remoção DQO (%)	Remoção cor (%)	Remoção COT (%)
1	-1	-1	153,00	1,53	13,7	0,9	16,7
2	+1	-1	607,00	1,53	63,4	97,3	80,3
3	-1	+1	153,00	6,07	16,5	1,6	15,7
4	+1	+1	607,00	6,07	63,1	90,0	71,4
5	-1,41	0	60,00	3,80	3,7	1,7	3,0
6	+1,41	0	700,00	3,80	78,4	100	91,1
7	0	-1,41	380,00	0,60	42,3	74,8	47,1
8	0	+1,41	380,00	7,00	38,6	45,2	38,1
9	0	0	380,00	3,80	45,8	50,8	42,1
10	0	0	380,00	3,80	35,9	56,3	45,9
11	0	0	380,00	3,80	47,4	54,6	43,0
12	0	0	380,00	3,80	50,4	57,0	44,9

Os experimentos 9, 10, 11 e 12 constituem as repetições em torno do ponto central do experimento. Para esses experimentos, o desvio padrão dos valores de DQO, cor e COT são respectivamente 25,2; 40,9 e 2,2. Para as reduções de DQO, cor e COT, o desvio padrão é de 5,1; 3,4 e 2,5. No entanto, o erro devido às repetições em torno do ponto central é homogêneo, representando uma estimativa para os outros experimentos.

A partir da Tabela 4, foram construídos gráficos comparativos, em que é possível prever os tratamentos mais eficientes para o processo foto-Fenton. A Figura 8 mostra os gráficos com os 12 tratamentos executados.

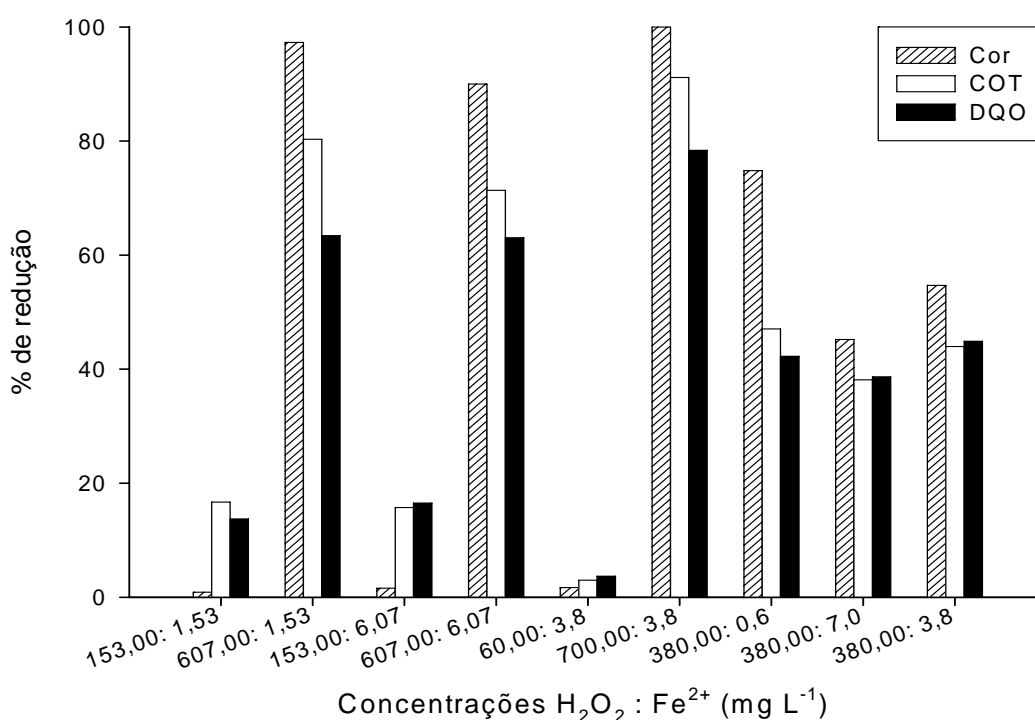


Figura 8 – Remoções de COT, DQO e cor, em %, para tratamento Foto-Fenton através de 12 experimentos para efluente final.

Para o tratamento foto-Fenton em efluente final, utilizando lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, foi possível notar que os maiores valores de remoção de DQO, COT e cor se dão quando as concentrações de peróxido de hidrogênio são altas, sendo que a concentração de Fe^{2+} pouco interfere nas remoções de DQO e COT. Ao se comparar, por exemplo, o experimento

2 com o 4, em que são usadas mesmas quantidades de H_2O_2 e quantidades diferentes de Fe^{2+} , nota-se diferenças muito pouco significativas nas remoções de DQO e COT. Contudo, o experimento 7 é o mais lento, devido a uma menor proporção do catalisador utilizado, conforme pode ser observado pela figura 7.

Comparando-se os experimentos de 7 a 12, em que a concentração de H_2O_2 permanece constante (380 mg L^{-1}), é possível observar que a remoção de cor variou. Esta variação de cor pode ser justificada pelo fato de que na análise de cor é realizada em pH 7,6 e nesse pH pode haver formação de complexos com o Fe^{2+} como policarboxilatos de ferro, absorvem luz na região entre 250 e 580 nm, conferindo maior intensidade de cor ao efluente (NOGUEIRA & MODÉ, 2002).

Dentre todos os experimentos, aquele que apresentou maior eficiência na remoção de matéria orgânica foi o experimento 6, em que se utilizou uma proporção de 700 mg L^{-1} de H_2O_2 para $3,8 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} . Esse tratamento foi capaz de reduzir a DQO em 78% do valor inicial (403 mg L^{-1}) gerando um efluente com DQO em torno de $90,0 \text{ mg L}^{-1}$, que está dentro do limite máximo estabelecido por lei para lançamento de efluentes tratados nos corpos receptores (Minas Gerais, 1987). Porém, há que ser mencionado que tal quantidade de peróxido de hidrogênio, na prática, pode tornar o tratamento inviável economicamente para a indústria, enquanto que concentrações menores de peróxido de hidrogênio poderão viabilizar o uso do tratamento na indústria, apesar de serem menos eficientes.

A partir da análise da variação de DQO e COT para cada tratamento, foi construído o gráfico da Figura 9.

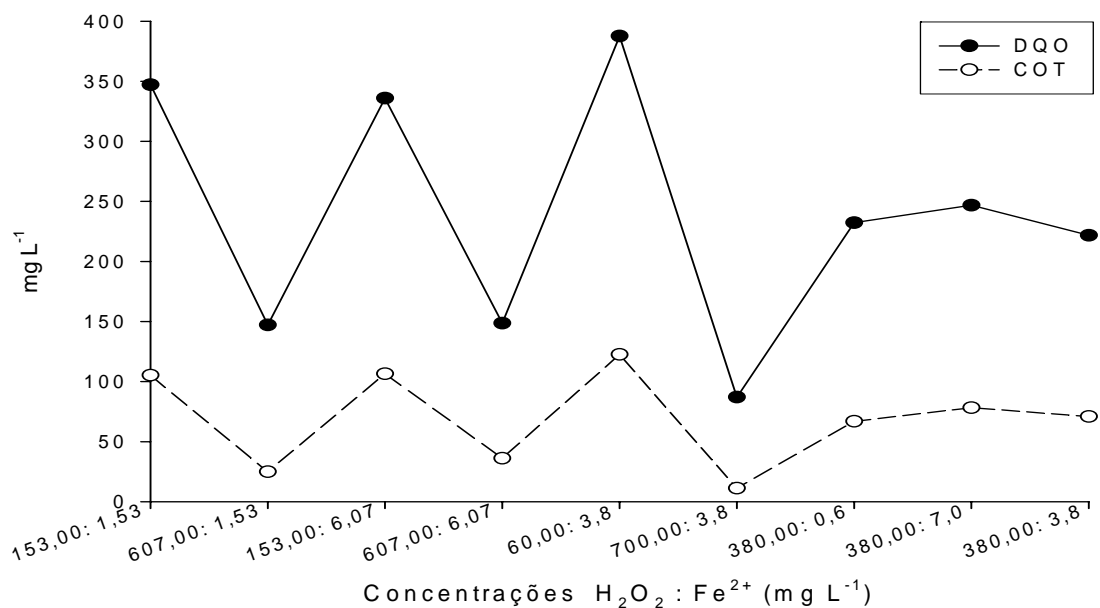


Figura 9 – Relação entre COT e DQO para os experimentos utilizando-se efluente final e aplicando o processo Foto-Fenton

Observa-se, através da figura 9, que há uma relação direta entre DQO e COT quando realiza-se o processo foto-Fenton no efluente final de indústria celulose kraft. Esse comportamento já era esperado, uma vez que ambos os parâmetros medem o teor de matéria orgânica presente na amostra direta ou indiretamente. Na análise de DQO, a matéria orgânica é oxidada pelo uso de $Cr_2O_7^{2-}$, enquanto que o COT quantifica o CO_2 pela mineralização total da matéria orgânica. A medida de COT possui um custo bem mais elevado que a DQO. Porém, nas condições experimentais utilizadas nesse trabalho, os valores de COT poderiam ser previstos através dos resultados obtidos através da DQO.

Foram construídas superfícies de resposta para o planejamento experimental utilizado, sendo cada uma de acordo com uma variável. Através das Figuras 10, 11 e 12 é possível verificar a(s) região(ões) ótimas para remoção de DQO, COT e cor dentro do espaço experimental. Além disso, o modelo matemático utilizado é capaz de prever regiões onde seria possível obter resultados satisfatórios, em relação à eficiência de remoção das variáveis.

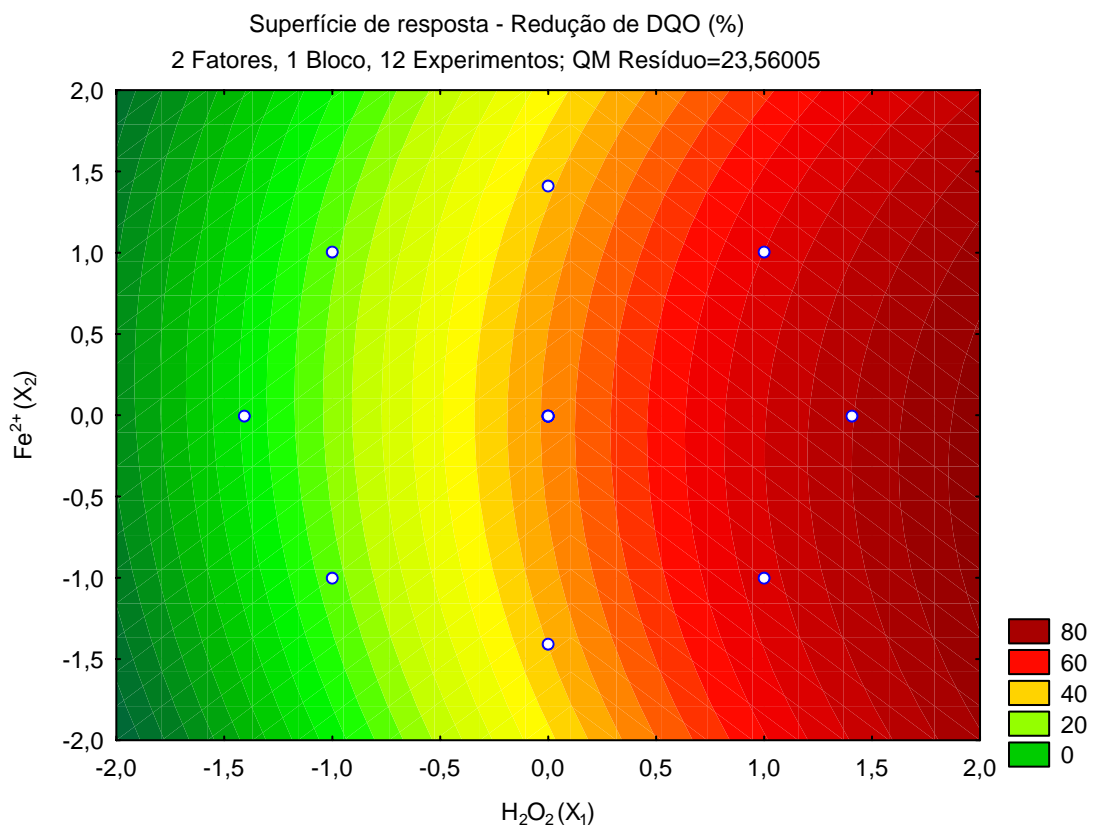


Figura 10 – Projeção da superfície de resposta relativa à redução de DQO no processo foto-Fenton para o efluente final. X₁ representa o valor da concentração de H₂O₂ codificado e X₂ representa o valor da concentração de Fe²⁺ codificado.

Nos eixos X e Y são mostradas as variáveis codificadas das concentrações de H₂O₂ e Fe²⁺. A equação que descreve a superfície de resposta é $z = 44,89 + 25,27X_1 - 2,33X_1^2 - 0,33X_2 - 2,62X_2^2 - 0,79X_1X_2$, em que z é a redução de DQO. O planejamento prevê, fora do espaço experimental, uma região onde a porcentagem de remoção de DQO é maior (em torno de 80%). Dentro da região estudada, os pontos que deram as melhores respostas são aqueles em que a concentração de peróxido de hidrogênio é mais elevada, sendo que as concentrações de Fe²⁺ pouco interferem na remoção de DQO.

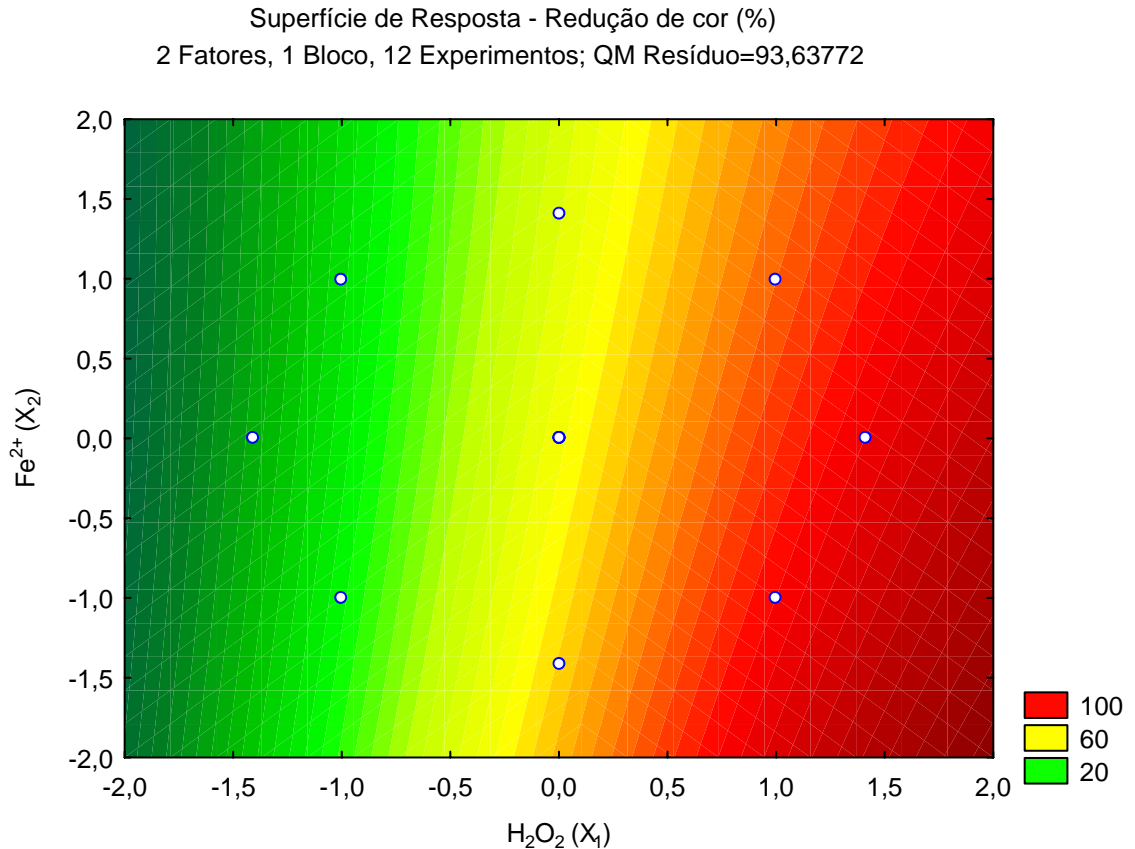


Figura 11 - Projeção da superfície de resposta relativa à redução de cor no processo foto-Fenton para o efluente final. X_1 representa o valor da concentração de H_2O_2 codificado e X_2 representa o valor da concentração de Fe^{2+} codificado.

A equação para a superfície descrita na Figura 11 é $z = 54,69 + 40,55X_1 - 3,93X_1^2 - 6,06X_2 + 0,65X_2^2 - 2,00X_1X_2$, em que z representa a cor.

A tendência da melhor remoção de cor, mostrada pela figura 11, difere em parte daquela mostrada para DQO. De fato, maiores concentrações de H_2O_2 facilitam a remoção de cor, assim como a DQO. Porém, dentro e fora do espaço experimental, há que se observar uma ligeira tendência em se utilizar baixas concentrações de Fe^{2+} .

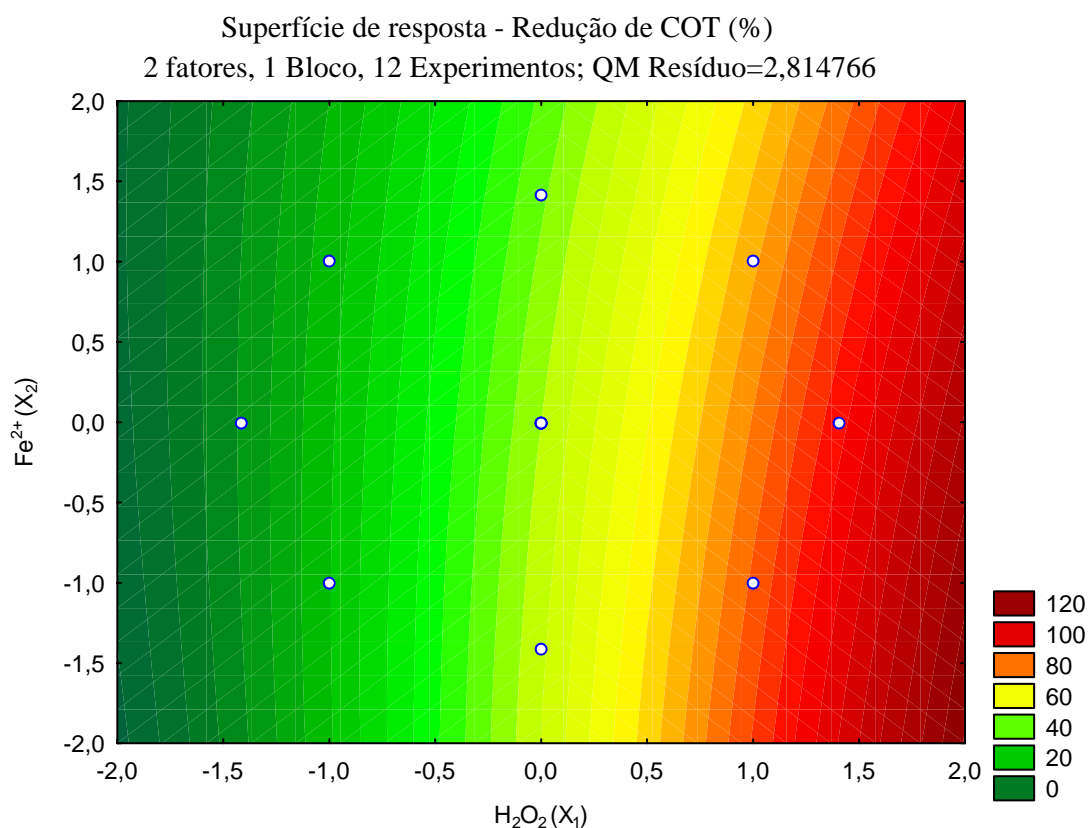


Figura 12 - Projeção da superfície de resposta relativa à redução de COT no processo foto-Fenton para o efluente final. X_1 representa o valor da concentração de H_2O_2 codificado e X_2 representa o valor da concentração de Fe^{2+} codificado.

A projeção da superfície de resposta relativa à redução de COT pode ser comparada com aquela referente à redução de DQO. Assim, a figura 12 mostra tendência em se utilizar maiores quantidades de H_2O_2 , sem maiores alterações em relação a concentração de Fe^{2+} . A equação para a superfície de resposta representada pela Figura 12 é $z=43,97+30,53X_1+1,85X_1^2-2,83X_2-0,39X_2^2-1,97X_1X_2$, em que z é a redução de COT.

As mesmas concentrações e proporções de H_2O_2 e Fe^{2+} foram aplicadas ao efluente Alta Carga 2. A Tabela 5 explicita os valores para cada um dos 12 tratamentos realizados. Para os valores de DQO, cor e COT ($mg\ L^{-1}$) o desvio padrão foi de 4,2; 14,5 e 7,2, respectivamente, em torno do ponto central. Já as reduções desses parâmetros apresentaram desvio padrão de 0,4 e 1,8 para DQO e COT, respectivamente.

Tabela 5 - Remoções de DQO, cor e COT no efluente Alta Carga 2 através de 12 experimentos para tratamento foto-Fenton (pH=3,0)

Experi- mentos	X_1	X_2	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	Remoção DQO (%)	Remoção cor (%)	Remoção COT (%)
1	-1	-1	153,00	1,53	16,2	0,0	23,2
2	+1	-1	607,00	1,53	43,8	0,2	49,2
3	-1	+1	153,00	6,07	13,8	0,0	16,0
4	+1	+1	607,00	6,07	42,9	0,0	45,6
5	-1,41	0	60,00	3,80	0,9	0,0	2,8
6	+1,41	0	700,00	3,80	51,6	2,1	52,7
7	0	-1,41	380,00	0,60	31,1	0,3	26,4
8	0	+1,41	380,00	7,00	33,3	0,0	34,5
9	0	0	380,00	3,80	30,0	0,0	28,9
10	0	0	380,00	3,80	31,1	0,0	32,1
11	0	0	380,00	3,80	30,4	0,0	33,0
12	0	0	380,00	3,80	30,8	0,0	31,5

A Figura 13 mostra, através de gráficos, os resultados das remoções de DQO, cor e COT.

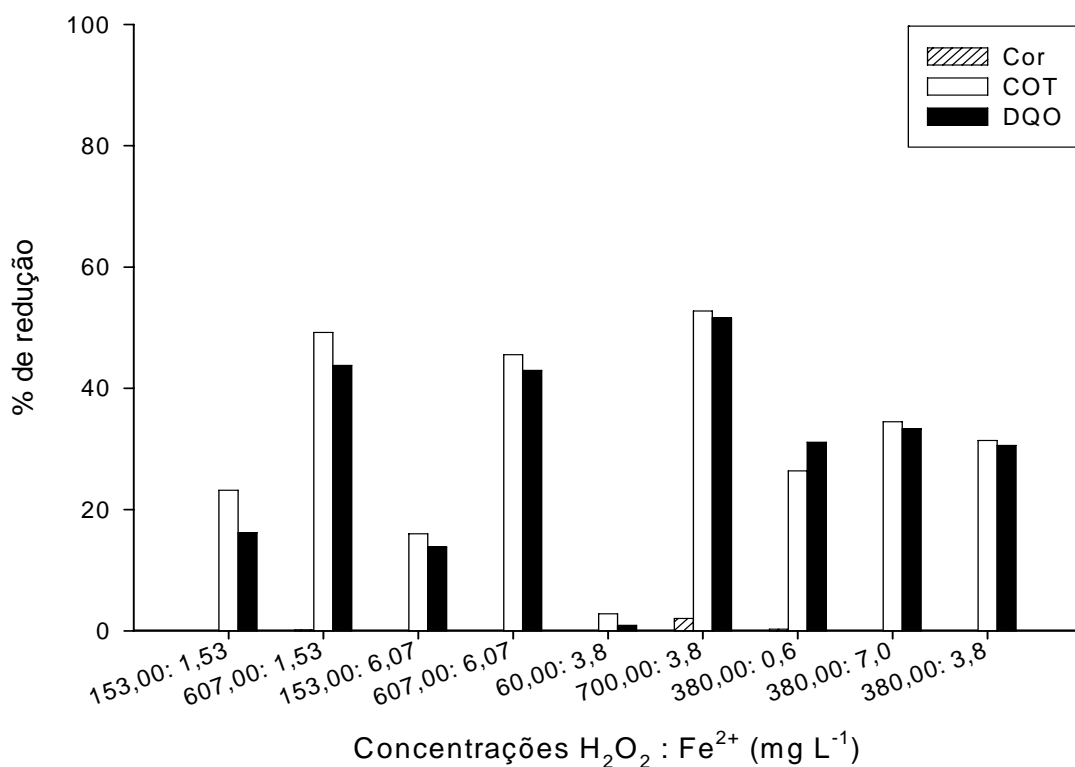


Figura 13 – Remoções de COT, DQO e cor, em %, para tratamento Foto-Fenton através de 12 experimentos para efluente Alta Carga 2.

Uma vez que o efluente Alta Carga 2 utilizado é mais rico em matéria orgânica que o efluente final, os tratamentos aplicados a esse efluente não foram tão eficientes para promover a redução dos parâmetros utilizados para medir o teor de matéria orgânica presente como ocorreu no efluente final.

Como já era esperado, conforme o resultado obtido para o efluente final, as maiores remoções se deram quando foram usadas altas concentrações de peróxido de hidrogênio, sendo que o efeito do Fe^{2+} foi o de catalisar o meio reacional. A melhor resposta foi alcançada utilizando-se concentração de H_2O_2 de $700 mg L^{-1}$ e Fe^{2+} $3,8 mg L^{-1}$ (remoção de COT e DQO de 52,7 e 51,6%, respectivamente). Os experimentos que utilizaram concentração de $607 mg L^{-1}$ de H_2O_2 também apresentaram resultados satisfatórios, sendo a redução de DQO e COT, atingiu, em média, 40%.

A aplicação de um POA antes do tratamento biológico não é vantajoso do ponto de vista da eficiência na remoção da matéria orgânica,

quando comparado à aplicação dos POA's como tratamento terciário. Uma vantagem de se utilizar POA para tratar esse tipo de efluente é que o volume produzido desse rejeito é bem menor que o do efluente final, tornando-o mais facilmente tratável. Dessa forma, mesmo sendo menos eficiente que o tratamento terciário (onde o tratamento é aplicado no efluente final), o processo foto-Fenton poderia ser utilizado com o objetivo de melhorar reduzir a DQO desse efluente, antes do tratamento biológico, desde que o residual de peróxido não prejudicasse a atuação dos microrganismos na degradação da matéria orgânica. Além disso, o radical hidroxil não é seletivo, e, dessa forma sua oxidação não se restringiria apenas à reduzir a matéria orgânica biodegradável, de modo que o tratamento biológico complementasse a oxidação.

A avaliação da remoção de cor para o efluente Alta Carga 2 praticamente não apresentou mudança na coloração após o tratamento Foto-Fenton. Nesse caso, pode estar ocorrendo degradação de parte da matéria orgânica em compostos que apresentam menor massa molar, mas que contém grupamentos cromóforos. No entanto, um estudo mais detalhado deve ser executado com objetivo de verificar, de fato, a falta de alteração na cor nesse efluente.

A Figura 14 mostra o gráfico comparativo entre a DQO e o COT para o efluente Alta Carga 2, cuja finalidade é confirmar a relação entre essas grandezas.

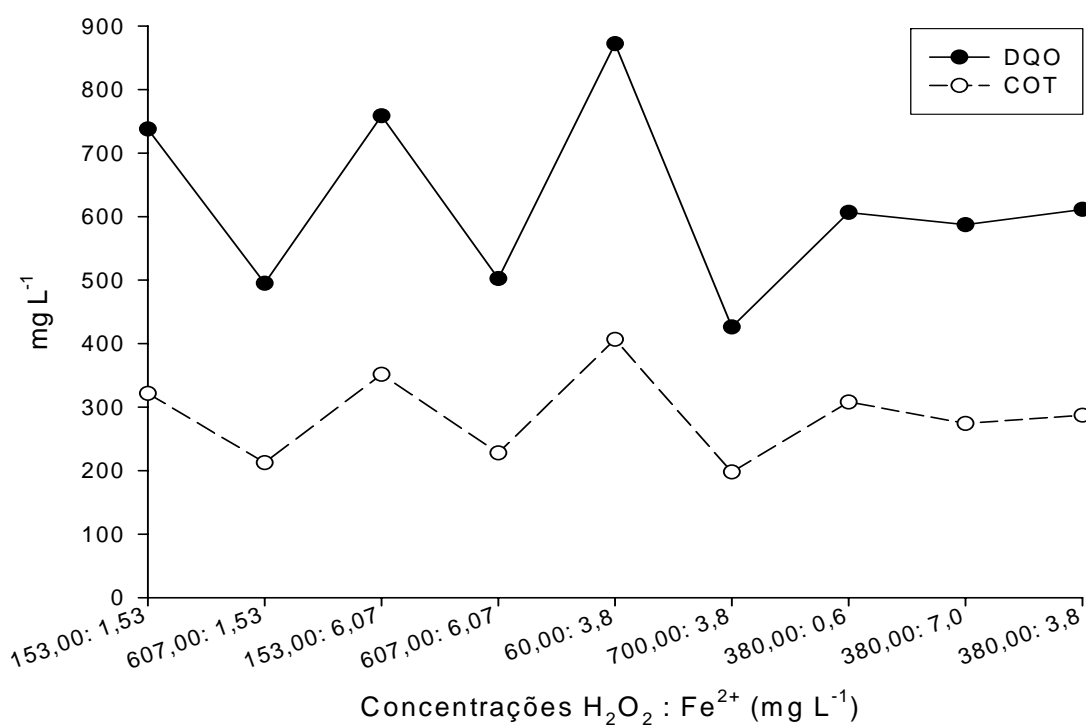


Figura 14 – Relação entre a DQO e o COT para efluente Alta Carga 2 através do processo foto-Fenton.

As superfícies de resposta para o processo foto-Fenton aplicadas ao efluente Alta Carga 2 são mostradas nas figuras 15 e 16, para DQO e COT, respectivamente. Uma vez que os resultados relativos a cor foram praticamente todos nulos, sem maiores diferenças significativas entre os experimentos, não sendo construída a superfície de resposta para essa variável.

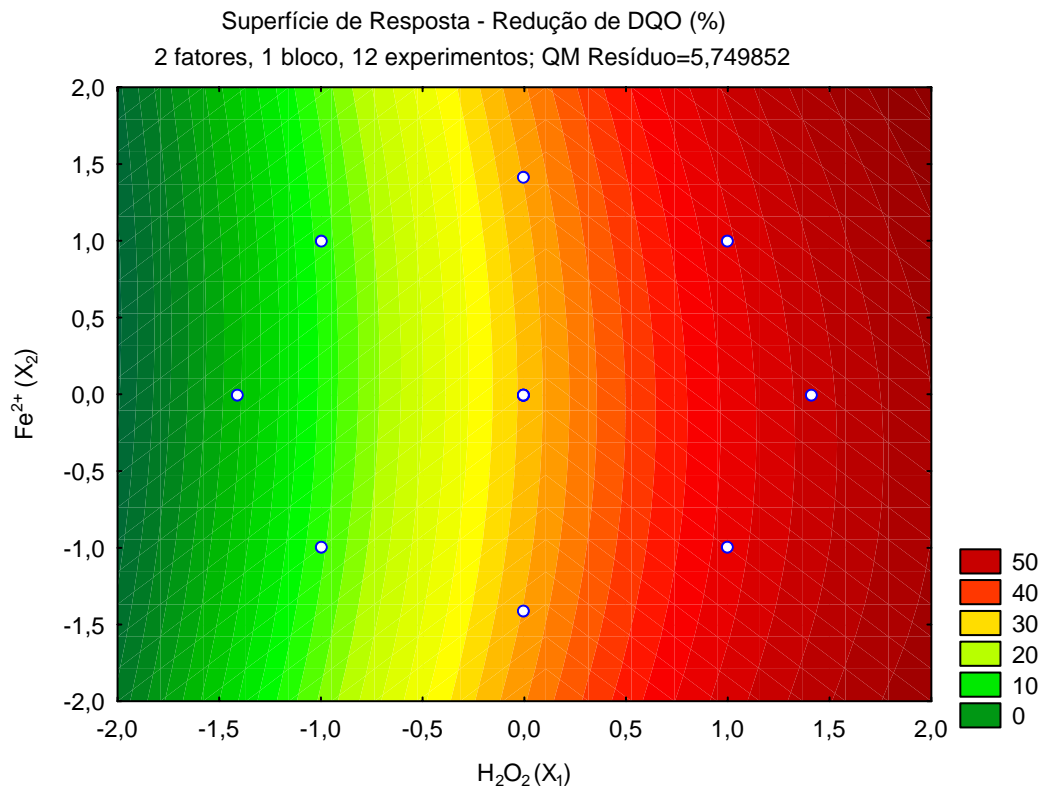


Figura 15 - Projeção da superfície de resposta relativa à redução de DQO no processo foto-Fenton para o efluente Alta Carga 2. X_1 representa o valor da concentração de H_2O_2 codificado e X_2 representa o valor da concentração de Fe^{2+} codificado.

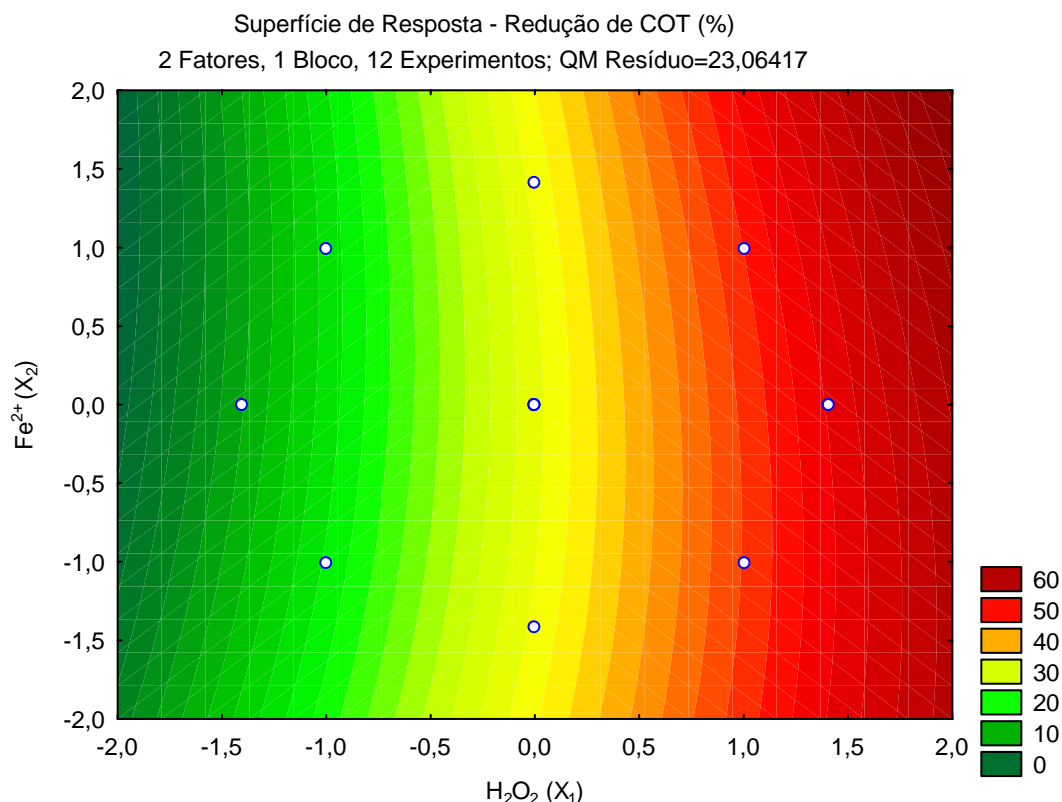


Figura 16 - Projeção da superfície de resposta relativa à redução de COT no processo foto-Fenton para o efluente Alta Carga 2. X_1 representa o valor da concentração de H_2O_2 codificado e X_2 representa o valor da concentração de Fe^{2+} codificado.

A equação correspondente a redução de DQO (z) é $z = 30,57 + 16,06X_1 - 2,18X_1^2 - 0,01X_2 + 0,82X_2^2 + 0,37X_1X_2$ (Figura 15). Para a redução de COT, a equação é $z = 31,37 + 15,80X_1 - 0,69X_1^2 + 0,07X_2 + 0,62X_2^2 + 0,87X_1X_2$ (Figura 16).

As superfícies de resposta envolvendo reduções de DQO e COT para o efluente Alta Carga 2, mostram-se similares entre si e entre o mesmo tratamento aplicado ao efluente final. A região experimental ótima para remoção do material orgânico é dependente das altas concentrações de H_2O_2 no experimento.

Com intuito de medir a biodegradabilidade do efluente Alta Carga 2 após o tratamento foto-Fenton, foi realizada análise de DBO_5 para o ponto do planejamento que apresentou maior eficiência na remoção de matéria orgânica ($700 \text{ mg L}^{-1} H_2O_2 : 3,8 \text{ mg L}^{-1} Fe^{2+}$). O resultado da DBO_5 para essa

amostra, em mg L^{-1} , foi de $205,6 \pm 31$ (média de 3 repetições \pm desvio padrão), indicando uma relação DBO_5/DQO de 0,48, que é praticamente igual àquela apresentada pelo efluente antes do tratamento foto-Fenton.

4.3. Processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

4.3.1. Estudo do pH

O pH para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi analisado, variando-o de 3 a 10. A Figura 17 representa o gráfico de variação da DQO em função de diferentes pH's para tratamento em efluente final. A concentração de H_2O_2 foi de 700 mg L^{-1} e o tempo necessário para que o peróxido fosse consumido foi de 3 horas.

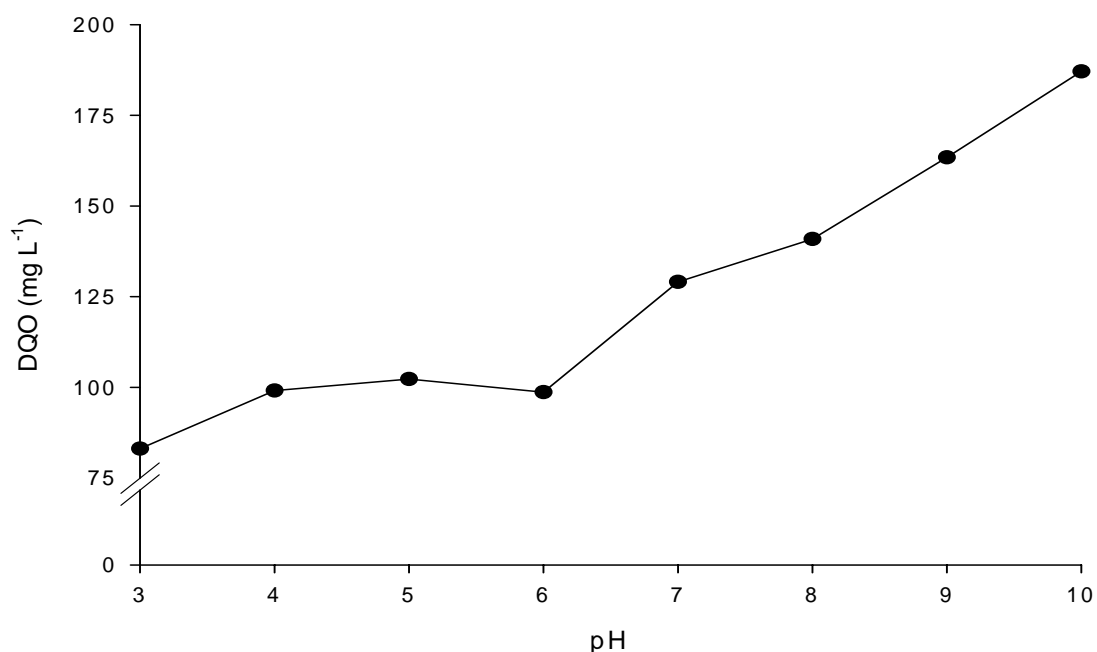


Figura 17 – Estudo do pH para o tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

O menor valor de DQO foi registrado em pH 3,0; apesar de todos os valores de pH menores que 6,0 mostrarem resultados mais eficientes que aqueles maiores que 6,0. Dessa forma, mesmo que o meio ácido contribua para minimizar a DQO, o pH de trabalho escolhido para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foi 8,0. A escolha desse pH de trabalho teve, como principais

justificativas, o fato desse ser esse pH o original do efluente, não haver interferência pela ação de outro reagente como Fe^{2+} , por exemplo; além de esse pH não ter apresentado grandes diferenças de DQO de pH's menores.

4.3.2. Estudo do decaimento de H_2O_2

O decaimento de H_2O_2 para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ é mais demorado que o processo foto-Fenton, uma vez que não há presença de catalisador. Nesse caso, o consumo de H_2O_2 foi monitorado em intervalos fixos de 30 minutos. A Figura 18 mostra o consumo de H_2O_2 , em função do tempo de reação.

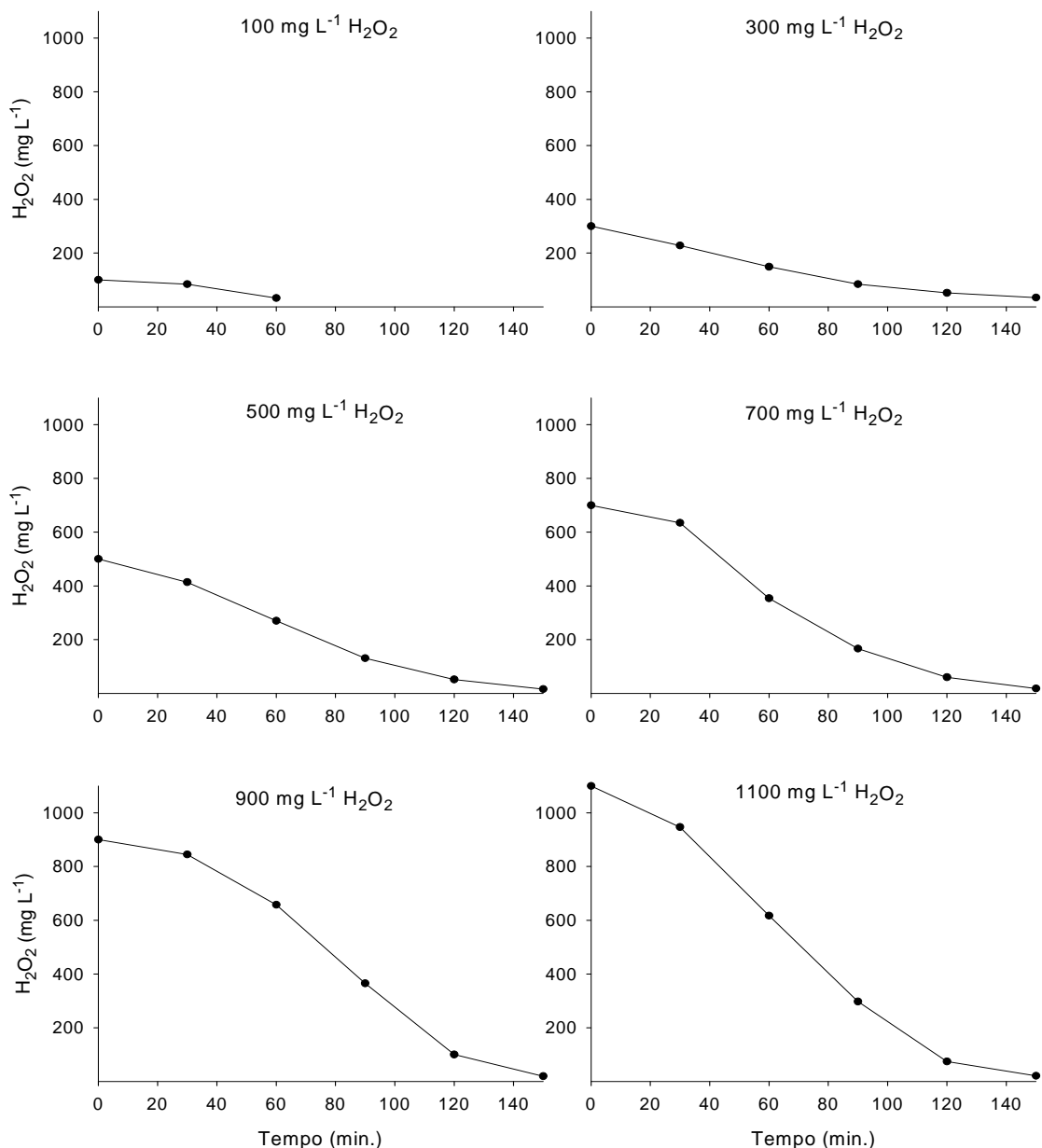


Figura 18 – Gráficos de decaimento de H_2O_2 em função do tempo para o tratamento H_2O_2/UV para o efluente final.

Os gráficos representados pela Figura 18 mostram um decréscimo uniforme da concentração de peróxido no meio reacional. Um fator interessante é que o tempo de consumo de H_2O_2 , com exceção do tratamento em que se utilizou $100\ mg\ L^{-1}$, foi o mesmo independente da concentração inicial. Por esse motivo, os tratamentos H_2O_2/UV realizados foram mantidos por 180 minutos para garantir o consumo do H_2O_2 .

4.3.3. Estudo das concentrações de H₂O₂

Sendo um tratamento univariado, foram utilizadas diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio de maneira atingir um ponto ótimo do tratamento. As concentrações de H₂O₂ foram estudadas de 100 a 1100 mg L⁻¹, variando-se as unidades em intervalos fixos de 200. Cada experimento foi realizado em duplicata.

Através da Tabela 6, observa-se como se deram as remoções de DQO, cor e COT em diferentes concentrações de H₂O₂.

Tabela 6 - Remoções de DQO, cor e COT no efluente final através de 6 experimentos para tratamento H₂O₂/UV

Experimento	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)*	Remoção de cor (%)*	Remoção de COT (%)*
1	100	25 ± 1,90	41 ± 4,22	24 ± 1,93
2	300	41 ± 0,98	68 ± 4,90	59 ± 4,51
3	500	60 ± 7,72	RT**	86 ± 36,67
4	700	66 ± 6,28	RT**	87 ± 11,21
5	900	72 ± 13,72	RT**	88 ± 12,86
6	1100	71 ± 4,63	RT**	88 ± 41,05

* média de duas repetições ± desvio padrão

** remoção total de cor

A Tabela 6 pode ser representada graficamente através da Figura 19.

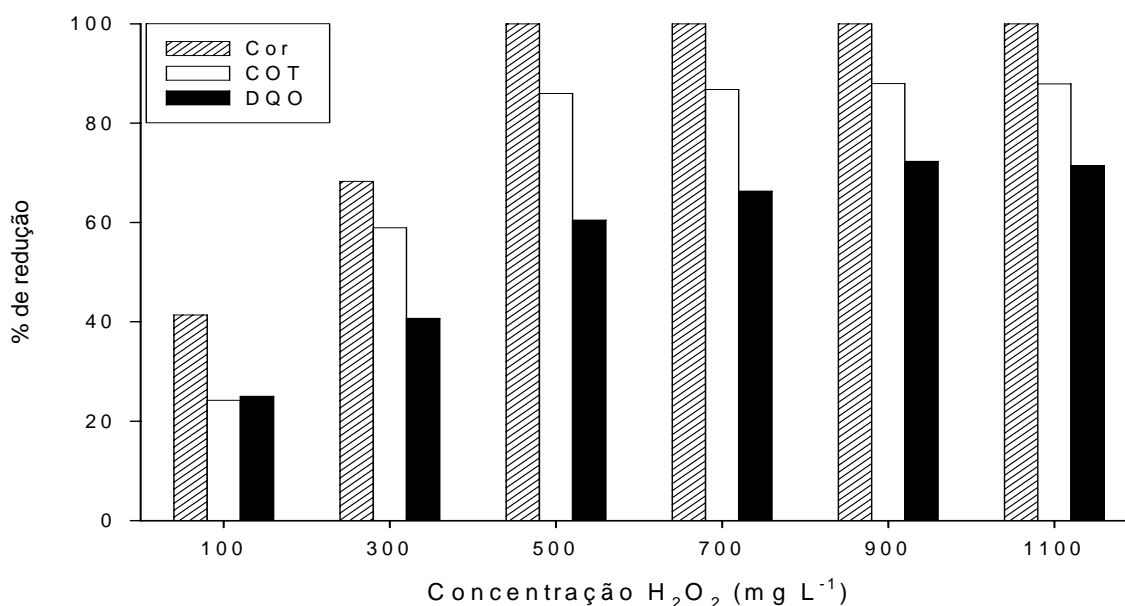


Figura 19 - Remoções de COT, DQO e cor, em %, para tratamento H₂O₂/UV para efluente final.

A análise do gráfico representado pela figura 19 mostra remoção progressiva nas 3 variáveis estudadas até 500 mg L⁻¹ de H₂O₂. A partir desse ponto, porém, não há diferença significativa nas remoções de DQO, cor e COT. O fato das remoções nas concentrações menores que 500 mg L⁻¹ serem progressivas se justifica no fato de que o peróxido de hidrogênio atua como gerador de radicais •OH, de maneira que uma molécula de H₂O₂ gera dois radicais •OH (DANESHVAR et al., 2004). Se houver excesso de peróxido, pode haver combinação entre os radicais •OH, gerando uma molécula de H₂O₂ e estacionando a redução da matéria orgânica a partir de 500 mg L⁻¹, nesse caso. Dessa forma, dependendo do tipo de efluente a ser tratado através do processo H₂O₂/UV, um estudo prévio da melhor concentração a ser utilizada torna-se imprescindível, uma vez que a diminuição de matéria orgânica não está diretamente ligada à quantidade de H₂O₂.

O uso de H₂O₂ a 500 mg L⁻¹ reduziu a DQO em 60% e o COT em 86%. Em relação a DQO, essa redução representa um valor final de 159,0 mg L⁻¹. Tal valor não torna o efluente adequado às condições de lançamento

em corpos d'água, segundo a deliberação normativa do COPAM. Mas, reduz significativamente o impacto ambiental causado pelo mesmo.

Analogamente ao processo foto-Fenton, foi construído um gráfico (Figura 20) em que pode-se comparar a variação da DQO e do COT em função do tipo de experimento realizado. Mais uma vez, verifica-se que há uma relação direta entre DQO e COT para as amostras em estudo.

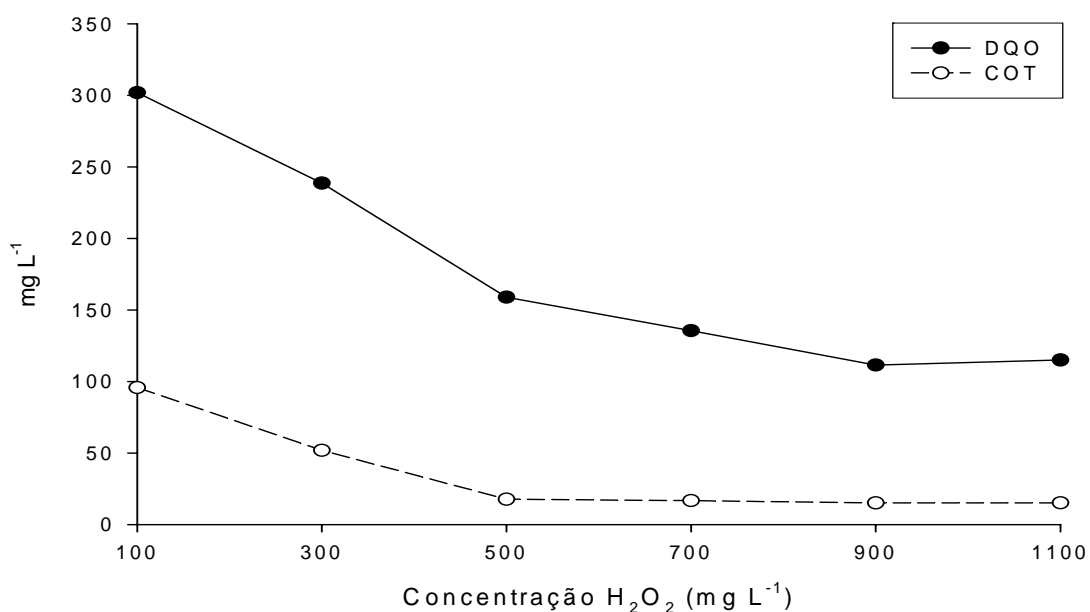


Figura 20 – Relação entre COT e DQO para os experimentos utilizando-se processo H₂O₂/UV no efluente final.

O estudo dos melhores resultados experimentais, ou seja, dos resultados onde houve maiores remoções de DQO, cor e COT através do processo H₂O₂/UV também foi aplicado ao efluente Alta Carga 2. A Tabela 7 representa as remoções das variáveis estudadas, bem como as concentrações utilizadas em cada caso.

Tabela 7 - Remoções de DQO, cor e COT no efluente Alta Carga 2 através de 6 experimentos para tratamento H₂O₂/UV

Experimento	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)*	Remoção de cor (%)*	Remoção de COT (%)*
1	100	9 ± 0,3	IN**	16 ± 5,1
2	300	11 ± 0,5	IN**	21 ± 0,7
3	500	24 ± 0,8	IN**	28 ± 1,6
4	700	55 ± 2,4	IN**	59 ± 1,9
5	900	54 ± 2,0	IN**	56 ± 3,8
6	1100	61 ± 2,4	IN**	57 ± 3,5

* média de duas repetições ± desvio padrão.

** inalterado(a)

A Figura 21 transcreve graficamente os resultados representados na Tabela 7.

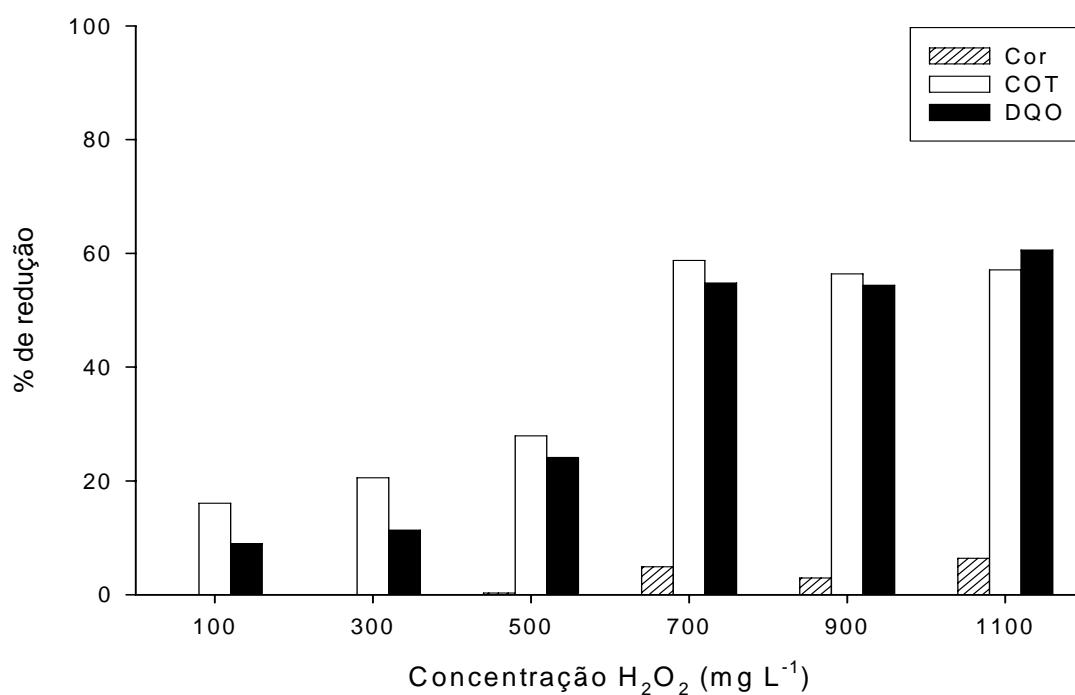


Figura 21 – Remoções de DQO, COT e cor, em %, para tratamento H₂O₂/UV para efluente Alta Carga 2.

Observando-se a Figura 21, é possível afirmar que as remoções de DQO e COT não sofreram diferença significativa a partir de 700 mg L⁻¹.

Como o efluente Alta Carga 2 é mais rico em matéria orgânica que o efluente final, esse acréscimo da concentração de peróxido de hidrogênio, em relação ao efluente final, para 700 mg L^{-1} pode ser justificado devido a esse efluente necessitar de mais quantidade de radicais $\bullet\text{OH}$ para oxidar e/ou mineralizar o material orgânico presente. De acordo com a Figura 21, concentrações de H_2O_2 abaixo de 300 mg L^{-1} alterariam muito pouco as remoções de DQO e COT (em torno de 10%).

Nota-se que tanto para o tratamento foto-Fenton, como para o tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, não há alteração significativa da cor original do efluente Alta Carga 2.

A Figura 22 mostra o gráfico da relação entre DQO e COT para o tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ do efluente Alta Carga 2.

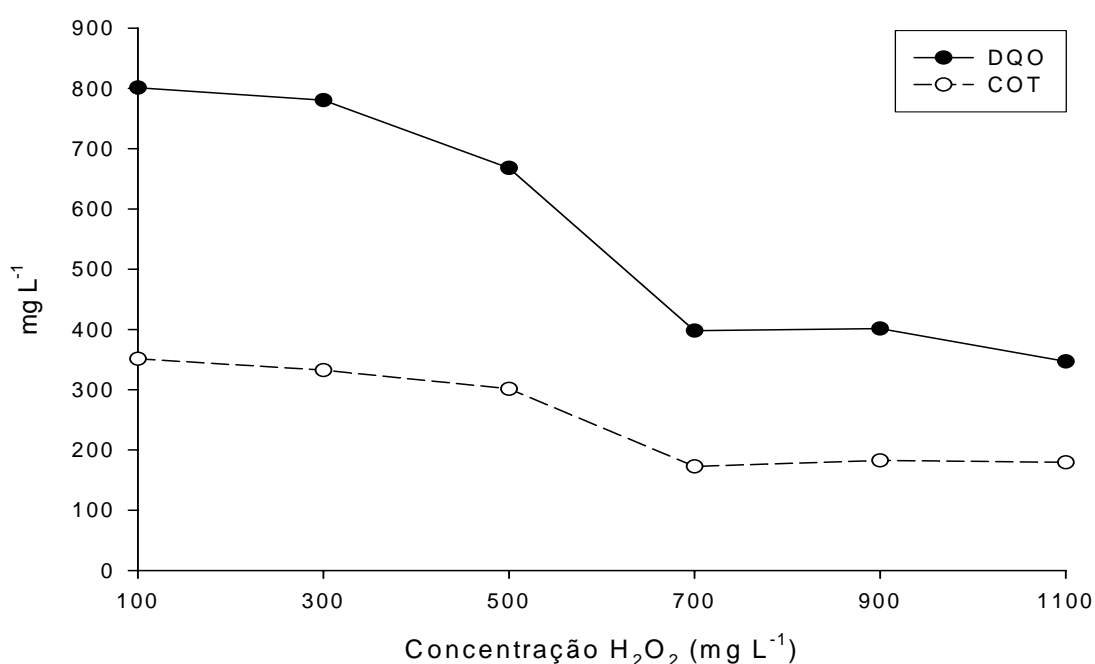


Figura 22 – Relação entre DQO e COT para experimentos em que o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi aplicado no efluente Alta Carga 2.

A biodegradabilidade do efluente Alta Carga 2 foi calculada para os pontos do planejamento em que se alcançou as maiores reduções de DQO e COT. Dessa forma, as análises de DBO_5 para amostras onde as concentrações de H_2O_2 eram de 700 e 1100 mg L^{-1} apresentaram

resultados, em mg L^{-1} , de $182,4 \pm 28$ e $175,8 \pm 32$ (média de 3 repetições \pm desvio padrão). A relação DBO_5/DQO , quando as concentrações de 700 mg L^{-1} e 1100 mg L^{-1} foram utilizadas foi de 0,45 e 0,50, respectivamente.

4.4. Processo TiO_2/UV (Fotocatálise Heterogênea)

4.4.1. Estudo do pH

O estudo do pH para o processo TiO_2/UV foi realizado para concentrações de TiO_2 de 500 mg L^{-1} , com o reagente em suspensão. Para tanto, foram testados valores de pH de 3 a 10, variando-se os valores em intervalos de 1 unidade. A Figura 23 indica a variação de DQO em função do pH.

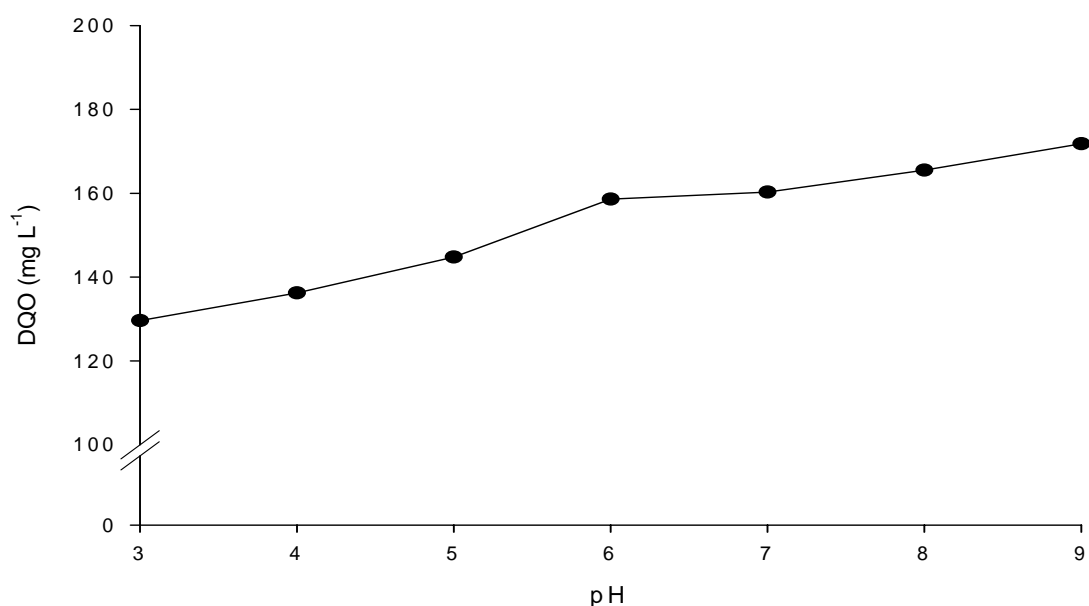


Figura 23 – Estudo do pH para o tratamento TiO_2/UV (fotocatálise heterogênea).

Conforme previsto na literatura, o TiO_2 possui estabilidade em ampla faixa de pH (TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Dessa forma, o pH do sistema foi mantido em 8,0, que foi o pH original do efluente.

4.4.2. Estudo das concentrações de TiO₂

Três diferentes concentrações de TiO₂ foram estudadas com o objetivo de reduzir as variáveis DQO, COT e cor (Tabela 8), tanto para o efluente final quanto para o efluente Alta Carga 2. Cada experimento foi realizado em duplicata.

Tabela 8 – Remoções de DQO, cor e COT no efluente final através de 3 experimentos para tratamento TiO₂/UV.

Experimento	[TiO ₂] (mg L ⁻¹)	Remoção de DQO (%)*	Remoção de cor (%)*	Remoção de COT (%)*
1	250	25 ± 1,1	29 ± 2,6	28 ± 2,5
2	500	29 ± 1,3	34 ± 1,1	26 ± 3,5
3	1000	28 ± 1,7	35 ± 1,1	33 ± 3,7

* média de duas repetições ± desvio padrão.

Os resultados obtidos na Tabela 8 são mostrados na figura 24.

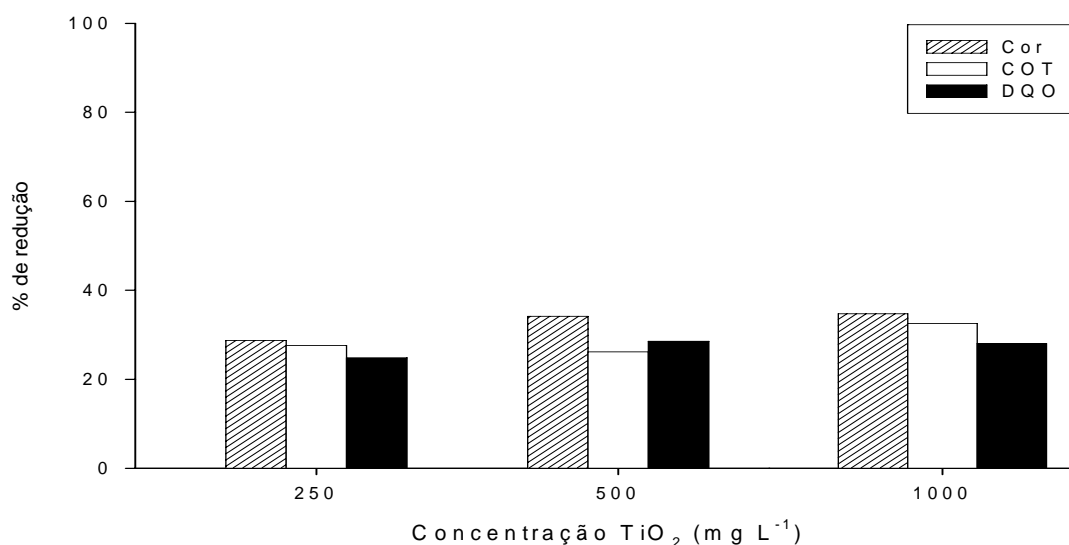


Figura 24 - Remoções de DQO, cor e COT no efluente final através de 3 experimentos para tratamento TiO₂/UV.

Analisando-se a Figura 24, pode-se afirmar que a fotocatalise heterogênea contribui muito pouco para minimizar os contaminantes orgânicos em efluente final de indústria de celulose kraft branqueada. Além disso, comparando as concentrações de TiO₂ estudadas, não é notado

diferença significativa entre elas na remoção de nenhum dos três parâmetros. BERTAZZOLI & PELEGRINI (2002), através de tratamento fotoeletroquímico para efluente gerado na 1ª extração alcalina do estágio de branqueamento, conseguiram reduzir a cor em 70% e o COT em 35% utilizando anodo de titânio revestido por uma mistura contendo 70% de TiO_2 .

Contudo, trabalhos envolvendo tratamento de efluentes de celulose kraft e fotocatalise heterogênea são ainda bastante escassos na literatura.

A Figura 25 mostra a variação entre DQO e COT, utilizando-se o processo de fotocatalise heterogênea no efluente final.

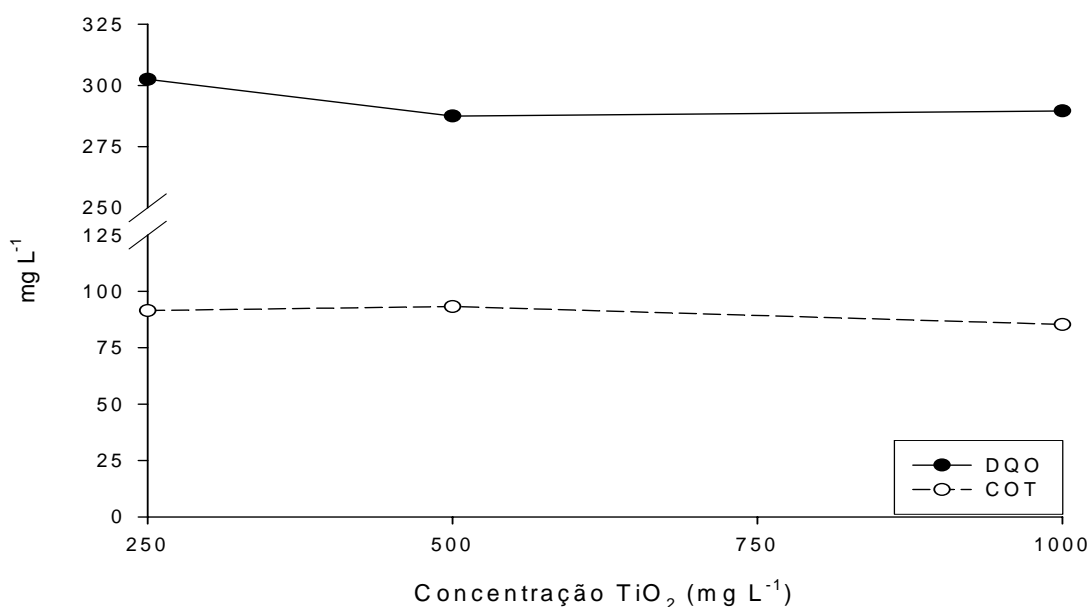


Figura 25 - Relação entre DQO e COT para experimentos em que o processo TiO_2/UV foi aplicado no efluente final.

As concentrações do TiO_2 e as remoções atingidas no estudo da fotocatalise heterogênea para o efluente Alta Carga 2 estão expostos na Tabela 9.

Tabela 9 - Remoções de DQO, cor e COT no efluente Alta Carga 2 através de 3 experimentos para tratamento TiO_2/UV .

Experimento	$[\text{TiO}_2]$ (mg L^{-1})	Remoção de DQO (%) [*]	Remoção de cor (%) [*]	Remoção de COT (%) [*]
1	250	$6 \pm 0,2$	IN ^{**}	$4 \pm 0,2$
2	500	$9 \pm 0,3$	IN ^{**}	$11 \pm 0,5$
3	1000	$10 \pm 0,5$	IN ^{**}	$11 \pm 0,4$

^{*} média de duas repetições \pm desvio padrão.

^{**} inalterado(a)

Comparando-se graficamente as remoções de DQO e COT, foi construída a Figura 26.

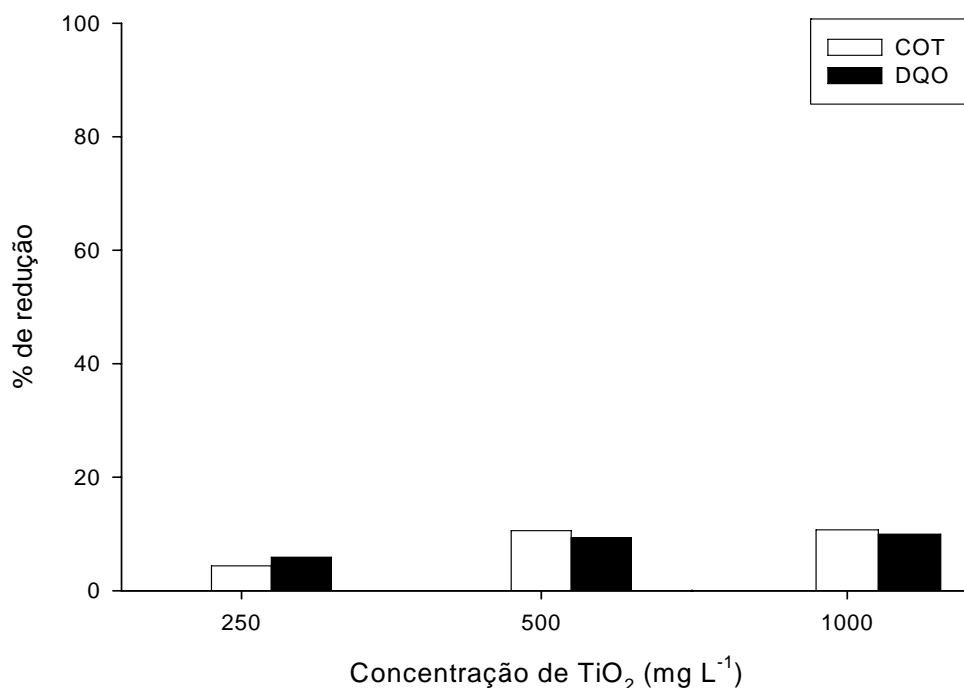


Figura 26 – Remoções de DQO e COT no efluente Alta Carga 2 através de 3 experimentos para tratamento TiO_2/UV . A cor permaneceu inalterada após o tratamento.

Tanto para o tratamento por fotocatalise heterogênea quanto para o processo foto-Fenton e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, não houve variação na cor do efluente final. Quanto aos parâmetros COT e DQO para esse tratamento, o valor

máximo atingido foi de cerca de 10%, não havendo diferença significativa nos valores das reduções, mesmo variando as concentrações de TiO_2 , uma vez que as diferenças encontradas do experimento 1 para o 2 e 3 podem ser provenientes de erros da própria análise. Dentre todos os POA's para tratar efluente de indústria de celulose kraft, vistos até aqui, a fotocatalise heterogênea foi, sem dúvida, a menos eficiente. Em escala industrial, o uso do TiO_2 seria mais viável quando suportado em uma superfície, porém apresentaria eficiência ainda menor que quando colocado em suspensão (TEIXEIRA & JARDIM. 2004).

Os valores de DQO e COT para o efluente Alta Carga 2 mantiveram-se correlacionados conforme Figura 27.

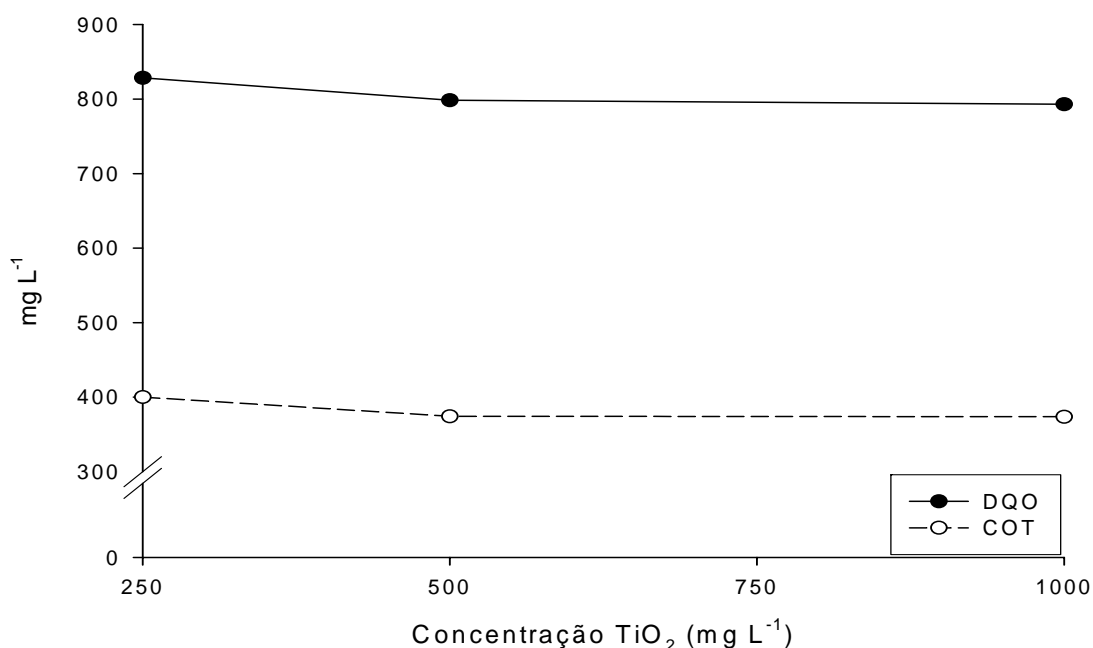


Figura 27 - Relação entre DQO e COT para experimentos em que o processo TiO_2/UV foi aplicado no efluente Alta Carga 2.

Apesar das diferentes concentrações de TiO_2 utilizadas nesse estudo não terem apresentado grandes diferenças na redução de DQO e COT, a amostra de efluente escolhida para medir a relação DBO_5/DQO foi aquela em que se usou 1000 mg L^{-1} de TiO_2 . Para essa amostra, obteve-se DBO_5/DQO de 0,48.

4.5. Processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$

4.5.1. Estudo de pH

O estudo do pH para o processo que associa a fotocatalise heterogênea ao uso de H_2O_2 apresentou melhora na eficiência para degradação de contaminantes orgânicos em valores de pH mais baixos, sobretudo em pH 3,0 (Figura 28). Esse resultado é condizente com o do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Contudo, o pH escolhido para realização do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ foi o pH 8,0, que é original do efluente. As concentrações de H_2O_2 e TiO_2 utilizados foram 500 mg L^{-1} para ambos.

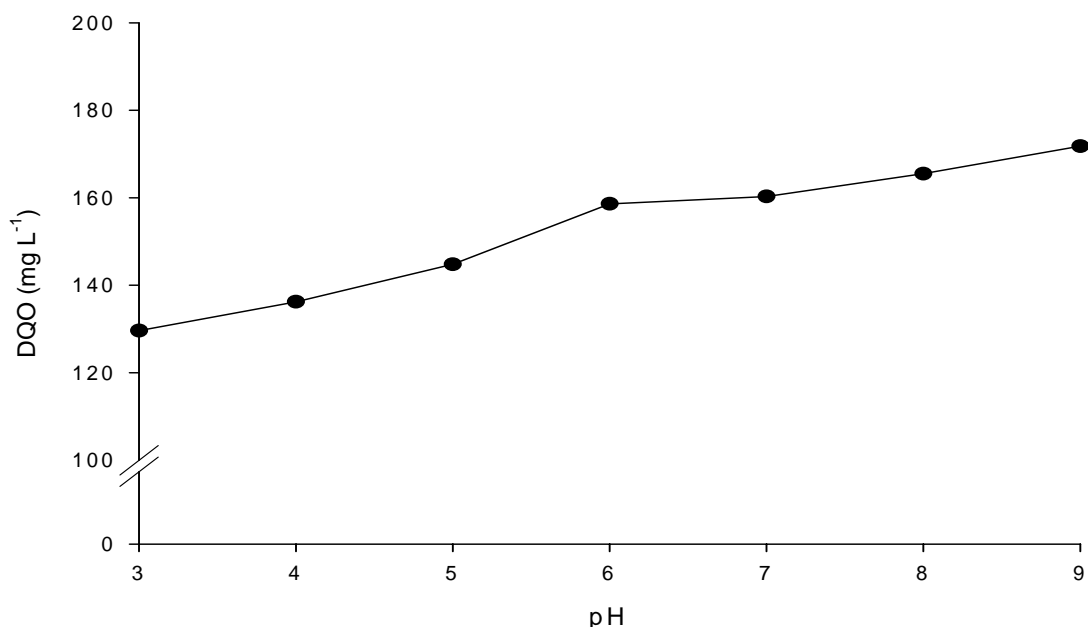


Figura 28 – Estudo do pH para o tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ (fotocatalise heterogênea).

4.5.2. Estudo do decaimento de H_2O_2

O consumo de peróxido foi monitorado durante o processo para todos os experimentos. O tempo para que ocorresse o decaimento do H_2O_2 até 14 mg L^{-1} variou entre 90 e 150 minutos em todos os experimentos, exceto naquele em que a quantidade de H_2O_2 utilizada foi de 50 mg L^{-1} . O tempo

total desses experimentos no fotoreator foi de 180 minutos, de maneira a garantir o consumo total de H_2O_2 . Observa-se que o consumo de peróxido de hidrogênio é uniforme em quase todos os experimentos. Além disso, através dos gráficos pode-se notar que o TiO_2 não interfere no tempo de decaimento do H_2O_2 , já que o tempo de consumo do H_2O_2 foi o mesmo quando o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi aplicado.

A Figura 29 mostra os gráficos relativos ao consumo de H_2O_2 ao longo do tempo. As amostras foram coletadas em intervalos fixos de 30 minutos a fim de se determinar a concentração do H_2O_2 residual.

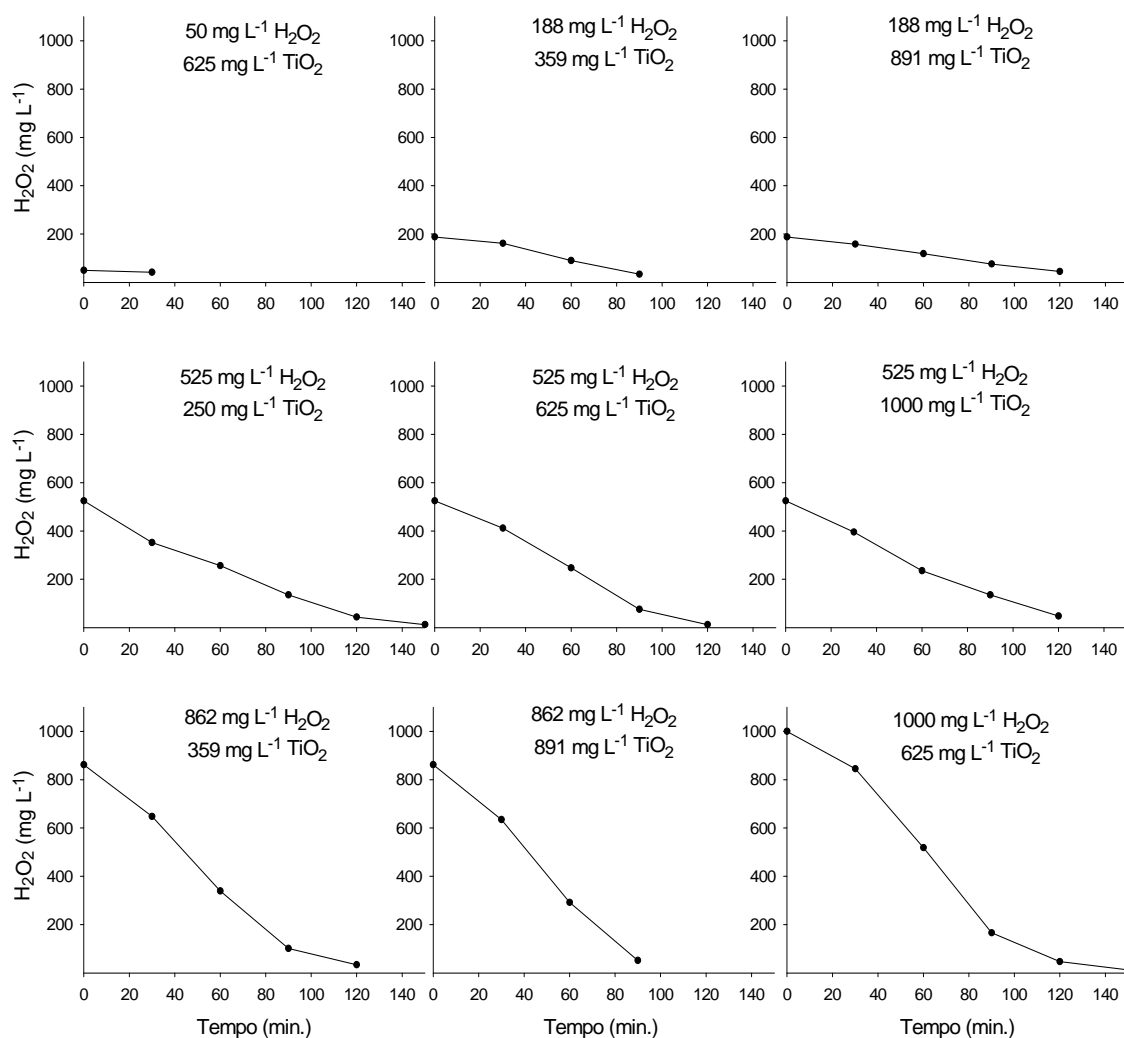


Figura 29 - Gráficos de decaimento de H_2O_2 em função do tempo para o tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ para o efluente final.

4.5.3. Estudo das concentrações e proporções de H₂O₂ e TiO₂ por planejamento em estrela (Central Composite)

O estudo das concentrações de H₂O₂ e TiO₂ foi feito por planejamento em estrela. As concentrações mínimas de H₂O₂ e TiO₂ foram, respectivamente, 50 e 250 mg L⁻¹ e as máximas foram 1000 mg L⁻¹ para cada reagente. Dessa forma, foi construída a Tabela 10, que mostra as concentrações utilizadas em cada experimento, bem como as remoções dos parâmetros estudados. O desvio padrão para os valores de DQO, cor e COT foi de 21,0; 2,1 e 3,4 e para as reduções desses parâmetros, o desvio padrão foi 7,9 e 7,4 para DQO e COT, respectivamente.

Tabela 10 - Remoções de DQO, cor e COT no efluente final através de 12 experimentos para tratamento H₂O₂/TiO₂/UV.

Experi- mentos	X ₁	X ₂	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	[TiO ₂] (mg L ⁻¹)	Remoção DQO (%)	Remoção cor (%)	Remoção COT (%)
1	-1	-1	188,12	359,00	40,8	83,8	49,8
2	+1	-1	861,88	359,00	63,3	100,0	82,0
3	-1	+1	188,12	891,00	42,8	75,2	41,7
4	+1	+1	861,88	891,00	59,6	100,0	80,2
5	-1,41	0	50,00	625,00	38,8	34,1	48,7
6	+1,41	0	1000,00	625,00	61,7	100,0	81,6
7	0	-1,41	525,00	250,00	55,1	100,0	77,6
8	0	+1,41	525,00	1000,00	62,8	100,0	70,6
9	0	0	525,00	625,00	62,4	100,0	69,8
10	0	0	525,00	625,00	56,7	100,0	74,1
11	0	0	525,00	625,00	66,7	100,0	72,4
12	0	0	525,00	625,00	55,5	100,0	68,0

Em termos gráficos, a Figura 30 mostra as porcentagens de remoção de DQO, cor e COT.

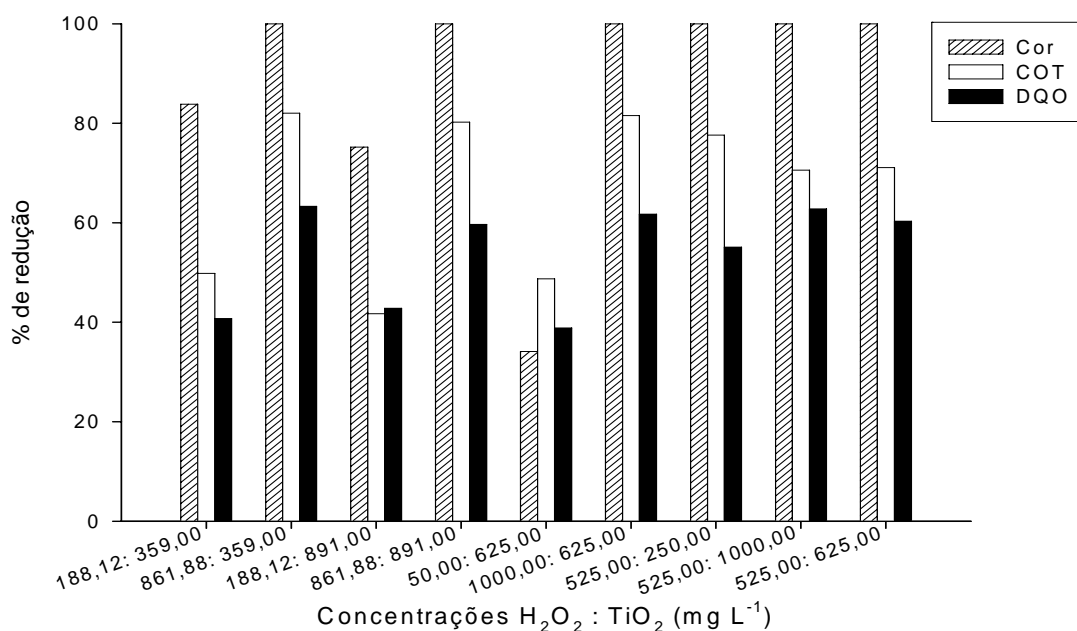


Figura 30 - Remoções de DQO, cor e COT no efluente final através de 12 experimentos para tratamento H₂O₂/TiO₂/UV.

A descoloração total da amostra foi atingida em todos os experimentos cuja concentração de H₂O₂ mínima foi de 525 mg L⁻¹. Para as concentrações de H₂O₂ de 188 mg L⁻¹, a remoção de cor foi de 75,2% e 83,8%. Esses valores são superiores àqueles do tratamento H₂O₂/UV em que se utiliza 300 mg L⁻¹ de peróxido. Assim, pode-se admitir que o uso TiO₂, combinado com H₂O₂ e UV atua nesse tipo de efluente, aumentando a remoção de cor.

Para a DQO e o COT, nota-se que há efeito de interação entre os reagentes utilizados. Em concentrações de H₂O₂ superiores a 525 mg L⁻¹, observa-se uma interação negativa no que tange a eficiência, e também na viabilidade do processo. Comparando-se, por exemplo, o experimento 2 e 4 com os experimentos 7,8 e 9 é possível observar que não há reduções de COT, cor e DQO muito maiores nos experimentos onde se utiliza as maiores concentrações de peróxido. Ao que parece, a partir de 525 mg L⁻¹ de H₂O₂, o TiO₂ não melhora significativamente a remoção de matéria orgânica. Já quando utiliza-se concentrações mais baixas de H₂O₂, o efeito de interação parece ser positivo para a eficiência do processo. Isso pode ser comprovado comparando-se os resultados obtidos nesse tratamento com os tratamentos

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e TiO_2/UV . No entanto, o uso de partículas sólidas e insolúveis em suspensão pode encarecer o processo, tornando-o inviável economicamente.

A redução de DQO em torno de 60%, alcançada em vários experimentos, não enquadra o efluente nas normas estabelecidas pelo COPAM. Porém, a melhora da sua qualidade pela remoção de matéria orgânica, reduz o impacto ambiental.

A Figura 31 mostra a relação entre DQO e COT para o tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$.

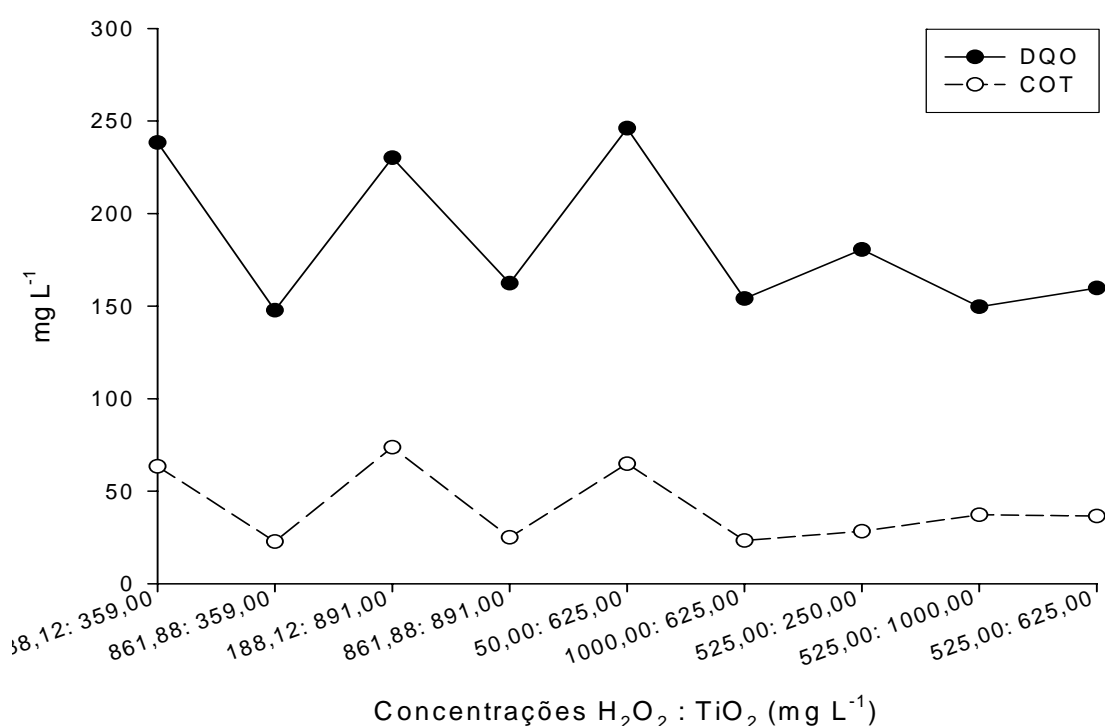


Figura 31- Relação entre DQO e COT para experimentos em que o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ foi aplicado no efluente final.

As projeções das superfícies de respostas para os parâmetros de análises de remoção de DQO, cor e COT são apresentados nas Figuras 32, 33 e 34 para o efluente final.

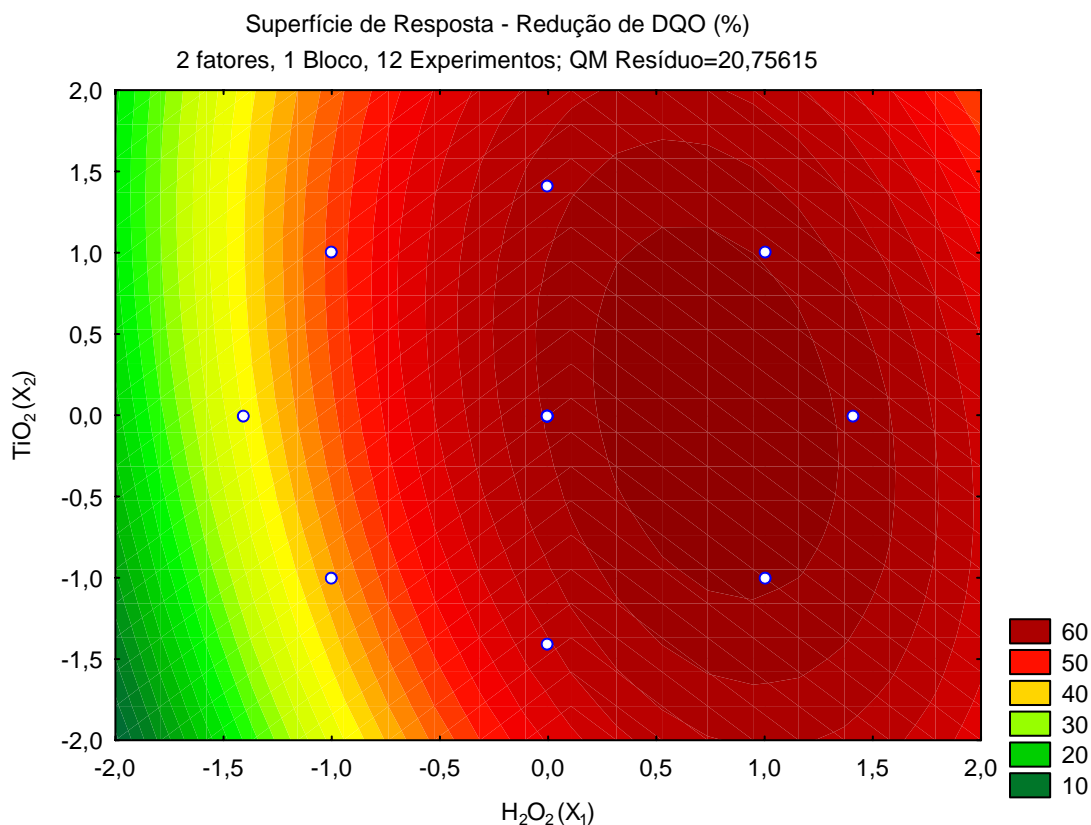


Figura 32 – Projeção da superfície de resposta relativa à redução de DQO no processo H₂O₂/TiO₂/UV para o efluente final. X₁ representa o valor da concentração de H₂O₂ codificado e X₂ representa o valor da concentração de TiO₂ codificado.

Pela Figura 32, é possível observar que a região em que os melhores resultados de DQO foram alcançados faz parte do espaço experimental. A equação que representa a construção da superfície de resposta é expressa por $z = 60,32 + 8,97X_1 - 5,79X_1^2 + 1,15X_2 - 1,43X_2^2 - 1,42X_1X_2$, em que z representa a remoção de DQO.

Para aumento na eficiência no processo, nota-se uma tendência em se utilizar de média a altas quantidades de H₂O₂, sendo que a quantidade de TiO₂ deve ser analisada, caso a caso, conforme já discutido anteriormente. LEGRINI e colaboradores (1993) realizaram um trabalho envolvendo fotocatalise heterogênea associado a H₂O₂ e mostraram que altas concentrações de H₂O₂ diminuem a eficiência da reação fotocatalítica. Isso

devido ao excesso de H_2O_2 favorecer esse reagente como receptor de radicais hidroxil.

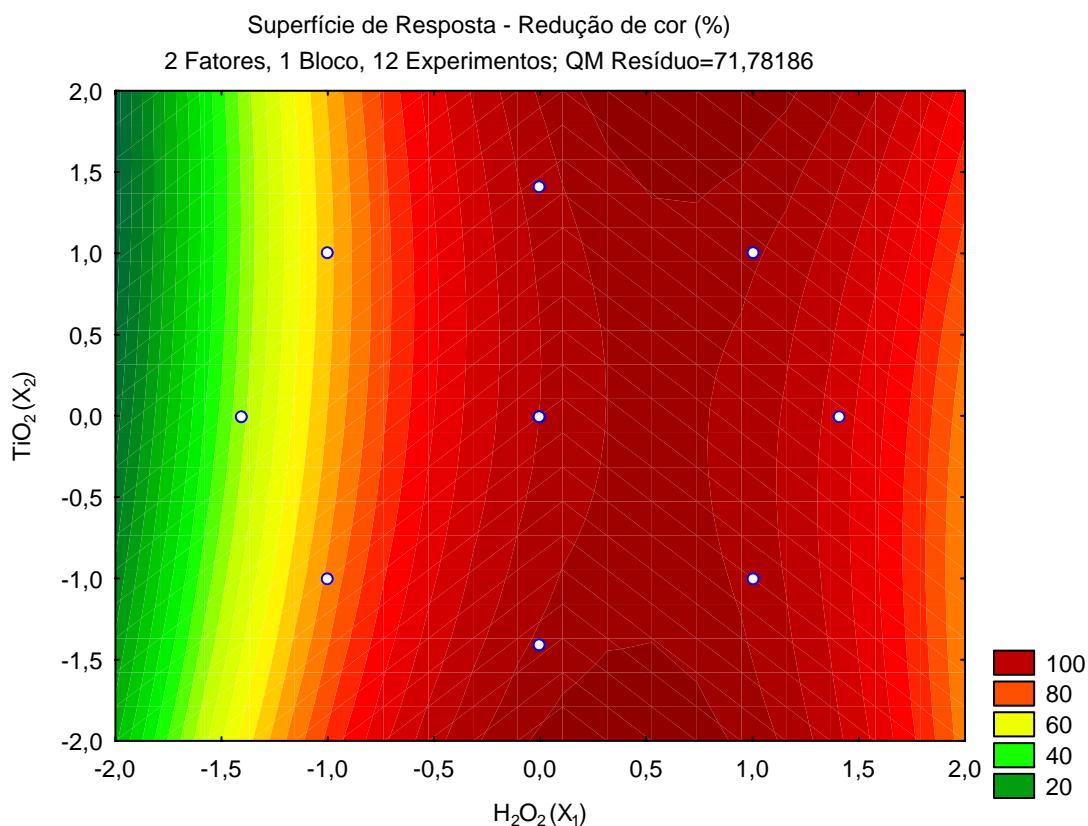


Figura 33 - Projeção da superfície de resposta relativa à redução de cor no processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ para o efluente final. X_1 representa o valor da concentração de H_2O_2 codificado e X_2 representa o valor da concentração de TiO_2 codificado.

A equação que representa a Figura 33 é $z=100,24+16,88X_1-15,07X_1^2-1,02X_2+1,62X_2^2+2,11X_1X_2$, em que z representa a redução de cor. A região experimental estudada mostra que a remoção de cor é maior quando se utilizam concentrações de H_2O_2 acima de 525 mg L^{-1} (ponto 0). No entanto, para menores concentrações de peróxido, a tendência por usos de quantidades pequenas de TiO_2 pode favorecer um aumento na redução da cor.

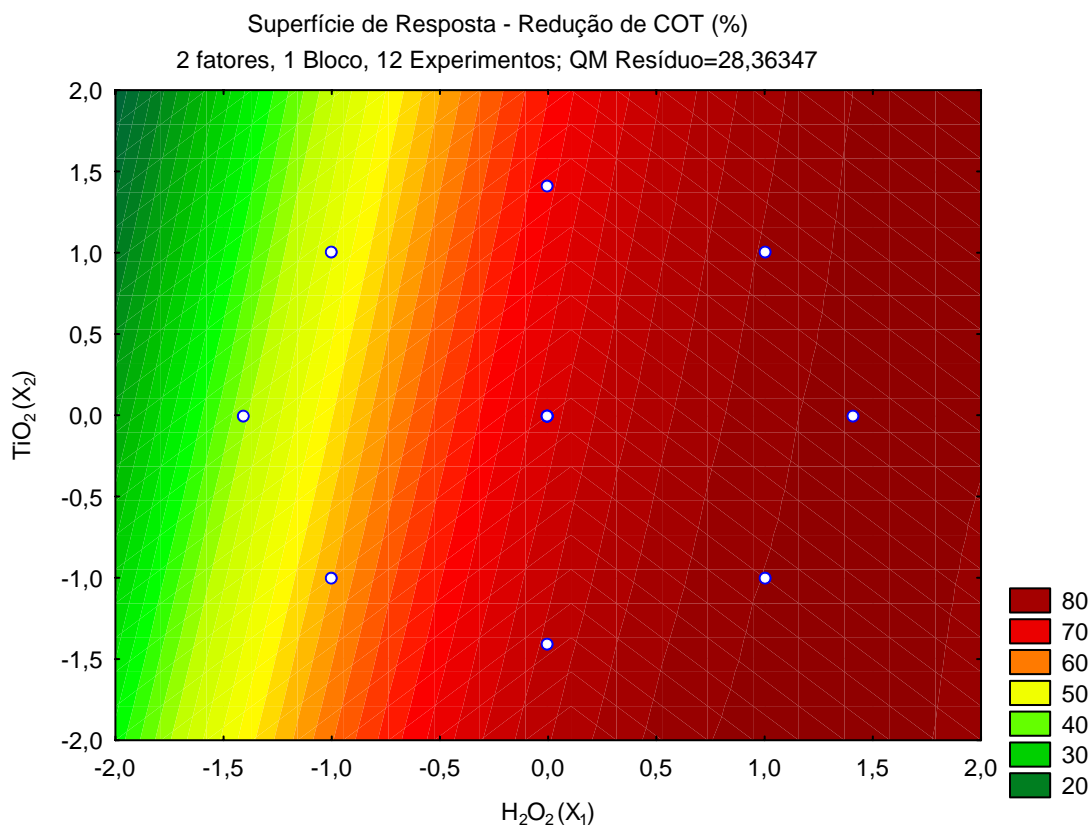


Figura 34 – Projeção da superfície de resposta relativa à redução de COT no processo $H_2O_2/TiO_2/UV$ para o efluente final. X_1 representa o valor da concentração de H_2O_2 codificado e X_2 representa o valor da concentração de TiO_2 codificado.

A equação que caracteriza a superfície de resposta representada pela Figura 34 é $z=71,10+14,67X_1-4,54X_1^2-2,49X_2-0,04X_2^2+1,58X_1X_2$, em que z representa a redução de COT.

É observável a diminuição do COT em maiores proporções, desde que haja aumento na concentração de H_2O_2 e diminuição na concentração de TiO_2 .

Remoções de DQO, cor e COT foram medidas, também, para efluente Alta Carga 2. A realização desses experimentos foi realizada através do efluente da 2ª coleta. O mesmo planejamento adotado para o efluente final foi adotado pelo efluente Alta Carga 2.

A Tabela 11 apresenta remoções de DQO, cor e COT para os experimentos realizados no efluente Alta Carga 2. O desvio padrão para DQO, cor e COT foi de 31,7; 2,8 e 1,7, respectivamente. Para as reduções de DQO, cor e COT, os desvios foram 2,2; 1,8; 1,4, respectivamente.

Tabela 11 - Remoções de DQO, cor e COT no efluente Alta Carga 2 através de 12 experimentos para tratamento H₂O₂/TiO₂/UV.

Experi- mentos	X ₁	X ₂	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	[TiO ₂] (mg L ⁻¹)	Remoção DQO (%)	Remoção cor (%)	Remoção COT (%)
1	-1	-1	188,12	359,00	11,4	17,6	11,7
2	+1	-1	861,88	359,00	54,1	88,3	47,0
3	-1	+1	188,12	891,00	16,4	24,4	13,6
4	+1	+1	861,88	891,00	54,9	86,7	47,6
5	-1,41	0	50,00	625,00	6,4	4,1	8,5
6	+1,41	0	1000,00	625,00	38,1	75,3	32,4
7	0	-1,41	525,00	250,00	41,3	74,6	39,4
8	0	+1,41	525,00	1000,00	43,0	79,6	40,7
9	0	0	525,00	625,00	44,2	79,9	41,7
10	0	0	525,00	625,00	49,4	79,9	41,8
11	0	0	525,00	625,00	46,3	80,1	41,4
12	0	0	525,00	625,00	45,0	79,6	42,1

É possível comparar melhor os resultados alcançados através da Figura 35.

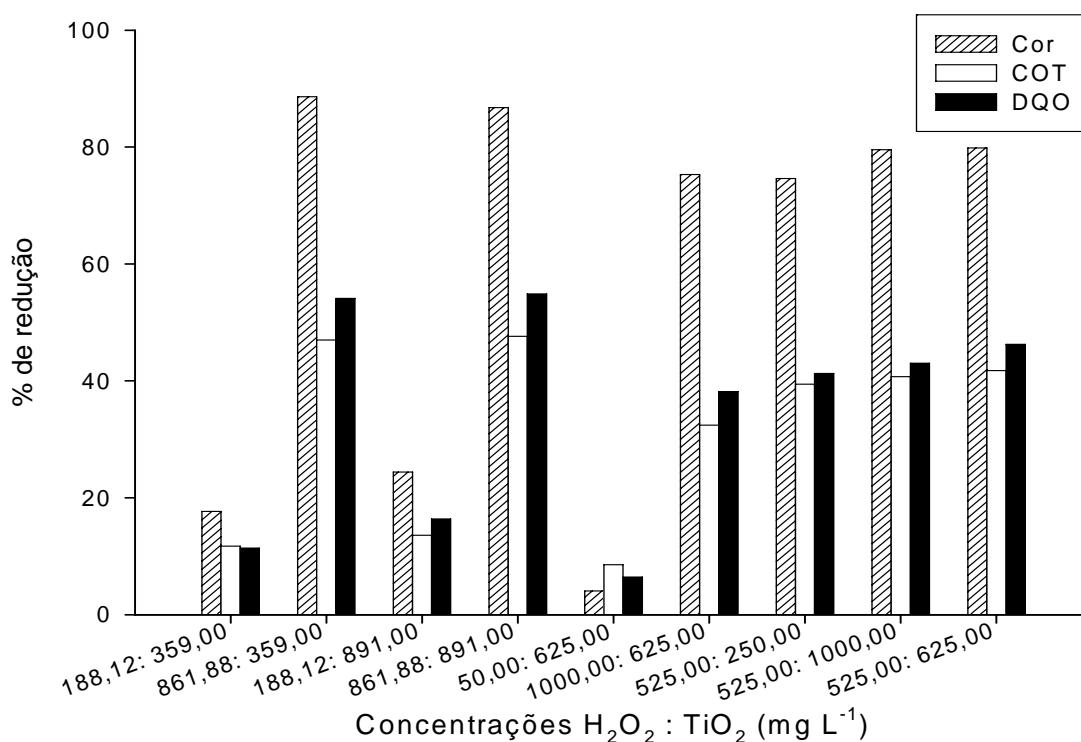


Figura 35 - Remoções de DQO, cor e COT no efluente Alta Carga 2 através de 12 experimentos para tratamento H₂O₂/TiO₂/UV.

Em relação a todos os outros tratamentos realizados no efluente Alta Carga 2, houve remoção significativa de cor apenas nesse tratamento. No entanto, essa amostra apresentou características físico-químicas diferentes das outras, de modo que esse efluente possuía coloração bem mais forte que os da 1ª coleta. Para remoções de DQO e COT, a quantidade de H₂O₂ influencia grandemente na remoção da matéria orgânica. Concentrações de peróxido acima de 525 mg L⁻¹ não aumentam significativamente a remoção de contaminantes orgânicos. Esse comportamento também foi observado para o tratamento H₂O₂/UV. Porém a concentração mínima que não apresentava alteração significativa na DQO e COT era de 700 mg L⁻¹. Porém, apesar dos efluentes Alta Carga 2 apresentarem variações em suas características físico-químicas nos tratamentos H₂O₂/TiO₂/UV e H₂O₂/UV ou TiO₂/UV, a porcentagem de remoção a concentração de 500 mg L⁻¹ de peróxido foi bastante superior no tratamento em que o uso desse reagente é associado à fotocatalise heterogênea, mostrando, mais uma vez que em

concentrações moderadas de H_2O_2 , o TiO_2 pode atuar positivamente na remoção de matéria orgânica.

Os resultados do tratamento aplicado a esse efluente mostraram-se semelhantes ao efluente final, com exceção da cor para os experimentos 1,3 e 5.

A relação entre DQO e COT se manteve conforme os outros tratamentos (Figura 36).

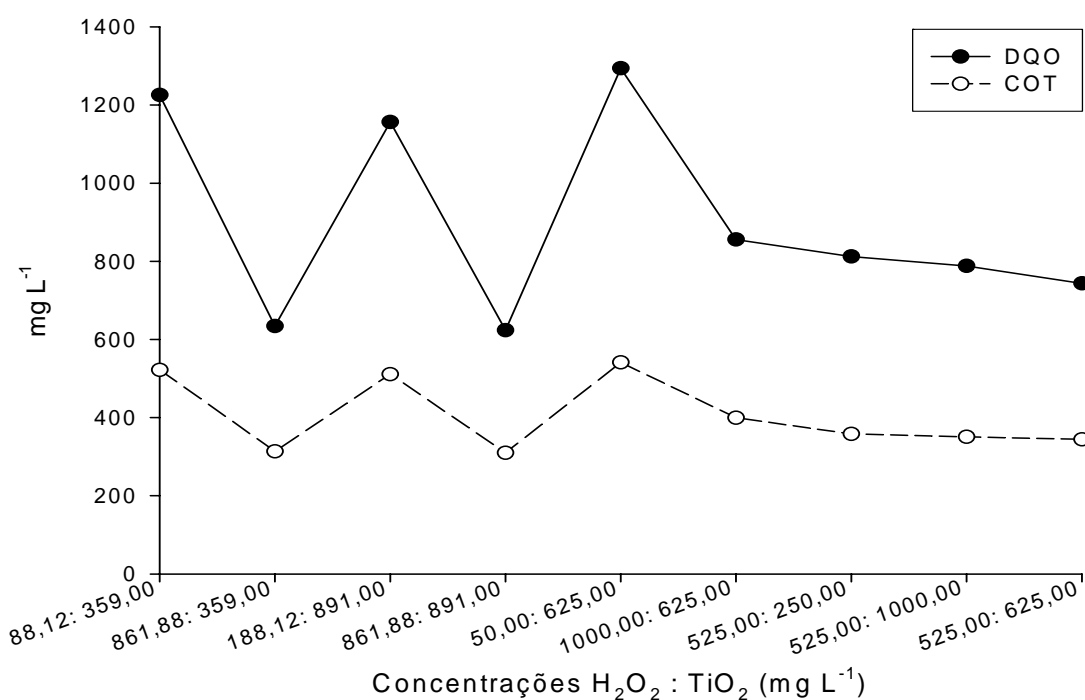


Figura 36 – Relação entre DQO e COT para experimentos em que o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$ foi aplicado no efluente Alta Carga 2.

As projeções das superfícies de respostas apresentaram praticamente as mesmas tendências em relação à remoção de DQO, cor e COT, conforme pode ser verificado pelas Figuras 37, 38 e 39.

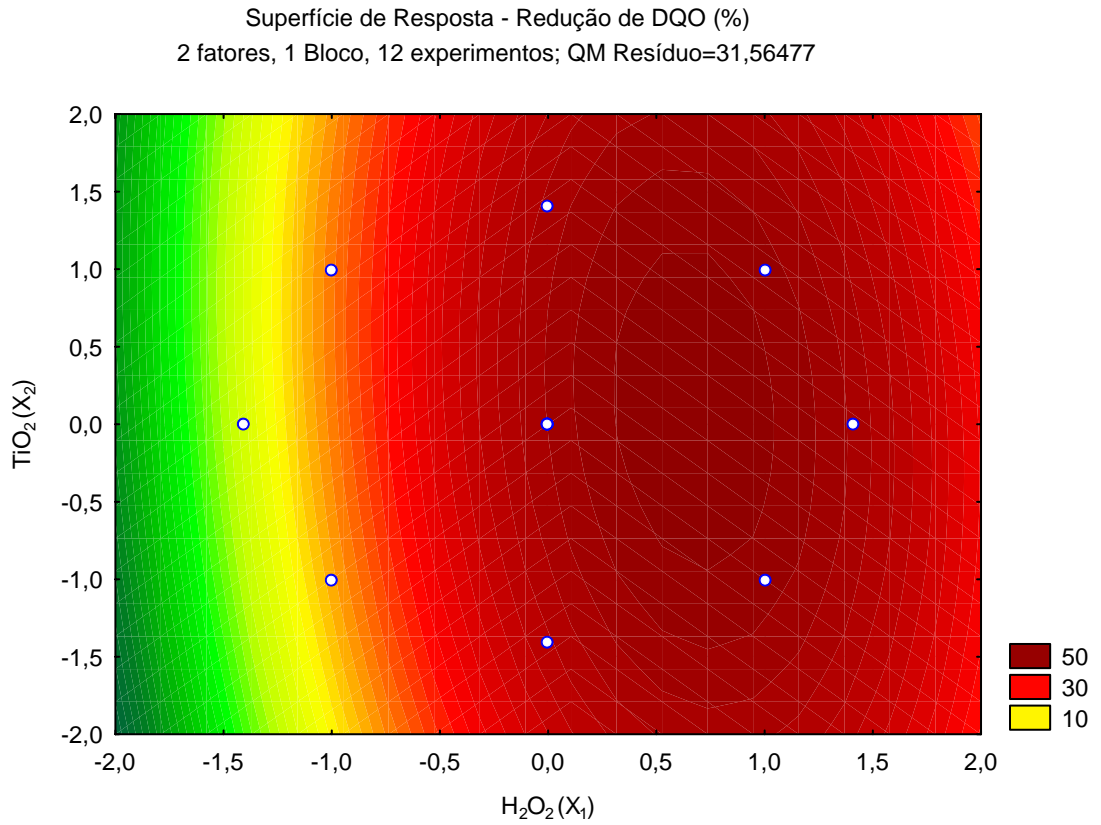


Figura 37 – Projeção da superfície de resposta relativa à redução de DQO no processo $H_2O_2/TiO_2/UV$ para o efluente Alta Carga 2. X_1 representa o valor da concentração de H_2O_2 codificado e X_2 representa o valor da concentração de TiO_2 codificado.

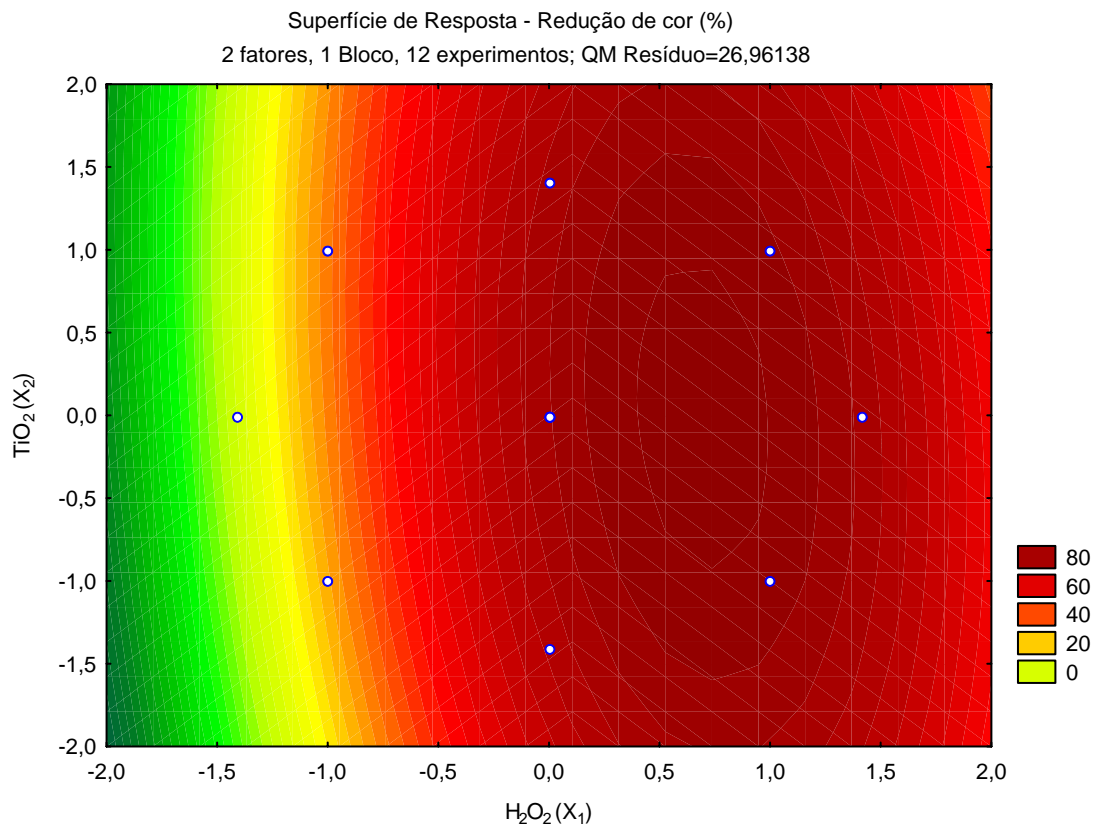


Figura 38 – Projeção da superfície de resposta relativa à redução de cor no processo $H_2O_2/TiO_2/UV$ para o efluente Alta Carga 2. X_1 representa o valor da concentração de H_2O_2 codificado e X_2 representa o valor da concentração de TiO_2 codificado.

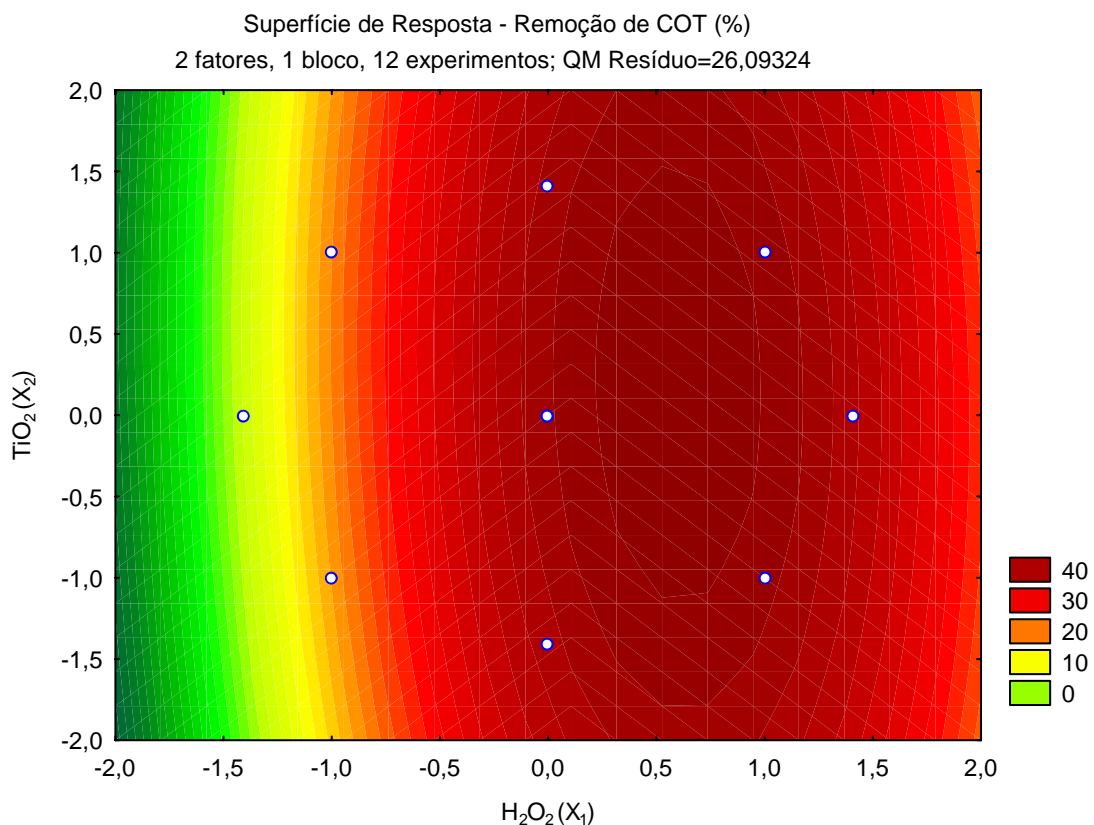


Figura 39 - Projeção da superfície de resposta relativa à redução de COT no processo $H_2O_2/TiO_2/UV$ para o efluente Alta Carga 2. X_1 representa o valor da concentração de H_2O_2 codificado e X_2 representa o valor da concentração de TiO_2 codificado.

As equações que caracterizam as superfícies de respostas expressas pelas Figuras 37, 38 e 39 são, $z=46,21+15,78X_1-11,53X_1^2+1,02X_2-1,52X_2^2-1,05X_1X_2$; $z=79,88+29,29X_1-21,20X_1^2+1,49X_2-2,39X_2^2-2,17X_1X_2$ e $z=41,75+12,91X_1-10,76X_1^2+0,54X_2-0,90X_2^2-0,32X_1X_2$. Z corresponde a remoção de DQO, cor e COT, respectivamente.

Aplicado ao efluente Alta Carga 2, o tratamento combinado $H_2O_2/TiO_2/UV$ mostrou resultados similares na remoção de DQO, cor e COT. Nas figuras 37, 38 e 39, a região ótima está contida dentro do espaço experimental. Novamente, a concentração de peróxido é fator determinante na remoção de DQO, cor e COT. O efeito do TiO_2 sobre os experimentos, como um todo, não é fator determinante para remoção de matéria orgânica.

A relação DBO₅/DQO foi realizada em dois pontos distintos do planejamento. As concentrações de H₂O₂: TiO₂, em mg L⁻¹ foram de 861,88: 359,00 e 525,00: 625,00. Para o primeiro ponto, a DBO₅ foi de 203,0 ± 28 (média de 3 repetições ± desvio padrão), sendo que a relação DBO₅/DQO foi de 0,32. A DBO₅ para as amostras com concentrações de H₂O₂ : TiO₂ de 525,00: 625,00 foi realizada em triplicada para os 4 experimentos onde essa proporção foi utilizada. Os resultados da DBO₅ para os experimentos 9, 10, 11 e 12 foram, respectivamente, 223,7 ± 34; 209,8 ± 27; 282,0 ± 43 e 228,4 ± 21 (média de 3 repetições ± desvio padrão). As relações DBO₅/DQO para esses experimentos foram de 0,29; 0,30; 0,38 e 0,30, respectivamente. A discrepância de alguns valores podem ser inerentes aos erros relativos a análise de DBO₅. No entanto, como a DBO₅/DQO inicial foi de 0,34; observa-se que o tratamento H₂O₂/TiO₂/UV não foi relevante, assim como os demais tratamentos realizados, para aumentar a biodegradabilidade do efluente.

4.6. Análise comparativa dos Processos Oxidativos Avançados como tratamento terciário

Dentre os POA's realizados nesse estudo, o processo Foto-Fenton apresentou a vantagem de requerer o menor tempo para degradação da matéria orgânica. Contudo, houve a necessidade de se realizar esse processo em pH 3,0, que é um valor bastante inferior ao pH original do efluente, que é de 8,0.

De forma geral, o processo foto-Fenton apresentou remoção da matéria orgânica semelhante à utilizada no tratamento H₂O₂/UV. Porém, a análise isolada dos experimentos aponta para uma maior redução de DQO, cor e TOC no tratamento em que se utilizam 700 mg L⁻¹ de H₂O₂ para 3,8 mg L⁻¹ de Fe²⁺, em relação a todos os outros tratamentos realizados. Nesse tratamento a redução de DQO e COT alcançou cerca de 80% e 90%, respectivamente.

Para o processo H₂O₂/UV, notou-se alta degradação da matéria orgânica, sendo que redução de DQO atingiu cerca de 70% e de COT 85%. Esse tratamento apresentou ainda, a vantagem de se trabalhar no pH

original do efluente. Contudo, diferentemente do processo foto-Fenton, um aumento na concentração de peróxido acima de 500 mg L^{-1} , não deu sinal de alterações adicionais na remoção da matéria orgânica.

Com exceção do tratamento foto-Fenton, o tempo de reação requerido para os demais tratamentos foi de 3 horas, que é um tempo de tratamento relativamente elevado para sua aplicação em escala industrial.

Para os tratamentos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$, quando se compara o pH de maior eficiência na remoção de DQO (3,0) com o pH em que os experimentos foram realizados (8,0), é possível notar um aumento de DQO da ordem de 60 mg L^{-1} e 40 mg L^{-1} , respectivamente. Contudo, os valores originais de pH dos efluentes não comprometem o tratamento a ser realizado e acabam por facilitar a execução do mesmo, aumentando a viabilidade econômica do processo. Já o tratamento TiO_2/UV apresentou estabilidade em ampla faixa de pH.

O processo que combinou o uso de $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, não apresentou vantagens significativas em relação ao processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Além disso, como o TiO_2 é um sólido muito fino e foi utilizado em suspensão, a necessidade de realizar o processo de filtração tornou o processo ainda mais trabalhoso. O processo de fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV) apresentou os resultados menos eficientes no que diz respeito a remoção de matéria orgânica para tratamentos de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada.

5. CONCLUSÕES

Todos os Processos Oxidativos Avançados utilizados foram capazes de remover matéria orgânica nos efluentes Alta Carga 2 e final, sendo que o efluente final apresentou-se mais passível redução de DQO, cor e COT. Os tratamentos realizados com utilização de peróxido de hidrogênio foram mais eficientes na remoção de matéria orgânica.

A comparação entre a DQO e o COT nos experimentos mostrou que há relação direta entre essas duas grandezas quando processos oxidativos avançados são realizados em efluentes de indústria de celulose e papel.

Os resultados desenvolvidos através do estudo do pH para os Processos Oxidativos Avançados mostraram que o processo Foto-Fenton é o único que exige pH mais baixo (entre 2,5 e 3,0) para garantir resultados satisfatórios. Já que os efluentes de indústria de celulose kraft branqueada possuem pH na faixa de 8,0 a 9,0, este tratamento pode ser melhor empregado nos estágios de branqueamento da indústria que geram efluentes ácidos. Para o processo H_2O_2/UV , o meio ácido facilitou a redução de DQO e para o processo TiO_2/UV , a DQO manteve-se estável em ampla faixa de pH. O processo combinado $H_2O_2/TiO_2/UV$ seguiu a tendência de pH do processo H_2O_2/UV .

Após realizar os Processos Oxidativos Avançados para o efluente Alta Carga 2, notou-se diminuição de DQO e COT para o efluente tanto da primeira quanto para o da segunda coleta. Além de DQO e COT, houve também diminuição de cor para o efluente da segunda coleta. Para o(s) ponto(s) ótimo(s) de eficiência de remoção de matéria orgânica em todos os tratamentos propostos, a relação DBO_5/DQO permaneceu inalterada, mostrando que os processos oxidativos mantiveram a tratabilidade biológica do efluente, indicando, possivelmente, que os tratamentos não estão

tornando biodegradável a matéria orgânica recalcitrante presente no efluente.

As concentrações e proporções ótimas entre os reagentes para o processo Foto-Fenton indicou que a eficiência desse processo aumenta com o incremento de peróxido, em que a concentração de Fe^{2+} exerce a função de catalisar a reação, produzindo mais rapidamente os radicais hidroxil. Quanto à proporção entre os reagentes, os resultados mais eficientes foram aqueles em que a concentração de peróxido foi maior que 100:1 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$).

Nos experimentos onde o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi empregado, o aumento na concentração de peróxido contribuiu até certo ponto para redução de DQO, cor e COT nos efluentes. Valores de concentração de H_2O_2 de 500 mg L^{-1} para o efluente final e 700 mg L^{-1} para o Alta Carga, foram suficientes para remover altos teores de matéria orgânica, de maneira que um acréscimo adicional de H_2O_2 não provocou diminuição de DQO e COT para os dois tipos de efluentes e de cor para o efluente final.

O processo TiO_2/UV , mostrou ser o tratamento menos eficiente dentre os estudados, apresentando os menores resultados de remoções.

Para o processo que combina a fotocatalise heterogênea com H_2O_2 , os melhores resultados para o efluente final são atingidos quando utiliza-se concentrações de H_2O_2 igual ou maiores que 525 mg L^{-1} . O efeito do TiO_2 foi mais pronunciado nesse processo quando concentrações de H_2O_2 de $188,00 \text{ mg L}^{-1}$ e 50 mg L^{-1} foram utilizadas, indicando uma interação positiva entre os reagentes.

A redução de cor atingida para o efluente Alta Carga 2, obtido na 2ª coleta, se deveu, provavelmente, a mudanças nas características desse efluente, uma vez que a fábrica passou por mudanças entre as duas coletas.

No entanto, comparando-se os processos estudados e a aplicabilidade em indústrias de celulose kraft do ponto de vista econômico, é notável que a alta quantidade de peróxido requerida e/ou a dificuldade de se introduzir uma etapa de filtração eficiente para reter o TiO_2 , torna o processo de difícil execução quando é pretendido tratar volumes imensos de efluentes que são produzidos pelas indústrias de celulose kraft branqueada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. **Water research**, v. 36, p. 1143 – 1154, 2002.

ALSHAMSI, F. A., ALBADWAWI, A. S., ALNUAIMI, M. M., RAUF, M. A., ASHRAF, S.S. Comparative efficiencies of the degradation of Crystal Violet using UV/hydrogen peroxide and Fenton's reagent. **Dyes and pigments**, 2006.

BENKELBER, H.J., WARNECK, P. Photodecomposition of Iron (III) Hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of OH and SO₄⁻ quantum yields. **J. Physical Chemistry**. v.99, p.5214-5221, 1995.

BERTAZZOLI, R., PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002

BIANCONI, C. Brasil sobe para 6º lugar para produção de celulose. [online] Disponível em Internet via WWW. URL: <http://www.celuloseonline.com.br/pagina/pagina.asp?IDItem=13386&IDNoticia=10953>. Arquivo consultado em 09 de janeiro de 2007.

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

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986. Estabelecer a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. CONAMA, **Resoluções CONAMA – 1984/86**. Brasília, DF: 1986. p.72-86.

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.

DANESHVAR, N.; RABBANI, M.; MODIRSHAHLA, N., BEHNAJADY, M. A. Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of C.I. Acid Red 27 (AR 27). **Chemosphere**, v. 56, p. 895 – 900, 2004.

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

FONSECA, J. A. V. M.; BARBOSA, M.; PINTO, N. O.; SALAN, R. S.; SOBRINHO, G. D.; BRITO, N. N.; CONEGLIAN, C. M. R., TONSO, S.; PELEGRINE, R. Tratamento de efluentes líquidos de indústria de papel e celulose. In: III Fórum de estudos contábeis: **Curso de tecnologia em saneamento ambiental – Unicamp**. Campinas, 2003.

FERREIRA, I.V.L., DANIEL, L.A. Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. Engenharia **Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 335-342, 2004

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., FUERHACKER, M., IBAÑEZ, P. F., BLANCO, J., MALATO. Solar photo-Fenton treatment – Process parameters and process control. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 64, p. 121-130, 2006.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂ – assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 49, p. 1 – 14, 2004.

LEDAKOWICZ, S.; GONERA, M. Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. **Water research**, v. 33, p. 2511 – 2516, 1999.

LEGRINI, O., OLIVEIROS, E., BRAUN, M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, v.93, p.671-698, 1993.

LI, L., ZHANG, P., ZHU, W., HAN, W., ZHANG, Z. Comparison of O₃-BAC, UV/O₃-BAC and TiO₂/UV/O₃-BAC processes for removing organic pollutants in secondary effluents. **J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.171, p. 145-151, 2005.

MACHADO, A. E. H., MIRANDA, J. A., FREITAS, R. F., DUARTE, E. T. F. M., FERREIRA, L. F., ALBUQUERQUE, Y. D. T., RUGGIERO, R., SATTLER, C., OLIVEIRA, L. Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. **J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 155, p. 231-241, 2003.

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.

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

MINAS GERAIS, Deliberação Normativa nº 10, de 16 de dezembro de 1986. Estabelece normas e padrões para a qualidade das águas, lançamento de efluentes nas coleções de águas e outras providências. **COPAM (Conselho Permanente de Meio Ambiente)**. Belo Horizonte, Minas Gerais, jan. 1897.

MOMANI, F. A., GONZALEZ, O., SANS, C., ESPLUGAS, S. Combining photo-Fenton process with biological sequencing batch reator for 2, 4-dichlorophenol degradation. **Water Science and Technology**. v. 49, n. 4, p. 293-298, 2004.

MORAIS, J. L., SIRTORI, C., ZAMORA, P. G. P. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada ao processo biológico convencional. **Química Nova**, 2006.

MUÑOZ, I., RIERADEVALL, J., TORRADES, F., PERAL, J., DOMÈNECH, X. Environmental assessment of different advanced oxidation processes applied to a bleaching kraft mill effluent. **Chemosphere**, v. 62, p. 9-16, 2006.

NETO, B. B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. P. 278, Campinas: Unicamp, 1995.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v. 21, n. 1, p. 69 – 72, 1997

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.

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.

PIGNATELLO, J. J., LIU, D., HUSTON, P. Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 11, p. 1832-1839, 1999.

QUICI, N., MORGADA, M. E., PIPERATA, G., BABAY, P., GETTAR, R. T., LITTER, M. I. Oxalic acid destruction at high concentrations by combined heterogeneous photocatalysis and photo-Fenton process. **Catalysis Today**, v. 101, p. 253-260, 2005.

RACHEL, A., LAVÉDRINE, B., AGUER, J-P., BOULE, P. Photochemical study of 4,4'-dinitrostilbene-2-2'-disulfonate (DSD) degradation in water. **J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 151, p. 137-143, 2002.

RABELO, M. D. Avaliação da Aplicação Combinada dos Processos Foto-Fenton e Biológico no Tratamento de Efluentes de Indústria de Celulose e Papel. **Tese de Mestrado em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa**, Viçosa, 107 p., 2005.

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

RODRÍGUEZ, S. M., GÁLVEZ, J. B., RUBIO, M. I. M., IBÁÑEZ, P. F., GERNJAK, W., ALBEROLA, I. O. Treatment of chlorinated solvents by TiO₂ photocatalysis and photo-Fenton: influence of operating conditions in a solar pitot plant. **Chemosphere**, v. 58, p. 391-398, 2005.

SHU, H-Y., HSIEH, W-P. Treatment of dye manufacturing plant effluent using na annular UV/H₂O₂ reactor with multi-UV lamps. **Separation and Purification Technology**, 2006.

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

SOUZA L.C. **Tratabilidade de Efluentes Provenientes de Duas Sequências ECF de Branqueamento de Celulose Kraft de Eucalipto**, 2001. 74p. Tese (mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2001.

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.

TIBERTIUS, E. R. L., ZAMORA, P. P., EMMEL, A., LEAL, E.S. Degradação de BTXS via processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 61-64, 2005.

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.

TROVÓ, A. G., VILLA, R. D., NOGUEIRA, R. F. P. Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminantes agrícolas. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 847-851, 2005.

- VOGEL, A. **Química Analítica Quantitativa**. 6ª ed, p. 238-242, 2002.
- 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.
- YEGER, M. C.; RODRÍGUES, J.; FREER, J.; DURÁN, N.; MANSILLA, H. D. Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater. **Chemosphere**, v. 39, n.10, p. 1679 – 1688, 1999.
- YONAR, T., KESTIOGLU, K., AZBAR, N. Treatability studies on domestic wastewater using UV/H₂O₂ process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, p. 223-228, 2006.
- WILL, I. B. S., MORAES, J. E. F., TEIXEIRA, A. C. S. C., GUARDANI, R., NASCIMENTO, C. A. O. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. **Separation and Purification Technology**, v. 34, p. 51-57, 2004.
- ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v.21, n. 3, p. 319 – 325, 1997.