

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS AMBIENTAIS

MAYARA GABRIELA GONÇALVES

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE KRAFT POR PROCESSOS  
FENTON E FOTO-FENTON ISOLADOS OU ASSOCIADOS A PRÉ-  
TRATAMENTO EM REATOR MBBR**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Curitiba  
Março de 2014

MAYARA GABRIELA GONÇALVES

**AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE KRAFT POR PROCESSOS  
FENTON E FOTO-FENTON ISOLADOS OU ASSOCIADOS A PRÉ-  
TRATAMENTO EM REATOR MBBR**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBi – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial à obtenção de título de Tecnólogo.

Orientador: Prof<sup>a</sup>.Dra. Adriane Martins de Freitas

Co-orientador: Prof<sup>o</sup>.Dr. Marcus Vinícius de Liz

Curitiba

Março de 2014

MAYARA GABRIELA GONÇALVES

## **AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE KRAFT POR PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON ISOLADOS OU ASSOCIADOS A PRÉ-TRATAMENTO EM REATOR MBBR**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM PROCESSOS AMBIENTAIS pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi) do *Campus* Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

**Membro 1 – PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. JOSMARIA LOPES DE MORAIS**  
**Departamento Acadêmico de Física, (UTFPR)**

**Membro 2 – PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. CLAUDIA REGINA XAVIER**  
**Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)**

**Orientadora: PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. ADRIANE MARTINS DE FREITAS**  
**Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)**

**Co-orientador: PROF<sup>o</sup>. DR. MARCUS VINICIUS DE LIZ**  
**Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)**

**Coordenadora do Curso - PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. VALMA MARTINS BARBOSA**  
**Departamento Acadêmico de Química e Biologia, (UTFPR)**

Curitiba, 25 de março de 2014

Esta Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a minha orientadora Prof<sup>a</sup>.Dra Adriane Martins de Freitas e ao meu co-orientador Prof<sup>o</sup>.Dr. Marcus Vinícius de Liz por todos os ensinamentos, tempo dedicado, paciência e constante apoio na realização deste projeto e em minha vida acadêmica.

A todos os colegas do Grupo GPTec por suas colaborações e companheirismo ao longo desses últimos meses. Em especial a minha grande parceira Mari pelos momentos de descontração e por me dar ânimo sempre que eu necessitei.

Ao pessoal do grupo GTEF professora Dra. Claudia Regina Xavier e a Camila por cederem as amostras utilizadas neste trabalho e por todas as informações gentilmente prestadas a respeito do MBBR. Ao Eduardo por me auxiliar com o analisador de carbono orgânico e dividir comigo a frustração de não poder utilizar o equipamento.

Aos meus queridos amigos Regi, Luis, Cinthia, Dani, Cami e Marquito pelo carinho e por torcerem por mim mesmo com a distância.

Aos melhores amigos que sempre tive e terei em toda a minha vida, meus irmãos Paulinho, Ma, Thaís, Me, Vítor e Gabryel. Amo a cada um profundamente. Obrigada pelas ajudas com as referências e listas e pelos desejos de boa sorte.

Acima de tudo, agradeço aos dois grandes amores da minha vida, meus pais. Que nunca pouparam esforços para tornar meus sonhos realidade e sempre se orgulharam de mim mesmo sem entender direito o que eu estudo. Obrigada por todos os cuidados que sempre tiveram comigo. A vocês, dedico!

## RESUMO

GONÇALVES, Mayara G. Avaliação do tratamento de efluente *Kraft* por processos Fenton e foto-Fenton isolados ou associados a pré-tratamento em reator MBBR. Trabalho de conclusão de curso (Tecnologia em Processos Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

Apesar de sua grande importância econômica, as indústrias do setor de papel e celulose também devem ser notadas por seu elevado potencial de geração de impactos ambientais devido, principalmente, à grande geração de efluentes contendo lignina e seus derivados, matéria orgânica, fibras de madeira e constituintes do licor de cozimento. A presença desses componentes conferem a este efluente uma alta recalcitrância, DQO, DBO, cor, toxicidade e pH elevado. Os sistemas convencionais de tratamento de efluentes utilizados nestas indústrias estão fundamentados, normalmente, em processos de degradação biológica, que, no entanto, são pouco eficazes na presença de substâncias tóxicas e moléculas de difícil degradação. Uma alternativa de tratamento que tem se destacado são os Processos Oxidativos Avançados (POA), pois têm apresentado bons resultados de degradação para diversos micropoluentes e compostos recalcitrantes. Os POA são métodos baseados na geração *in-situ* de espécies altamente oxidantes, especialmente o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Contudo, o tratamento exclusivo por essa via pode ser bastante oneroso. Neste trabalho buscou-se analisar a eficiência dos processos Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) e foto-Fenton ( $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) aplicados de forma exclusiva no tratamento de efluente *Kraft* ou associados a uma etapa de pré-tratamento realizado em reator biológico de leito móvel (MBBR). A caracterização inicial dos efluentes bruto e pré-tratado mostrou que este último possui uma DQO de aproximadamente a metade do primeiro, no entanto, para os demais parâmetros analíticos avaliados, como, por exemplo, compostos lignínicos, aromáticos e fenólicos, o efluente pré-tratado apresentou valores próximos aos do bruto. Foi observado que com o efluente pré-tratado em MBBR houve a possibilidade de realizar os processos Fenton e foto-Fenton com menores concentrações de reagentes e tempos de reações e, ainda assim, alcançar uma maior degradação comparada ao efluente bruto. Quanto aos compostos lignínicos, a remoção no efluente bruto através do Fenton foi de 30% em 240 minutos de reação contra 66% em 45 minutos através do foto-Fenton. Em amostras pré-tratadas as remoções para este mesmo parâmetro foram de 80% após 60 minutos no Fenton e 84% após 15 minutos no foto-Fenton. Os resultados confirmaram a interferência negativa da matéria orgânica no desempenho dos POA avaliados e a vantagem de empregar uma etapa biológica de pré-tratamento.

**Palavras – chave:** Processo Fenton. Processo foto-Fenton. MBBR. Efluente *Kraft*. Tratamentos Combinados.

## ABSTRACT

GONÇALVES, Mayara G. Evaluation of *Kraft* effluent treatment by Fenton and photo-Fenton process isolated or associated with pre-treatment in reactor MBBR. Trabalho de conclusão de curso (Tecnologia em Processos Ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

Despite its economic importance, the industries of pulp and paper should also be noted for its high potential to generate environmental impacts due mainly to the great generation of effluents containing lignin and its derivatives, organic matter, wood fibers and components of the cooking liquor. The presence of these components contributes with a high recalcitrance, COD, BOD, color, toxicity and high pH to this wastewater. The conventional wastewater treatment systems used in these industries are based typically on biological degradation processes, however, they are less effective in the presence of toxic substances and molecules are difficult to degrade. An alternative treatment that has been highlighted is the Advanced Oxidation Processes (AOP) because they have shown good results of degradation for many micropollutants and recalcitrant compounds. The AOP methods are based on in-situ generation of highly oxidizing species, especially the hydroxyl radical ( $\bullet\text{OH}$ ). However, the exclusive treatment by this route can be quite costly. This study seeks to analyze the efficiency of Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) and photo - Fenton ( $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) processes applied exclusively to treat *Kraft* effluents or associated with a pre-treatment step performed in a moving bed biological reactor (MBBR). However, the exclusive treatment by this route can be quite costly. This study seeks to analyze the efficiency of Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) and photo - Fenton ( $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) processes applied exclusively to treat *Kraft* effluents or associated with a pre-treatment step performed in a moving bed biological reactor (MBBR). The initial characterization of the effluents showed that the pretreated has a COD of about half of the raw, however, for other analytical parameters assessed, for example, ligninic, aromatic and phenolic compounds the pre-treated effluent showed similar values to those of raw. It was observed that with the pretreated effluent MBBR was possible to perform Fenton and the photo-Fenton process with lower concentrations of reagents and reaction times and still achieve a higher degradation compared to the raw wastewater. Regarding ligninics compounds in raw wastewater the removal by Fenton was 30% at 240 min of reaction compared to 66 % in 45 minutes by photo-Fenton . For the same parameter in the pretreated samples the removals were 80 % after 60 minutes in Fenton and 84 % after 15 minutes in the photo-Fenton . The results confirmed the negative interference of COD in the performance of AOP and the advantage of employing a biological pre-treatment step .

**Keywords:** Fenton process. photo-Fenton process. MBBR. *Kraft* Effluent. Combined Treatments.

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Etapas do Processo Kraft e seus principais efluentes .....	12
Quadro 2: Classificações dos principais tipos de Processos Oxidativos Avançados	22
Quadro 3: Especificação de ferro em função do pH .....	24
Quadro 4 : Parâmetros analíticos utilizados na caracterização dos efluentes .....	30

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (A) Modelo representativo da lignina. (B) Monômeros de Lignina .....	16
Figura 2: Fluxograma geral da metodologia aplicada .....	28
Figura 3: Fotos da unidade experimental de pré-tratamento. (A) Reator biológico de leito móvel. (B) Biomédias .....	33
Figura 4: Foto (A) e esquema (B) da unidade experimental do processo foto-Fenton.....	34
Figura 5: Espectros de absorção molecular na região UV-Vis dos efluentes bruto e pré-tratado.....	37
Figura 6: Representação geométrica do planejamento fatorial utilizado para otimização do processo Fenton dos efluentes bruto (A) e pré-tratado (B). .....	40
Figura 7: Evolução dos parâmetros de controle durante a degradação. Efluente bruto: A – Fenton; B – foto-Fenton. Efluente pré-tratado: C – Fenton; D – foto-Fenton .....	42
Figura 8: Determinação de parâmetros cinéticos pelo método gráfico .....	45
Figura 9: Formação de produtos de condensação a partir do ácido lignossulfônico. 46	
Figura 9: Formação de produtos de condensação a partir do ácido lignossulfônico. 49	

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados da caracterização inicial dos efluentes bruto e pré-tratado.....	38
Tabela 2: Planejamento fatorial $2^2$ do processo Fenton aplicado ao Efluente Bruto .	39
Tabela 3: Planejamento fatorial $2^2$ do processo Fenton aplicado ao Efluente Pré-tratado.....	39
Tabela 4: Parâmetros cinéticos dos processos de degradação de compostos lignínicos..	46
Tabela 5: Eficiência de remoção (%) dos parâmetros analisados após tratamentos em condições otimizadas .....	47
Tabela 6: Razão das absorvâncias características de compostos aromáticos ( $UV_{240}$ ), lignínicos ( $UV_{280}$ ) e lignossulfônicos ( $UV_{346}$ ) pela DQO dos efluentes bruto e pré-tratado antes e após os tratamentos Fenton e foto-Fenton .....	48

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C	Graus Celsius
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
GTEF	Grupo de Tratamento de Efluentes
h	Hora
L	Litro
m <sup>3</sup>	metro cúbicos
m <sup>2</sup>	metro quadrados
mg	Miligrama
mL	Mililitros
MBBR	Reator Biológico de Leito Móvel
NBR	Norma Brasileira
nm	nanômetro
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Prpcessos Oxidativos Avançados
ton	Tonelada

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>11</b>
2.1 Objetivo geral .....	11
2.2 Objetivos específicos .....	11
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>12</b>
3.1 A Problemática da Contaminação dos Corpos Hídricos .....	12
3.2 A Indústria de Papel e Celulose .....	13
3.3 Tratamentos Convencionais de Efluentes .....	17
3.4 Tratamento Biológico de Efluentes .....	18
3.4.1 Reatores Biológicos de Leito Móvel (MBBR) .....	19
3.5 Processos Oxidativos Avançados .....	20
3.5.1 Processos Fenton e foto-Fenton .....	22
3.6 Combinação de Processos Oxidativos Avançados e Tratamento Biológico .....	26
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>28</b>
4.1 Coleta e Armazenamento das Amostras de Efluente .....	28
4.2 Caracterização dos Efluentes .....	29
4.2.1 Demanda Química de Oxigênio .....	30
4.2.2 Compostos Fenólicos Totais .....	31
4.2.3. Área Espectral .....	32
4.2.4 Compostos Específicos .....	32
4.2.5 Cor .....	32
4.3 Método de Tratamento .....	32
4.3.1 Pre-tratamento: reator biológico de leito móvel (MBBR) .....	32
4.3.2 Processo Fenton e foto-Fenton .....	33
4.4 Otimização do processo Fenton .....	34
4.5 Peróxido de Hidrogênio Residual .....	35
4.6 Determinação de Íons Ferrosos e Férricos .....	35
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>37</b>
5.1 Caracterização dos efluentes .....	37
5.2 Otimização do processo Fenton .....	38
5.3 Estudos cinéticos dos processos Fenton e foto-Fenton .....	41

5.4 Comparação da eficiência do tratamento por processos Fenton e foto-Fenton em efluente bruto e pré-tratado .....	46
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>50</b>
<b>7. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>51</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>52</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A água e sua capacidade de autodepuração eram tidas, no passado, como bens infinitos. No entanto, o aumento do número de habitantes no planeta e a amplificação da produtividade industrial e agrícola trouxeram como consequência a preocupação com a qualidade e disponibilidade da água para consumo humano, devido à rápida degradação dos corpos hídricos (MARQUES et al., 2007).

A qualidade das águas pode ser definida como um conjunto das características físicas, químicas e biológicas de um corpo d'água, cujos critérios de avaliação dependem do propósito do uso (MARQUES et al., 2007). Com o desenvolvimento da indústria e da agricultura, a qualidade das águas têm sido ameaçada pela entrada de substâncias químicas como metais pesados, solventes, corantes, pesticidas e outros poluentes provenientes de efluentes industriais e agrícolas (OLLER et al., 2010).

A indústria de papel e celulose é a terceira maior poluidora das Américas, depois das indústrias petrolíferas e de produtos químicos orgânicos (MOLINA; PARREIRA; FERNANDES JÚNIOR, 2004). A polpação da madeira utiliza grande quantidade de água, a qual sai do processo na forma de efluente, que, se não tratado adequadamente, pode causar poluição de grande magnitude às águas receptoras (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004).

O pH alcalino, a cor escura e os altos índices de demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) são características inerentes às águas residuais do processo *Kraft* (FREITAS et al. 2009) principal processo de obtenção de polpa de celulose no Brasil (CASTRO, 2009). Devido à tais propriedades, para o atendimento aos requisitos legais de descarte de efluentes previstos na Resolução CONAMA 357/05, é indispensável o tratamento desses efluentes antes de seu descarte no meio ambiente.

Os métodos convencionais de tratamento de efluentes podem envolver processos de natureza física, química, biológica, ou a combinação entre eles (RODRIGUES, 2011). A degradação biológica é amplamente utilizada devido à capacidade de aplicação em grande escala e baixo custo operacional, todavia o

tratamento biológico pode ser bastante demorado e não é eficaz para efluentes pouco biodegradáveis ou que apresentem toxicidade aos microrganismos carreadores do processo (PEREIRA *et al.*, 2009; JANA *et al.*, 2010). De acordo com Oller *et al.* (2010) a única opção viável para os efluentes biologicamente persistentes é o uso de tecnologias avançadas com base na oxidação química, como os Processos Oxidativos Avançados (POA).

Os POA podem ser definidos como métodos de tratamento que promovem a formação de espécies altamente oxidantes, como os radicais hidroxila ( $E_0 = 2,8 \text{ V}$ ), capazes de reagir com uma grande variedade de contaminantes orgânicos e inorgânicos, provocando, assim, sua degradação (MALATO *et al.*, 2002). Há vários métodos de POA relatados na literatura, nestes, a obtenção dos radicais se dá pelo uso de oxidantes, como  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$ , combinados entre si ou com radiação (geralmente ultravioleta - UV) e catalisadores, como  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{TiO}_2$  (RIZZO, 2011).

O processo Fenton envolve uma seqüência complexa de reações, que podem ser resumidas como a geração de radicais hidroxila a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), catalisada por íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) em meio ácido (FREITAS, 2008). Está provado que há um aumento bastante considerável na geração de radicais hidroxila quando esta reação é foto-catalisada por radiação ultravioleta, ou, ainda, pela luz visível, processo conhecido como foto-Fenton (PEREZ *et al.*, 2002). Por possuir simplicidade operacional, baixo custo dos reagentes e caráter homogêneo o Fenton é uma boa alternativa para aplicações em grande escala. No entanto, possui como principais limitações o pH e a formação de precipitados coloidais de hidróxidos de ferro (CHEN *et al.*, 2007).

Portanto, devido às limitações dos tratamentos biológicos e químicos, a combinações entre estas tecnologias têm sido amplamente estudada, principalmente para efluentes de natureza recalcitrantes (PEDROZA *et al.*, 2007). Desta forma, no presente trabalho, buscou-se uma alternativa para o tratamento de um efluente oriundo do processo *Kraft*, através dos processos Fenton e foto-Fenton isolados ou precedidos por tratamento biológico em Reator Biológico de Leito Móvel (MBBR).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência dos Processos Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) e foto-Fenton ( $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) no tratamento de efluente Kraft, isolados ou combinados com pré-tratamento realizado em Reator Biológico de Leito Móvel (MBBR).

### 2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as amostras de efluente a serem tratadas quanto aos parâmetros: demanda química de oxigênio (DQO), compostos fenólicos totais, área espectral (200 a 800nm), compostos específicos (aromáticos, lignínicos e lignossulfônicos) e cor.
- Otimizar as concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  no Processo Fenton por meio da realização de um planejamento fatorial completo ( $2^2$ ) para as amostras de efluente bruto e pré-tratado por MBBR, afim de encontrar as melhores condições de tratamento;
- Realizar um estudo de degradação dos efluentes através dos Processos Fenton e foto-Fenton em condições otimizadas utilizando como parâmetro de eficiência a remoção de demanda química de oxigênio (DQO), compostos fenólicos totais, área espectral (200 a 800nm), compostos específicos (aromáticos, lignínicos e lignossulfônicos) e cor;
- Realizar o estudo cinético dos Processos Fenton e foto-Fenton para cada efluente (bruto e pré-tratado) empregando como parâmetro a degradação de compostos lignínicos.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 A Problemática da Contaminação dos Corpos Hídricos

Sabe-se que aproximadamente 75% da superfície terrestre é recoberta por água, a substância mais abundante em nosso planeta. No entanto, apenas 2,53% desse valor é de água doce e somente um terço da água doce se encontra acessível em rios, lagos e lençóis freáticos superficiais. De acordo com a Declaração da “ONU Água”, realizada no ano de 2010, existe uma necessidade urgente de preservar e melhorar a qualidade de nossas águas, um desafio que deve ser assumido pelos setores público e privado.

A maior parte da água utilizada para abastecimento público e processos industriais retorna contaminada ao ambiente e pode causar alterações nas características químicas, físicas e biológicas do corpo receptor, fenômeno conhecido como poluição (GUIMARÃES E NOUR, 2001). A qualidade da água tem sido afetada pela introdução de contaminantes como matéria orgânica, metais tóxicos, agrotóxicos, corantes (CANDELA, 2007) e outros, resultando numa “*crise da água*” com efeitos locais, nacionais e internacionais (VILAR *et al.*, 2011).

No Brasil, segundo Relatório de Conjuntura Hídrica (2012) da Agência Nacional das Águas (ANA), os baixos índices de coleta e tratamento de esgotos podem inviabilizar o uso de nossos recursos hídricos. Devido à necessidade de promover o desenvolvimento sustentável, de preservar a saúde e o bem-estar humano, bem como o equilíbrio ecológico aquático, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução CONAMA nº 430 de 2011, estabelece e controla o padrão de lançamento de efluentes domésticos e industriais em corpos d’água e da outras providencias.

O surgimento de leis cada vez mais rigorosas, tem impulsionado o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento (DOMÉNECH *et al.*, 2001), uma vez que são vários os tipos de efluentes que não podem ser tratados de maneira eficaz por métodos biológicos, físicos ou químicos convencionais (AMAT *et al.*, 2007).

### 3.2 A Indústria de Papel e Celulose

A indústria mundial de papel e celulose caracteriza-se por ser altamente globalizada e possuir tecnologia relativamente acessível que, no entanto, exige um investimento inicial alto. A cadeia produtiva desse setor é bastante complexa e envolve as etapas de reflorestamento, produção de madeira, fabricação de celulose, fabricação de papel, conversão de papel em artefatos e reciclagem do papel (RIBEIRO, 2010).

Dados da Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA), divulgados em janeiro de 2014, mostram que em 2012 os três maiores produtores mundiais de papel foram China (102.500 mil ton), Estados Unidos (74.375 mil ton) e Japão (26.083 mil ton). Neste ranking, o Brasil ocupou a nona posição em produção de papel (10.260 mil ton) e a quarta em produção de celulose (13.977 mil ton), sendo o maior produtor do setor na América Latina.

De acordo com a BRACELPA, a indústria nacional de celulose e papel utiliza exclusivamente matéria-prima proveniente de florestas plantadas. O Brasil apresenta vantagens competitivas no crescimento de florestas devido às condições climáticas e características de solo favoráveis, além dos recentes avanços biotecnológicos no país (DORES *et al.*, 2007).

Atualmente, há 220 empresas atuando em 18 estados brasileiros. Essas empresas são divididas em três categorias (CASTRO, 2009):

- Indústrias produtoras de celulose;
- Indústrias integradas: Fabricantes de papel e celulose de fibras longas e fabricantes de papelão e celulose de fibras curtas.
- Indústrias produtoras de papel;

Além de sua notável importância econômica, as indústrias desse setor são conhecidas por serem grandes contribuintes para os impactos ambientais devido ao seu grande consumo de energia e produtos químicos, bem como pela geração de efluentes com elevados teores de sólidos em suspensão, matéria orgânica e toxicidade (GONZÁLEZ-GARCÍA *et al.*, 2010).

Visando ao atendimento aos requisitos legais relacionados ao meio ambiente, as

indústrias de papel e celulose têm desenvolvido algumas ações modificadoras do processo, como a redução de geração de efluentes na fonte, o investimento em tecnologias para tratamento externo, a recuperação e o reaproveitamento de efluentes, quando possível (MIRANDA, 2008).

### 3.2.1 Papel *Kraft*: Processo Produtivo e efluente

Em uma indústria, alguns fatores relacionados ao processo produtivo, tais como os produtos químicos utilizados e a presença ou ausência de determinada operação unitária, refletem não apenas nas características dos produtos como também na composição dos efluentes.

No Brasil, cerca de 81% do processo de polpação (obtenção da polpa de celulose) é realizada pelo processo *Kraft*, que consiste na solubilização da lignina através da combinação de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) sob alta temperatura e pressão (CASTRO, 2009). Simbolicamente, o processo *Kraft* pode ser representado pela Equação 1.



O Quadro 1 apresenta as etapas do processo *Kraft* realizado para a obtenção de papel e celulose não branqueados e os principais poluentes gerados em cada uma delas:

ETAPA	CARACTERÍSTICAS DO EFLUENTE
Preparação da Madeira: Consiste na retirada das cascas, picagem e limpeza dos pedaços (cavacos) de madeira.	Efluente com sólidos suspensos, DBO, sujeira e fibras.
Digestão (Polpação): Solubilização da lignina através do licor branco (NaOH e Na <sub>2</sub> S) sob alta temperatura e pressão.	O efluente dessa etapa é chamado de licor negro e contém os químicos do processo de cozimento, lignina e outros extrativos. Este resíduo, devido ao seu alto potencial energético é normalmente queimado em caldeira e não vai para a estação de tratamento de efluentes.
Enxague da polpa: Retirada do residual de licor negro da polpa de celulose.	Nesta etapa ocorre a maior geração de efluentes líquidos, cujas principais características são: lignina dissolvida, pH elevado, coloração marrom intensa, DQO e DBO elevadas.
Fabricação do Papel	O efluente contém material particulado, DQO, compostos orgânicos e corantes inorgânicos.

Quadro 1: Etapas do Processo *Kraft* e seus principais efluentes.  
Fonte: Adaptado de Pokhrel e Viraraghavan, 2004; Sampaio e Micheletto, 2013.

Assim, o efluente oriundo do processo de produção *Kraft* possui concentrações elevadas de compostos derivados da lignina, fibras de madeira (sólidos suspensos), constituintes do licor de cozimento, pH elevado e alta taxa de matéria orgânica (em termos de demanda bioquímica de oxigênio - DBO - e de demanda química de oxigênio - DQO) (FONSECA *et al.*, 2003).

A lignina (Figura 1 - A), principal componente desse efluente, é um polifenol bastante complexo, cuja estrutura principal provém da polimerização de três precursores primários: guaiacila (G), siringila (S) e *p*-hidroxifenila (H), derivados dos álcoois trans-coniferílico, trans-sinapílico e trans-para-cumárico, respectivamente (BARBOSA *et al.*, 2008; CASTRO, 2009; KLOCK *et al.*, 2005). As estruturas químicas dos monômeros da lignina estão representadas na Figura 1 – B.

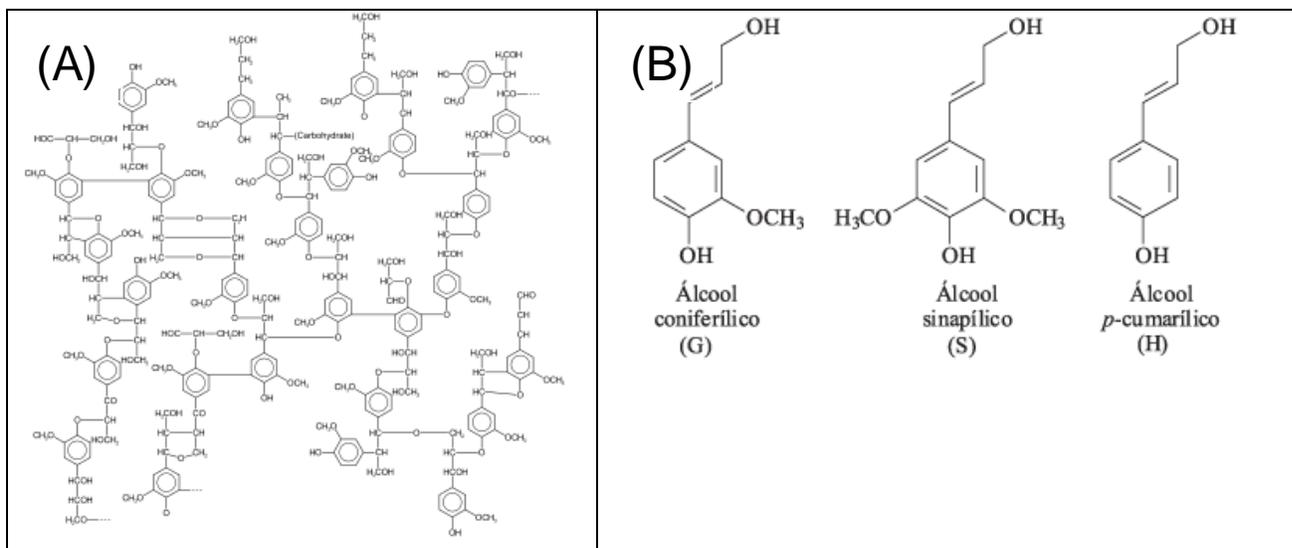


Figura 1: (A) Modelo representativo da lignina. (B) Monômeros de Lignina. Fonte: BARBOSA *et al.*, 2008

Segundo Castro (2009), a lignina é um dos materiais mais resistentes na natureza. Nos vegetais, confere firmeza e rigidez às fibras e impede a degradação da fração carboidrato (celulose e hemicelulose) da madeira (KLOCK *et al.*, 2009).

Barbosa *et al.* (2008) identificaram os principais derivados da lignina por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas, sendo estes: 4-vinilguaicol, siringol, 4-metilsiringol, trans-isoeugenol, 4-vinilsiringol e trans-propenilsiringol.

A lignina e seus derivados são responsáveis pela intensa coloração marrom do efluente de papel e celulose. No ambiente aquático, além de interferir nos aspectos estéticos, a presença de cor diminui a penetração de luz e causa redução da taxa de fotossíntese da comunidade fitoplanctônica (KUMAR *et al.*, 2004; FREITAS *et al.*, 2009).

Outra preocupação em relação ao efluente *Kraft* se deve a sua toxicidade (MARTINS, 2008; FONSECA *et al.*, 2003; KUMAR *et al.*, 2004). Segundo Kumar *et al.* (2004), a presença de compostos aromáticos nesses efluentes confere uma pesada toxicidade aos sistemas aquáticos. MARTINS (2008) observou que em elevadas concentrações este tipo de efluente proporciona efeito crônico relacionado à reprodução de *Ceriodaphnia dubia*.

Valores elevados de DQO em relação à DBO indicam a recalcitrância dos componentes desse efluente que, por serem persistentes na natureza, podem causar bioacumulação (KUMAR *et al.*, 2004). Além disso, altos níveis de DQO e DBO podem causar depleção de oxigênio no corpo receptor, levando o meio a anoxia e promovendo a morte de vertebrados aquáticos, como peixes (PEREIRA *et al.*, 2009).

Os sólidos sedimentáveis são, também, causadores de grandes impactos, pois se depositam nos leitos dos corpos receptores, originam bancos de lodo que dificultam o desenvolvimento de peixes e outras formas de vida aquática. Além disso, sendo esses depósitos constituídos principalmente de materiais orgânicos, característicos dos despejos líquidos das fábricas de celulose e papel, ao entrarem em decomposição anaeróbia, produzem odores devido à formação de gases, como H<sub>2</sub>S (GRIECO, 1995).

Como visto, o efluente de celulose pode comprometer a qualidade da água dos corpos receptores. Recomenda-se, portanto, que se faça o controle - baseado em análises químicas - e tratamento adequado dos despejos com a finalidade de reduzir a contaminação dos recursos hídricos.

### 3.3 Tratamentos Convencionais de Efluentes

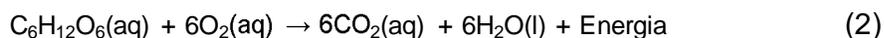
As técnicas convencionais de tratamento de efluentes são classificadas entre processos físico-químicos e biológicos e podem envolver três etapas: tratamento preliminar, primário e secundário. A utilização de uma ou outra etapa, ou mesmo a combinação entre elas, deve ser definida considerando as características químicas do efluente, sua vazão, fatores econômicos, área disponível para montagem do sistema de tratamento e nível de depuração que se deseja atingir (NOUR e GUIMARÃES, 2001).

Resumidamente, o tratamento preliminar é recomendado para efluentes com altos teores de sólidos grosseiros, os quais podem ser removidos através de peneiras e grades. O tratamento primário, tem o objetivo de reduzir a concentração de sólidos em suspensão, via decantação, normalmente em decantador primário. Pode-se considerar como técnicas de tratamento primário a remoção de óleos e graxas, por flotação. Por

fim, o tratamento secundário tem a finalidade de degradar a matéria orgânica presente, por meio de biodegradação (VON SPERLING, 1996).

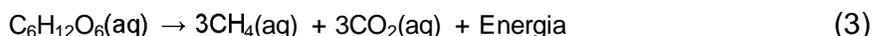
### 3.4 Tratamento Biológico de Efluentes

Os tratamentos biológicos podem ocorrer de forma aeróbia ou anaeróbia. No primeiro caso, os microrganismos do sistema metabolizam os compostos dos efluentes e utilizam oxigênio molecular como acceptor final de elétrons. A energia gerada no processo é usada para a manutenção das atividades vitais dos microrganismos (GUIMARÃES e NOUR, 2001; PEREIRA *et al.*, 2010). É possível exemplificar o processo aeróbio utilizando como modelo a molécula de glicose (Equação 2):



Os sistemas de tratamento aeróbicos mais utilizados são lodos ativados, filtros biológicos aeróbios, lagoas aeradas e lagoas facultativas (GUIMARÃES e NOUR, 2001).

Já nos tratamentos biológicos anaeróbios, a degradação da matéria orgânica é realizada em etapas distintas, na ausência de oxigênio, pela ação de bactérias acidogênicas, acetogênicas e metanogênicas (VON SPERLING, 1996). De forma simplificada, utilizando-se novamente como modelo a molécula de glicose, o processo anaeróbio pode ser representado pela equação 3.



Alguns sistemas de tratamento anaeróbios comumente utilizados são: digestores de lodo, tanques sépticos, lagoas anaeróbias, filtros anaeróbios e reatores de manta de lodo (GUIMARÃES e NOUR, 2001).

Cabe ressaltar que os processos anaeróbios apresentam vantagens significativas em comparação aos aeróbios, tais como menor consumo energético (pois não requer aeração), produção de biogás e baixa quantidade de lodo. Porém, no que se refere à descontaminação de efluentes de papel e celulose, os tratamentos anaeróbios possuem eficácia limitada (GONZÁLEZ-GARCÍA *et al.*, 2010).

Os processos biológicos tradicionais são geralmente utilizados para a decomposição de efluentes biodegradáveis, como esgotos domésticos e águas residuais de indústrias de alimentos. No entanto, sistemas convencionais nem sempre proporcionam resultados satisfatórios, uma vez que muitas substâncias químicas são tóxicas e/ou resistentes ao tratamento biológico (OLLER *et al.*, 2010).

Muitos estudos já foram realizados visando a busca de microrganismos versáteis, com alto potencial de degradação de poluentes a um baixo custo operacional (Kunz *et al.*, 2002). Nesse sentido, para tratamento completo ou parcial de diversos efluentes de natureza orgânica recalcitrante, já foram realizados trabalhos utilizando microrganismos isolados como a bactéria *Pseudomonas pseudoalcaligenes* (PANDEY *et al.*, 2011) e os fungos *Aspergillus* 2BNL1 (BARRETO-RODRIGUES *et al.*, 2009), *Trametes versicolor* (RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ *et al.*, 2007; FREITAS *et al.*, 2009), *Rhizopus oryzae* (PEREIRA *et al.*, 2009; DINIZ *et al.*, 2009), *Pleurotus sajor caju* (FREITAS *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2010) e *Phanerochaete chrysosporium* (FREITAS *et al.*, 2009).

#### 3.4.1 Reator Biológico de Leito Móvel (MBBR)

Recentemente, têm surgido processos biológicos de tratamento de águas e efluentes bastante desenvolvidos. Um dos processos mais promissores está baseado na utilização de biofilmes suportados em materiais inertes, denominado Reator Biológico com Leito Móvel (MBBR do inglês Moving Bed Biofilm Reactor) (VANZETTO *et al.*, 2011).

Tais reatores podem ser considerados uma nova configuração do sistema tradicional de lodos ativados que permitem que a biomassa se desenvolva aderida a suportes que se movem livremente dentro do reator (REIS, 2007). Em comparação com o sistema convencional de lodos ativados, o MBBR é tipicamente operado com concentrações de biomassa mais elevadas (até  $30 \text{ g.L}^{-1}$ ) (PERVISSIAN *et al.*, 2012). Fato este, que contribui para a diminuição no volume do decantador e elimina a necessidade de reciclo do lodo (ALMADA, 2012).

O processo MBBR reúne as melhores características dos processos de lodos ativados e dos processos com biofiltros, eliminando as piores características de cada um. Desta maneira, em relação aos biofiltros, o MBBR apresenta como vantagem a melhor transferência de oxigênio e homogeneidade, enquanto que, em relação aos processos de lodos ativados possui uma maior superfície de contato entre a biomassa e a fase líquida e facilita a separação de fases (REIS, 2007).

Os meios suporte são moldados em polietileno de alta densidade (PEAD) e podem apresentar diferentes configurações (VANZETTO *et al.*, 2011). A formação do biofilme normalmente se inicia com a adição de um inóculo de microrganismos proveniente de um sistema de lodos ativados. No início, esta formação ocorre de forma bastante lenta, em virtude da corrente de ar inserida no sistema que movimenta os suportes rapidamente e, como consequência, gera uma alta taxa de cisalhamento que dificulta a fixação do biofilme. À medida que os microrganismos vão se aderindo ao suporte, este passa a se movimentar mais lentamente e a biomassa vai se adaptando às condições do meio (ALMADA, 2012).

### 3.5 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) podem ser definidos como processos em que são geradas espécies transitórias altamente oxidantes e pouco seletivas, sendo a principal o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), cujo potencial de redução é de

aproximadamente +2,8 V à 25 °C, o que permite transformar vários contaminantes tóxicos rapidamente (MALATO *et al.*, 2002; DOMÈNECH *et al.*, 2005).

Há três mecanismos básicos de oxidação de compostos orgânicos através do radical hidroxila: abstração de prótons, transferência de elétrons e adição radicalar (KUNZ *et al.*, 2002; MORAIS, 2005). As equações 4, 5 e 6 representam, respectivamente, os três mecanismos:



Devido à sua instabilidade, tais radicais devem ser gerados *in situ*, de forma contínua (CATALKAYA e KARGI, 2008), através de processos fotolíticos, químicos ou fotoquímicos.

No processo fotolítico, também conhecido como fotólise direta, a radiação UV é o único agente oxidante no meio, e sua eficiência é menor quando comparada aos outros processos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Nos processos químicos, a formação de radicais ocorre pela combinação de agentes oxidantes, sendo os principais métodos:  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) e like-Fenton (cátions metálicos diferentes de  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; AMAT *et al.*, 2007; CATALKAYA e KARGI, 2008).

Processos fotoquímicos, por sua vez, ocorrem pela ação da radiação UV combinada aos oxidantes químicos já mencionados, ou, ainda, a semicondutores, como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ). Os principais POA fotoquímicos são  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{ZnO}/\text{UV}$  e foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  ou luz visível) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; AMAT *et al.*, 2007; CATALKAYA e KARGI 2008). Como pode ser observado, no processo foto-Fenton a radiação ultravioleta pode ser substituída pela luz visível (solar), fato que o confere vantagens importantes em relação aos outros métodos citados e que se discutirá, de forma mais detalhada, na seção 3.5.1.

Outra forma comum de classificar os Processos Oxidativos Avançados é entre processos heterogêneos e homogêneos. Estes últimos se caracterizam por

apresentarem soluções homogêneas enquanto que os sistemas heterogêneos se diferenciam por possuírem partículas coloidais de catalisadores em suspensão (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Em resumo, o Quadro 2 apresenta os principais POA e sua classificação.

<b>CLASSIFICAÇÃO</b>	<b>Processos Homogêneos</b>	<b>Processos Heterogêneos</b>
<b>Processos Químicos</b>	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fenton like-Fenton	Fenton com ferro suportado
<b>Processos Fotoquímicos</b>	O <sub>3</sub> /UV H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV foto-Fenton foto-Fenton solar	TiO <sub>2</sub> /UV TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV ZnO/UV

Quadro 2: Classificações dos principais tipos de Processos Oxidativos Avançados.

Fonte: Autoria própria

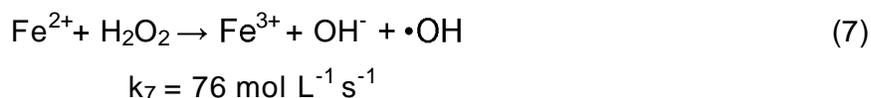
Segundo Domènech *et al.* (2005), a grande utilidade desses processos está centrada no tratamento de águas residuais resistentes a tratamentos convencionais, no entanto, muitos desses processos podem ser utilizados, também, para a descontaminação do ar, remediação de solos e desinfecção de água pela inativação de bactérias e vírus.

Para Chen *et al.* (2007), quando aplicados a efluentes, os Processos Oxidativos Avançados possuem dois objetivos principais: (I) a redução da DQO; (II) a diminuição da toxicidade e melhora da biodegradabilidade do efluente a fim de tornar possível seu tratamento biológico.

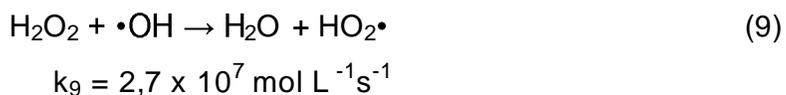
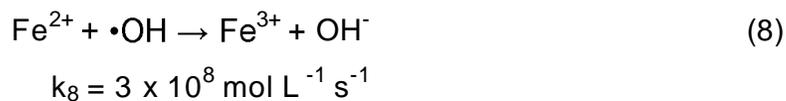
### 3.5.1 Processos Fenton e foto-Fenton

Em 1894, Henry J. Fenton demonstrou que o peróxido de hidrogênio podia ser ativado por sais ferrosos para intensificar a oxidação do ácido málico. Posteriormente, outros estudos ratificaram o uso da combinação  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (reagente de Fenton) como um forte oxidante (WALLING, 1974). No entanto, sua aplicação para a destruição de substâncias orgânicas tóxicas teve início somente a partir da década de 1960 (NEYENS e BAEYENS, 2003).

Conforme mostrado na equação 7 a combinação de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos promove a geração de radical hidroxila, capaz de reagir com compostos orgânicos por diferentes vias (Equações 4,5,6).

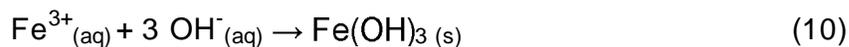


Paralelamente, o radical hidroxila pode oxidar outro íon ferroso (Equação 8), ou, ainda, reagir com o peróxido de hidrogênio (Equação 9) (NEYENS e BAEYENS, 2003). Quando os reagentes estão em excesso, estas reações secundárias são favorecidas e há uma perda importante na eficiência do processo, pois, nestes casos, o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio agem como sequestrantes de radicais hidroxila (CHEN *et al.*, 2007).

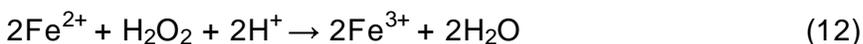


Outro fator que influencia fortemente o processo Fenton é o pH do meio reacional. Como pode ser observado na equação 7, durante a reação entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$

um dos produtos formados é o íon hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), que pode precipitar os íons  $\text{Fe}^{3+}$  na forma de hidróxidos (Equação 10), bem como decompor o peróxido de hidrogênio em água e oxigênio molecular (ARAUJO, 2008) (Equação 11).



Para evitar tais inconvenientes, prótons são adicionados ao meio para que haja a formação de água (TEIXEIRA e JARDIM, 2004) (Equação 12).

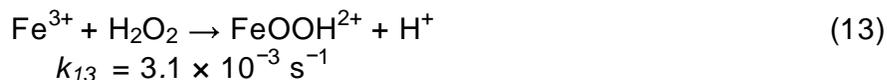


Esta equação indica a necessidade de um ambiente ácido para que a máxima produção de radicais hidroxila seja atingida. Estudos anteriores demonstraram que a reação de Fenton é favorecida em pH próximo a 3 (NEYENS e BAEYENS, 2003), isso ocorre porque em solução aquosa os íons de ferro existem na forma de diferentes complexos dependendo da faixa de pH (CATRINESCU *et al.*, 2003) (Quadro 3) e a forma  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ , ou simplesmente,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  predominante em pH 3 é a que apresenta maior atividade catalítica. Sua absorvância máxima ocorre em comprimento de onda de 300 nm, podendo se estender até aproximadamente 400 nm (NOGUEIRA *et al.* 2007).

Complexo de ferro	pH
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	1-2
$\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	2-3
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$	3-4
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	> 5

Quadro 3: Especificação de ferro em função do pH. Fonte: Catrinescu *et al.*, 2003.

Ainda em relação à equação 7, outro aspecto relevante é que os íons férricos gerados podem catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio através do processo conhecido como like-Fenton (equações 13 e 14), no qual o  $\text{Fe}^{2+}$  é regenerado e radicais hidroperóxido ( $\text{HO}_2\cdot$ ) se formam.



A velocidade de remoção dos poluentes orgânicos pelo reagente  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  é menor que a do reagente  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , possivelmente devido à menor reatividade do  $\text{Fe}^{3+}$  frente ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  e porque os radicais hidroperóxido apresentam potencial de oxidação muito baixo se comparado aos radicais hidroxila (ARAUJO, 2008; OLLER, 2008).

Também são classificados como processos like-Fenton sistemas em que o peróxido de hidrogênio é combinado a outros cátions metálicos, tais como o cobre, o manganês, o cromo ou qualquer forma de ferro diferente do íon ferroso (AMAT et al., 2007).

A eficiência de degradação de substâncias por processo Fenton pode ser aumentada quando este ocorre na presença de uma fonte de irradiação, sistema conhecido como foto-Fenton. O efeito positivo da irradiação sobre a taxa de degradação é devida a dois fatores principais: (I) fotólise direta do peróxido em presença de radiação UV, que produz quantidades adicionais de  $\cdot\text{OH}$ ; (II) foto-redução de  $\text{Fe}^{3+}$ , havendo, portanto, a regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$ , que poderá reagir com mais moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (PEREZ et al., 2002).

Em relação aos processos fotoquímicos citados na seção 3.5, o foto-Fenton possui a vantagem de absorver não apenas radiações mais energéticas, como UV-B (280 - 320 nm) e UV-A (320 - 440 nm), como também radiação visível (400 - 800nm, sendo que o foto-Fenton absorve até 550 nm), podendo, desta maneira, ser conduzido através da luz solar (PEREZ et al., 2002; FREITAS, 2008).

Diversos estudos já empregaram os processos Fenton e foto-Fenton para tratar águas contendo pesticidas (CHEN et al., 2007; OLLER, 2008), fármacos (TEKIN et al.,

2006; GOMIS *et al.*, 2012), cianotoxinas (FREITAS, 2008), corantes (MARTINS *et al.*, 2011; TORRES *et al.*, 2013), além de efluentes têxteis (BLANCO-JURADO, 2009), de indústria de laticínios (VILLA *et al.*, 2007) e de hospital (KAJITVICHYANUKUL e SUNTRONVIPART, 2006), entre muitos outros exemplos.

### 3.6 Combinação de Processos Oxidativos Avançados e Tratamento Biológico

Tanto processos baseados na oxidação química quanto os biológicos possuem suas vantagens e limitações. Por um lado, os Processos Oxidativos Avançados são custosos, pois carecem de altas quantidades de reagentes e, em alguns casos, apresentam alto custo energético, especialmente quando há a necessidade de uma fonte artificial de radiação (PEREZ *et al.*, 2002; CHEN *et al.*, 2007). Por outro lado, seu uso é bastante conveniente quando o substrato a ser tratado contém substâncias pouco biodegradáveis ou tóxicas aos microrganismos precursores do tratamento biológico (OLLER, 2008; CANDENA, 2007; BLANCO-JURADO, 2009).

A oxidação biológica, por sua vez, possui as vantagens de ter metodologia mais conhecida no setor industrial e custos relativamente baixos. No entanto, este processo é mais lento e seu uso está limitado a efluentes biodegradáveis (BLANCO-JURADO, 2009).

Sendo assim, como forma de minimizar as deficiências individuais de ambos os processos, a associação entre eles tem sido amplamente estudada e muitos resultados satisfatórios já foram obtidos (OLLER *et al.*, 2010).

A integração entre POA e processos biológicos, nesta sequência, se baseia na eliminação ou transformação de compostos resistentes à biodegradação em outros mais biodegradáveis, facilitando o processo de oxidação biológica (MORAIS, 2005). Especificamente quanto aos processos Fenton e foto-Fenton, estes já foram utilizados para o aumento da biodegradabilidade de diversas matrizes, como, por exemplo, efluentes de indústria farmacêutica (TEKIN *et al.*, 2006), de hospital (KAJITVICHYANUKUL e SUNTRONVIPART, 2006), de vinícola (VILAR *et al.*, 2013),

efluente têxtil (BLANCO-JURADO, 2009), chorume (VILAR *et al.*, 2011; MORAIS e PERALTA-ZAMORA, 2005), pesticidas (OLLER, 2008; CHEN *et al.* 2007) e surfactantes não-aniônicos (KITIS *et al.*, 1999).

No processo inverso, ou seja, tratamento biológico seguido de oxidação química, o POA é utilizado como polimento final para tornar o efluente mais compatível com os limites de descarga estabelecidos (MORAIS, 2005). Loannou e Fatta-Kassinos (2012) aplicaram foto-Fenton solar como polimento da fração biorresistente de efluente de vinícola. Vilar *et al.* (2012) utilizaram como estratégia de descontaminação de efluente contendo pesticidas três etapas sequenciais: (I) Oxidação biológica, levando á remoção quase completa da fração biodegradável; (II) foto-Fenton solar, aumentando a biodegradabilidade do efluente devido à degradação dos pesticidas em compostos carboxílicos de baixo peso molecular; (III) etapa final de polimento para a remoção do residual biodegradável usando tratamento biológico.

Nesse sentido, o presente estudo propõe o tratamento do efluente de uma indústria de papel tipo *Kraft* através da combinação entre o tratamento biológico em reator MBBR e os Processos Oxidativos Avançados Fenton e foto-Fenton.

## 4. METODOLOGIA

A metodologia geral empregada neste trabalho de pesquisa se encontra representada na Figura 2.

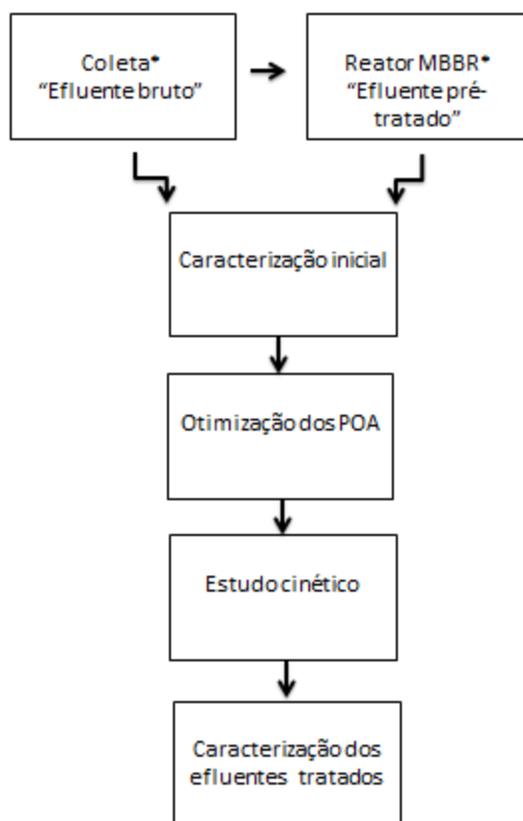


Figura 2 - Fluxograma geral da metodologia aplicada. \* Coleta e Pré-tratamento foram feitos pelo grupo de pesquisa GTEF.

### 4.1 Coleta e Armazenamento das Amostras de Efluente

Neste trabalho, foram utilizados dois tipos de amostras de efluente. A primeira, denominada "efluente bruto", foi coletada pelo Grupo de Tratamento de Efluentes (GTEF), da UTFPR, em uma indústria de celulose e papel tipo *Kraft*, na região de

Curitiba, PR. A coleta foi realizada na Calha Parshall localizada imediatamente antes da entrada do sistema de tratamento instalado na indústria. Parte do efluente coletado, passou por uma etapa de pré-tratamento em reator biológico de leito móvel (MBBR) em escala de bancada, conforme será descrito na seção 4.3.1, dando origem a segunda amostra, denominada “efluente pré-tratado”.

Os efluentes bruto e pré-tratado foram estocados em galões de politereftalato de etileno (PET) com capacidade de 6 litros e armazenados sob resfriamento (aproximadamente 4 °C) até que fossem realizados ensaios de caracterização e tratamentos Fenton e foto-Fenton no Laboratório de Contaminantes Ambientais.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES

As análises físico-químicas das amostras foram realizadas antes e após a sequência de tratamentos. Os parâmetros avaliados foram: demanda química de oxigênio (DQO), compostos fenólicos totais, área espectral (200 a 800nm), compostos específicos (aromáticos, lignínicos e lignossulfônicos) e cor (Quadro 4).

Em todas as determinações espectrofotométricas foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis modelo Cary 50 da marca Varian e cubeta de quartzo de 1 cm caminho óptico.

Os ajustes de pH se deram pela adição de soluções de HCl ou NaOH e as medições foram realizadas pelo método potenciométrico utilizando um pHmetro (MS Tecnopon) previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0.

PARÂMETRO ANALÍTICO	METODOLOGIA	REFERÊNCIAS
DQO (mgO <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	Refluxo fechado colorimétrico	APHA, método 5220B (2005)
Compostos Fenólicos (mg.L <sup>-1</sup> )	Oxidação com reagente de Folin-Ciocalteu	SINGLETON <i>et al.</i> (1999)
Área Espectral	Espectrofotometria (200 a 800 nm)	
Compostos Aromáticos	Espectrofotometria (λ = 254 nm; pH 7)	ÇEÇEN (1999)
Compostos Lignínicos	Espectrofotometria (λ = 280 nm; pH 7)	ÇEÇEN (1999)
Compostos Lignossulfônicos	Espectrofotometria (λ = 346 nm; pH 7)	ÇEÇEN (1999)
Cor	Espectrofotometria (λ = 436 nm; pH 9)	Chamorro (2005)

Quadro 4: Parâmetros analíticos utilizados na caracterização dos efluentes.

#### 4.2.1 Demanda química de oxigênio (DQO).

De acordo com a NBR 9896/93 a demanda química de oxigênio (DQO) é a quantidade de oxigênio necessário para oxidar quimicamente as substâncias orgânicas e inorgânicas presentes em uma amostra.

O método do refluxo fechado colorimétrico (Standard Methods 5220D, 1999), utilizado neste trabalho, se baseia na digestão das amostras em tubos fechados utilizando solução digestora e solução catalítica.

Após a digestão, as amostras foram submetidas à leitura em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 600nm. Como branco foi preparado um tubo com água destilada em substituição à amostra.

Foi construída uma curva analítica utilizando como padrões soluções de biftalato de potássio em concentrações variadas que forneceram valores de DQO entre 50 e 900 mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>.

Plotou-se um gráfico das absorvância dos padrões dadas pelo espectrofotômetro *versus* suas concentrações e a equação gerada foi utilizada para o cálculo da DQO das amostras, expressa em mg O<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>.

#### 4.2.2 Compostos Fenólicos Totais

A determinação de compostos fenólicos totais mediante a oxidação com reagente de Folin Ciocalteau foi realizada de acordo com a metodologia descrita pela APHA (1992).

O reagente de Folin Ciocalteau é composto por óxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>), tungstato de sódio (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) e ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Sua reação com compostos fenólicos produz complexo fosfomolibdênico-fosfotunguístico o qual pode ser determinado por espectrofotometria (PICCIN, 2004).

Como padrão, utilizou-se ácido gálico em concentrações de 10 a 50 mg.L<sup>-1</sup> e através da curva analítica gerada e das absorvâncias das amostras foi possível estimar as concentrações de compostos fenólicos nos efluentes antes e após os tratamentos.

#### 4.2.3 Área Espectral

A área espectral foi analisada em amostras diluídas 15 vezes com água destilada, através da varredura de todo o espectro UV-Vis (200 a 800 nm) e integração dos valores de absorvância obtidos.

#### 4.2.4 Compostos Específicos

Para a determinação de compostos aromáticos, lignínico e lignossulfônicos (ÇEÇEN,1999), as amostras, diluídas 5 vezes, tiveram pH ajustados a neutralidade (pH 7) e procedeu-se a leitura em espectrofotômetro, nos seguintes comprimentos de onda:

Compostos Aromáticos: 254 nm

Compostos Lignínicos: 280 nm

Compostos Lignossulfônicos: 346 nm

#### 4.2.5 Cor

A cor foi determinada pela absorvância em 440 nm das amostras diluídas 5 vezes e com pH aferido a 9 (CHAMORRO, 2005).

## 4.3 MÉTODO DE TRATAMENTO

### 4.3.1 Pré-tratamento: Reator Biológico de Leito Móvel (MBBR)

O pré-tratamento realizado pelo Grupo de Tratamento de Efluentes (GTEF) foi conduzido em um reator biológico de leito móvel (MBBR) de acrílico, com volume total de 1,8L, e volume útil de 1L. Nele foram adicionadas biomédias Anoxkaldnes K3, com área específica de  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$  que ocupavam aproximadamente 30% do volume do reator (Figura 3) (VANZETTO, 2012).

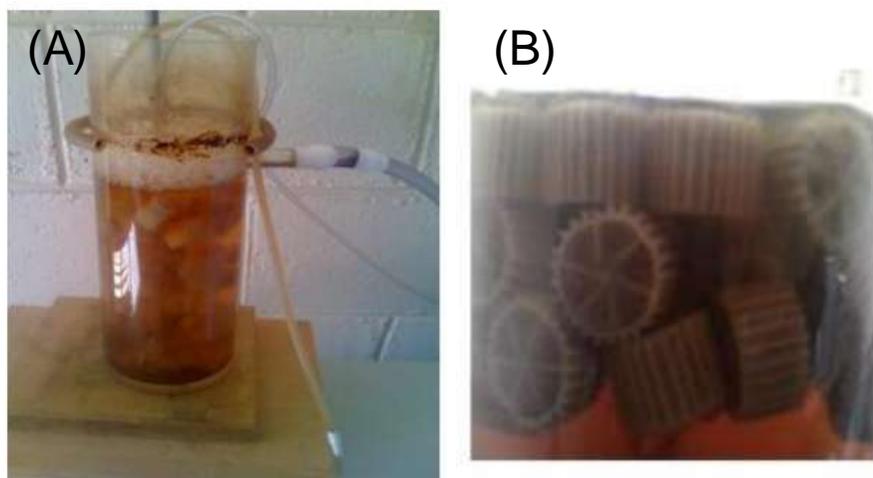


Figura 3: Fotos da unidade experimental de pré-tratamento. (A) Reator biológico de leito móvel. (B) Biomédias. Fonte: Vanzetto, 2012.

A alimentação do reator com efluente foi realizada por uma bomba peristáltica, a aeração foi promovida por borbulhamento através de um aerador para aquário e a distribuição de ar dentro do reator foi promovida por um difusor poroso de polipropileno na base do reator (VANZETTO, 2012).

O tratamento se deu à temperatura ambiente e pH neutro. Foram adicionados  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  como fontes de nitrogênio e fósforo (para manter a relação DBO:N:P= 100:5:1) além dos fitoesteróis,  $\beta$ -sitoesterol e estigmasterol (2mg de cada por litro de efluente).

Foram utilizados, ininterruptamente, 4 estágios de carga orgânica volumétrica (COV) durante um período de 125 dias. Os estágios utilizados foram: 0,4; 1,2; 4,0; 9,0 gDQO/L.d, sendo que o efluente utilizado neste trabalho foi coletado no último estágio COV 9,0 gDQO/L.d, mais precisamente, na última semana, com o reator em estágio estacionário.

#### 4.3.2 Processo Fenton e foto-Fenton

Antes dos tratamentos Fenton ou foto-Fenton, as amostras eram homogeneizadas, filtradas, aclimatadas à temperatura ambiente e acidificadas a pH 3,0. A filtração, realizada com o objetivo de diminuir a turbidez e facilitar a penetração da radiação ultravioleta, ocorreu em duas etapas: (I) com filtro simples faixa preta (29 µm), para a remoção de sólidos grosseiros (como fibras); (II) em membrana de porosidade 0,45 µm para remoção dos sólidos em suspensão.

Foram dosadas as quantidades necessárias de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  de acordo com cada experimento. Os íons ferrosos foram obtidos a partir de solução estoque de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Vetec) com concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de  $10000 \text{ mg.L}^{-1}$  enquanto que o peróxido foi diluído a partir de uma solução 30% (m/v) (Peróxidos do Brasil LTDA).

O processo Fenton foi realizado em béquer, sob agitação e no escuro. Já o processo foto-Fenton foi efetuado em um reator de bancada, de vidro borossilicato, com 250 mL de capacidade, equipado com refrigeração por água e agitação magnética. A radiação ultravioleta foi fornecida por uma lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W (sem bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo vidro (Figura 4). Em todos os tratamentos foram empregados 200 mL de efluente.

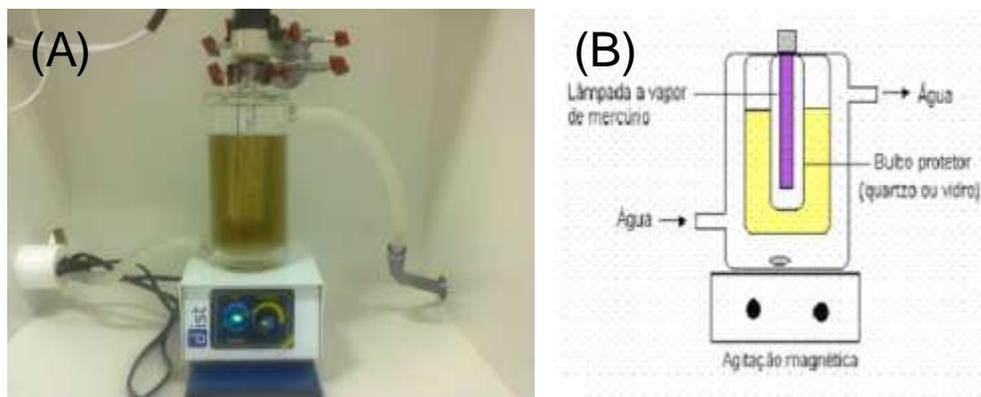


Figura 4: Foto (A) e esquema (B) da unidade experimental do processo foto-Fenton.

Para avaliar a remoção de área espectral (200 a 800 nm), compostos fenólicos, compostos específicos, cor e DQO eram tomadas amostras de 4mL em diferentes tempos de análise, nas quais eram adicionadas 2 gotas de bissulfito de sódio (30% m/v) para interromper a reação. As amostras eram deixadas em repouso, sob refrigeração, por um período aproximado de 24 horas para decantação de intermediários de baixa solubilidade formados durante os processos Fenton e foto-Fenton e as análises eram realizadas com o sobrenadante.

#### 4.4 Otimização do processo Fenton

A otimização do processo Fenton foi realizada através de planejamento fatorial  $2^k$ , onde k é o número de variáveis (fatores) otimizadas (FREITAS, 2008). Neste estudo, os fatores considerados foram: concentração de  $H_2O_2$  e de  $Fe^{2+}$ , se tratando, portanto, de um planejamento fatorial  $2^2$ . Cada fator foi avaliado em dois níveis, um nível superior (+), um nível inferior (-), além de um ponto central (0) em triplicata.

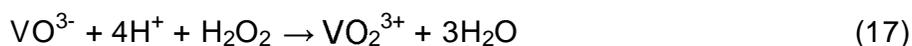
As concentrações de peróxido de hidrogênio empregadas foram baseadas em sua relação estequiométrica com a DQO dos efluentes (BACARDIT et al., 2007) (Equações 15 e 16).



Tendo em vista esta relação  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{DQO}$  igual a 2:1, a concentração de peróxido de hidrogênio estequiometricamente proporcional a DQO inicial dos efluentes foi atribuída ao ponto central. A partir deste valor foi escolhida para o nível inferior uma concentração de peróxido 50% menor e para o nível superior uma concentração 50% maior que a do ponto central.

#### 4.5 Peróxido de Hidrogênio Residual

O método utilizado baseia-se na reação entre o íon Vanadato e o peróxido de hidrogênio em meio ácido, levando à formação de cátion peroxovanádio (Equação 17), o qual absorve em comprimento de onda 446 nm e pode ser determinado em espectrofotometro UV-Vis. (NOGUEIRA *et al.*, 2005).



Sendo assim, foi elaborada uma curva analítica utilizando soluções padrão de peróxido de hidrogênio diluídas em uma faixa de 10 a 200  $\text{mg.L}^{-1}$ . Após o preparo das diluições, foram adicionados 2 mL de solução de vanadato de amônio a 1 mL de cada solução padrão de peróxido. O mesmo procedimento foi seguido para avaliar os níveis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ao longo dos processos Fenton, sendo necessário diluir as amostras nos primeiros tempos de reação, pois estas apresentavam concentrações de peróxido superior a 200  $\text{mg.L}^{-1}$ .

#### 4.6 Determinação de Íons Ferrosos e Férricos

A concentração de íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e de ferro total ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) foi determinada através do método da orto-fenantrolina (procedimento 3500FeD, APHA 1995).

Desta forma, foi preparada uma curva analítica utilizando como solução padrão de ferro Sulfato ferroso amoniacal  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em meio ácido. Em balões volumétricos de 25 mL foram realizadas diluições do padrão de ferro com concentrações entre 0,4 e 4  $\text{mg.L}^{-1}$  e a cada balão foram adicionados 1 mL de solução de orto-fenantrolina e 1 mL de solução de hidroquinona. Os padrões foram mantidos em repouso ao abrigo da luz durante 10 minutos e em seguida foi realizada a leitura de suas absorvâncias em espectrofotômetro (508 nm).

Uma vez obtida a curva analítica, o mesmo procedimento foi aplicado para monitorar a concentração de ferro no decorrer das reações de Fenton. No entanto, para a amostra do tempo inicial (antes da adição de peróxido de hidrogênio) eram preparados dois balões volumétricos, um deles contendo orto-fenantrolina e hidroquinona (que muda o estado de oxidação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ ) para determinar o ferro total e outro apenas contendo orto-fenantrolina para determinar a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ . Nas demais alíquotas, tomadas ao longo da reação, se monitorou apenas a concentração de ferro (II).

As quantidades de  $\text{Fe}^{2+}$  utilizadas nos experimentos eram no mínimo 10 vezes maiores que o limite de concentração para a qual a lei de Lambert-Beer é válida neste método. Portanto, as amostras eram diluídas e o resultado final corrigido com o fator de diluição correspondente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos efluentes

A primeira etapa da caracterização dos efluentes bruto e pré-tratado consistiu na obtenção de seus espectros de absorção molecular na região UV-Vis (Figura 5). Ambas as amostras foram diluídas com base no fator de diluição de 15 vezes considerado ideal para o efluente bruto por Micheletto e Sampaio (2013) para alcance de absorbâncias menores que 2,0.

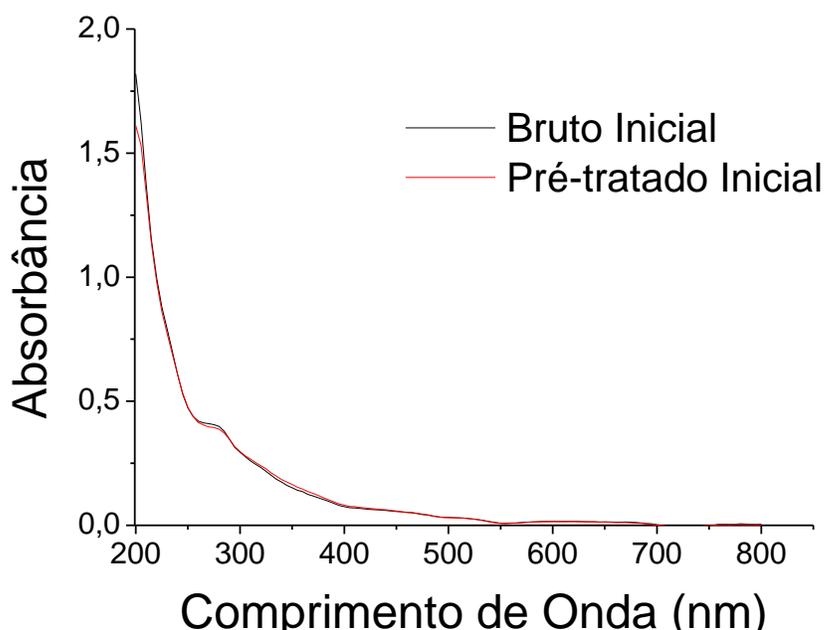


Figura 5: Espectros de absorção molecular na região UV-Vis dos efluentes bruto e pré-tratado.

Quanto aos espectros obtidos, pode-se observar a formação de um pico na região compreendida entre 250 e 300 nm, faixa em que absorvem os compostos aromáticos (254nm) e lignínicos (280nm). Outro fator evidenciado foi a grande

semelhança entre os espectros dos efluentes bruto e pré-tratado o que sugere que a tratamento através do tratamento biológico foi pouco efetiva na degradação desses compostos.

Tendo em vista o perfil espectral e as características dos efluentes oriundos do processo kraft relatadas na literatura, foram definidos parâmetros para proceder a caracterização das amostras. Os parâmetros e resultados obtidos se encontram na tabela 1.

Tabela 1: Resultados da caracterização inicial dos efluentes bruto e pré-tratado.

Parâmetro	Caracterização Inicial	
	Efluente Bruto	Efluente Pré-tratado por MBBR
DQO (mgO <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	802,6 ± 39,7	386 ± 17,7
Compostos Fenólicos (mg.L <sup>-1</sup> )	68,5 ± 0,74	65,34 ± 4,35
Compostos Aromáticos	6,45 ± 1,0037	6,08 ± 0,23
Compostos Lignínicos	5,76 ± 0,84	5,18 ± 0,104
Compostos Lignossulfônicos	2,25 ± 0,35	2,06 ± 0,15
Cor (440 nm)	0,68 ± 0,05	0,66 ± 0,02
Área espectral	1367,4 ± 43,3	1332 ± 74,2

Nota: Valores de compostos aromáticos, lignínicos, lignossulfônicos e cor multiplicados pelo fator de diluição 5. Valores de área espectral multiplicado pelo fator de diluição 15.

Através dos valores obtidos durante a etapa de caracterização é possível verificar uma grande semelhança na composição química das amostras, no que se refere aos compostos fenólicos, aromáticos, lignínico, lignossulfônicos, cor e área espectral. Embora a análise da eficiência do processo MBBR não faça parte dos objetivos principais deste trabalho é importante verificar que os valores de remoção encontrados para estes compostos são baixos e justifica a aplicação de um pós-tratamento.

Tais números podem ser justificados devido ao reator ter sido operado com elevada COV (9,0 gDQO/L.d) no estágio final. Em estudo similar com o mesmo reator, Vanzetto observou que as remoções de DQO diminuía linearmente com o aumento da COV operada.

No entanto, é importante ressaltar que na etapa de pré-tratamento houve uma remoção de aproximadamente 50% no valor de DQO, o que é um valor bastante considerável e confere características distintas a estes efluentes.

## 5.2 Otimização do processo Fenton

As Tabelas 2 e 3 contêm as condições experimentais do processo Fenton aplicado ao efluente bruto (Tabela 2) e pré-tratado (Tabela 3). Como controles analíticos foram avaliadas as porcentagens de remoção de compostos aromáticos e lignínicos. O parâmetro escolhido para a representação geométrica do planejamento fatorial foi a remoção de compostos lignínicos, pois este apresentou valores positivos em todos os experimentos.

Tabela 2: Planejamento fatorial  $2^2$  do processo Fenton aplicado ao Efluente Bruto (volume: 200 mL, pH: 3, tempo de reação: 60 min)

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	800	1600	2400
Fe <sup>2+</sup>	80	160	240

Experimento	Variáveis		Remoção de Compostos Aromáticos (%)	Remoção de Compostos Lignínicos (%)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>		
1B	-	-	25	24,5
2B	+	-	18,4	5
3B	-	+	-23,4	2,8
4B	+	+	-89	2,5
5B	0	0	20± 1,2	22,6± 2,2

Efeitos: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: - 3,28; Fe<sup>2+</sup>:-4,05; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> x Fe<sup>2+</sup>: 3,18

Tabela 3: Planejamento fatorial  $2^2$  do processo Fenton aplicado ao Efluente Pré-tratado (volume: 200 mL, pH: 3, tempo de reação: 60 min)

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	400	800	1200
Fe <sup>2+</sup>	40	80	120

Experimento	Variáveis		Remoção de Compostos Aromáticos (%)	Remoção de Compostos Lignínicos (%)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>		
1P	-	-	60	60,2
2P	+	-	49,5	47,3
3P	-	+	9	11,2
4P	+	+	-8,7	10
5P	0	0	46,3± 2,3	43± 4,9

Efeitos: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: - 7; Fe<sup>2+</sup>:-14; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> x Fe<sup>2+</sup>: 2

Tanto no planejamento realizado com o efluente bruto, quanto para o efluente pré-tratado, foi observado que o aumento na concentração dos reagentes diminuiu a eficiência do processo em relação ao ponto central (5B e 5P). Esse efeito pode ser evidenciado através da interpretação geométrica dos planejamentos fatoriais (Figura 6). Provavelmente isto ocorreu porque em excesso o  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , competem com a matéria orgânica por radicais hidroxila e agem como sequestrantes de radicais (Equações 8 e 9) (NEYENS e BAEYENS, 2003).

Além disso, o efeito do aumento da concentração de ferro (-4,05 bruto; -14,4 pré-tratado) se mostrou mais prejudicial aos processos que o efeito do aumento da concentração do peróxido (-3,28 bruto; -7 pré-tratado). Isso pode ser atribuído ao fato da constante de velocidade da reação entre os íons ferroso e radicais hidroxilas ( $k_8 \approx 10^8 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) ser aproximadamente dez vezes maior que da reação entre peróxido de hidrogênio com estes radicais ( $k_9 \approx 10^7 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) (NEYENS e BAEYENS, 2003).

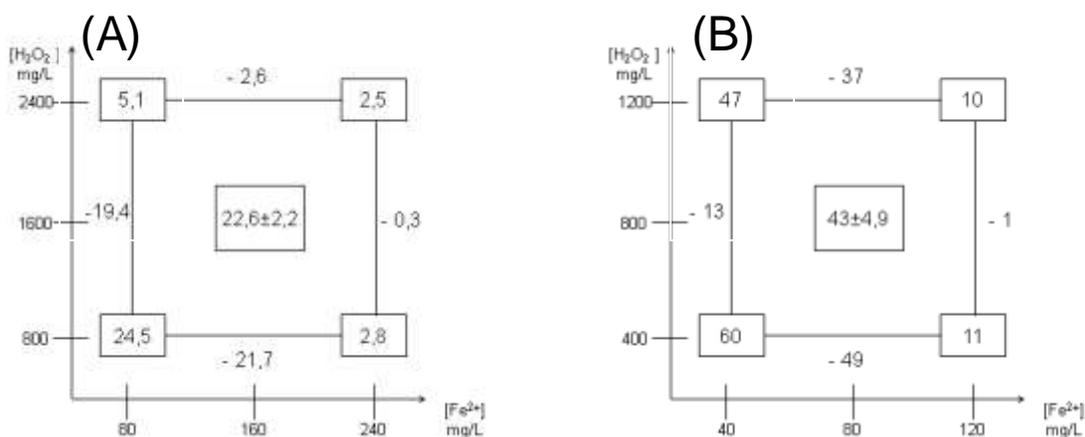


Figura 6: Representação geométrica do planejamento fatorial utilizado para otimização do processo Fenton dos efluentes bruto (A) e pré-tratado (B).

De acordo com a Tabela 2, para o efluente bruto a maior degradação de compostos aromáticos foi alcançada no experimento 1B e em seguida pelo experimento 5B. Quanto à degradação de compostos lignínicos, estes experimentos não apresentam diferenças significativas de acordo com o desvio padrão. Vale ressaltar que nas

condições 1B e 5B, a relação  $H_2O_2 : Fe^{2+}$  foi de 10:1, o que sugere que esta é a melhor razão dos reagentes aplicada a este efluente. Embora a mesma relação tenha sido usada no experimento 4B, este foi menos eficaz, provavelmente, devido ao excesso de reagentes.

Um comportamento parecido foi observado para o efluente pré-tratado. Neste caso, a maior degradação de compostos aromáticos e lignínicos foi obtida no experimento 1P.

Nos experimentos 3B, 4B e 4P foi verificado aumento da absorvância na região correspondente aos compostos aromáticos. Nestes casos, é possível que o ataque dos radicais tenha provocado fracionamento de parte da lignina em derivados menores; porém, devido à uma provável pequena disponibilidade de radicais hidroxilas nestes experimentos, a degradação dos compostos aromáticos foi menor que sua formação.

De acordo com Pandey e Kim (2010), a estrutura da lignina sugere que esta pode ser fonte de diversas substâncias químicas, principalmente compostos fenólicos. Segundo os autores, a oxidação da lignina leva a formação de ácidos carboxílicos de cadeia curta, além de ácidos e aldeídos aromáticos.

Araujo et al. (2002) realizaram o tratamento de licor negro por processo Fenton em diferentes condições. Utilizando cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) observaram que nas menores concentrações de  $H_2O_2$  houve polimerização dos produtos de degradação formando moléculas de peso maior molecular enquanto que nas maiores concentrações de  $H_2O_2$  houve a conversão do licor em compostos de menores pesos moleculares.

Pode-se observar, que durante o tratamento de efluente contendo lignina pode ocorrer fracionamento ou polimerização de seus derivados, bem como, formação de espécies mais oxidadas.

Os demais parâmetros utilizados na caracterização inicial das amostras também foram analisados na etapa de otimização, no entanto, não foram considerados, uma vez que na maioria dos experimentos tiveram seus valores aumentados após o tratamento. Através da ferramenta analítica disponível, espectrofotometria UV-Vis, não foi possível avaliar que tipo de transformação do efluente gerou o aumento das absorvâncias,

portanto, estes parâmetros não contribuíram para a definição da melhor condição experimental.

Em resumo, para o efluente pré-tratado, a condição 1P foi claramente a que mais degradou a amostra, portanto foi utilizada em todos os demais testes aplicados a este efluente. Já para o efluente bruto, as condições 1B e 5B tiveram o mesmo desempenho quanto à remoção de compostos lignínicos, todavia o experimento 1B foi o mais eficiente também na remoção de compostos aromáticos e possui a vantagem de utilizar menos reagentes, de forma que foi considerada a condição ótima, dentre as testadas para este efluente.

### 5.3 Estudos cinéticos dos processos Fenton e foto-Fenton

Foram realizados estudos cinéticos para analisar a degradação das amostras frente aos processos Fenton e foto-Fenton e promover um estudo comparativo entre os efluentes bruto e pré-tratado.

Os ensaios de degradação foram executados nas condições otimizadas e ao longo das reações foram tomadas, em diferentes tempos, alíquotas de 4mL para o monitoramento das concentrações de compostos aromáticos, compostos lignínicos,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . Cada experimento foi monitorado até que todo o peróxido fosse consumido.

Na figura 7, pode ser evidenciado para cada efluente que no processo Fenton (A – bruto; C – pré-tratado) a degradação dos compostos analisados ocorreu de forma mais lenta que no processo foto-Fenton (B – bruto; D – Pré-tratado). Isso se justifica devido à foto-regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$  que produz dois equivalentes de radicais hidroxila por mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposto (SOUZA *et al.*, 2008).

Os gráficos da Figura 7 demonstram ainda que no efluente pré-tratado os compostos lignínicos e aromáticos sofreram maior degradação que no efluente bruto. Provavelmente isso ocorre devido ao alto teor de matéria orgânica facilmente oxidável

presente no efluente bruto que compete com os compostos específicos pelos radicais hidroxila. Essa questão será discutida com mais detalhes na seção 5.4.

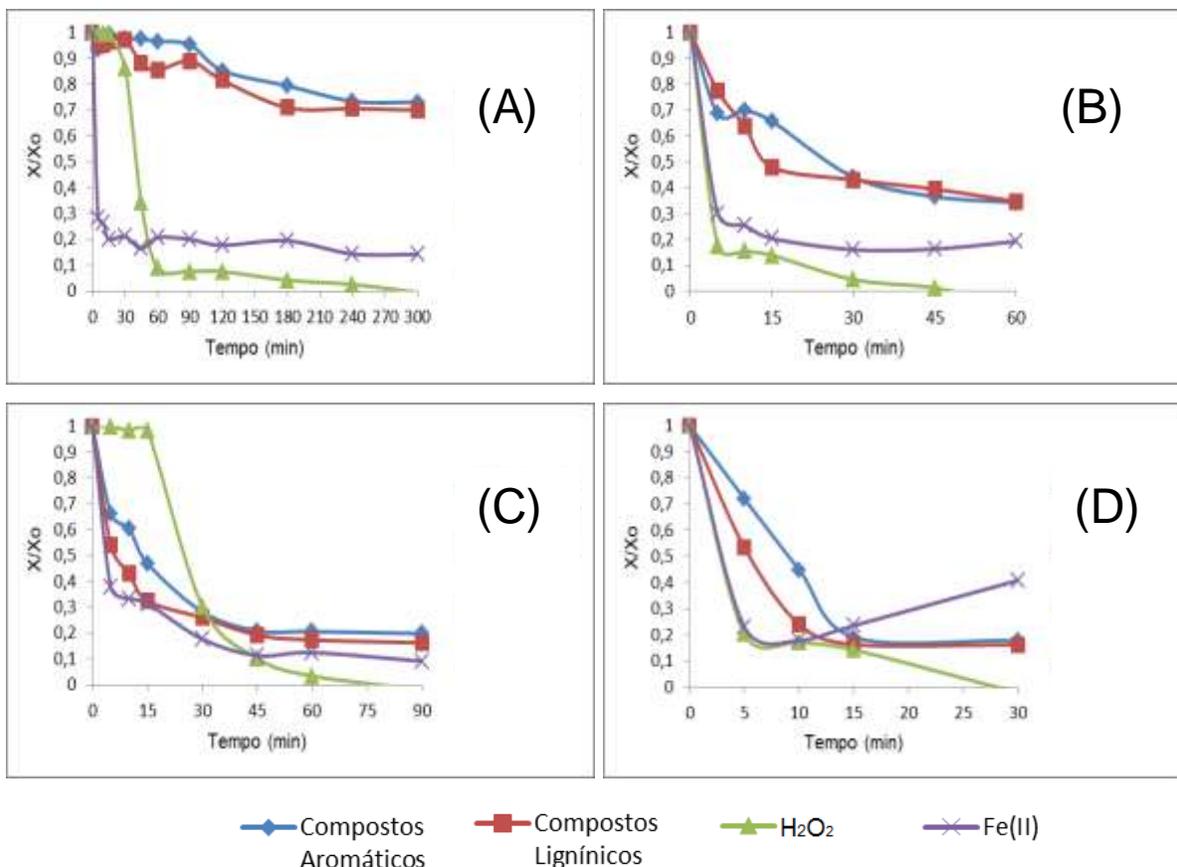


Figura 7: Evolução dos parâmetros de controle durante a degradação. Efluente bruto ( $[H_2O_2] = 800 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[Fe^{2+}] = 80 \text{ mg.L}^{-1}$ ): A – Fenton; B – foto-Fenton. Efluente pré-tratado ( $[H_2O_2] = 400 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[Fe^{2+}] = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ ): C – Fenton; D – foto-Fenton. (pH =3; Volume = 200 mL).

O método mais indicado para avaliar a eficiência de degradação de um determinado substrato é através de parâmetros cinéticos como a constante de velocidade ( $k$ ) e o tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ), uma vez que estes são parâmetros globais que envolvem praticamente todos os elementos desses processos (ESPLUGAS *et al.*, 2002).

A constante  $k$  é um valor característico de cada reação e é válido para qualquer concentração inicial do substrato a uma mesma temperatura. Reações cujas constantes de velocidades são grandes ocorrem com uma maior velocidade. O tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) em um processo de degradação é o tempo necessário para que o substrato atinja a metade de sua concentração. Quando  $k$  é alto a meia vida do substrato é curta (ATKINS;PAULA, 2011).

Desta maneira, para analisar a cinética de degradação dos dois efluentes pelos sistemas Fenton e foto-Fenton, empregou-se o método gráfico para determinação da ordem de reação e os valores de  $k$  e  $t_{1/2}$  em cada experimento. Como modelo de degradação do efluente foram plotados os valores de concentração dos compostos lignínicos ao longo do tempo de reação de duas formas, conforme as equações 18 e 19:

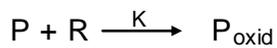
$$\ln \frac{C}{C_0} \times t \quad (18)$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \times t \quad (19)$$

Onde:  $C$  representa a concentração no instante  $t$ ;  $C_0$  representa a concentração inicial;  $t$  representa o tempo de reação.

As equações 18 e 19 são, respectivamente, expressões cinéticas de reações de primeira e segunda ordem. A reta em que os valores obtidos experimentalmente mais se adequam, isto é, tem melhor índice de correlação ( $R^2$ ) evidencia a ordem da reação. Por exemplo, se a reação for de primeira ordem, o gráfico obtido pela equação 18 versus o tempo será uma reta de coeficiente angular  $-k$ . No entanto, se a reação for de segunda ordem, os valores experimentais terão maior correlação se plotados em um gráfico gerado pela equação 19 versus o tempo e seu coeficiente angular será igual a  $k$ .

Nos Processos Oxidativos Avançados as reações podem ser representadas pela seguinte expressão:



Onde: P representa o substrato analisado (neste caso os compostos lignínicos), R representa os radicais hidroxila, k é a constante de velocidade e  $P_{\text{oxid}}$  representa os intermediários ou produtos (FREIRE, 2007).

A degradação de compostos lignínicos do efluente bruto nos processos Fenton e foto-Fenton e do efluente pré-tratado no processo Fenton demonstrou melhor ajuste à expressão cinética de segunda ordem (Figura 8). O que indica que nesses experimentos a cinética da reação foi influenciada tanto pelos compostos lignínicos quanto pela concentração de radicais hidroxila.

De maneira diferente, a degradação destes compostos durante a reação de foto-Fenton aplicada ao efluente pré-tratado apresentou melhor adequação à cinética de primeira ordem, o que sugere que somente a degradação do substrato interferiu na cinética da reação (Figura 8 - D). Neste caso, é possível justificar a ordem da reação considerando a concentração de radicais hidroxila em excesso em relação ao substrato e assumindo sua concentração constante no período avaliado. Devido à estas considerações é mais correto afirmar que a reação segue uma cinética de *pseudo*-primeira ordem (ATKINS; PAULA, 2011).

Comparando o perfil cinético apresentado pelo efluente pré-tratado durante o processo foto-Fenton (D) em relação ao Fenton (C), acredita-se que a diferença entre as ordens de reações pode ser atribuída ao fato da quantidade de radicais hidroxilas gerados no processo foto-Fenton ser essencialmente maior que no outro processo. Por essa razão, é provável que a concentração de radicais no tratamento foto-Fenton da amostra pré-tratada esteja em excesso em relação ao substrato de interesse e portanto é válido considerar que não contribuem com a ordem da reação.

Por outro lado, quando aplicado ao efluente bruto o processo foto-Fenton não assume forma de primeira ordem, pois, neste caso, os radicais gerados são disputados por uma variedade maior de substratos (matéria orgânica) e não se encontrará em excesso em relação aos compostos lignínicos.

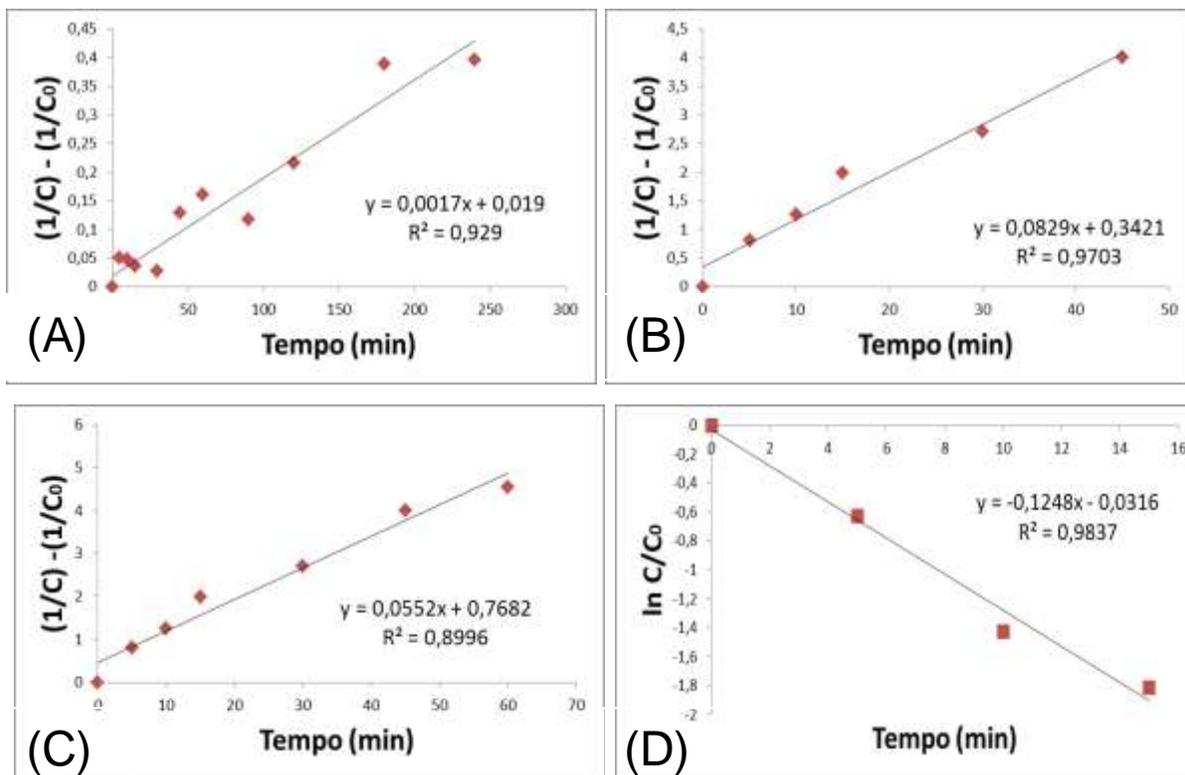


Figura 8: Determinação de parâmetros cinéticos pelo método gráfico. Efluente bruto ( $[H_2O_2] = 800 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[Fe^{2+}] = 80 \text{ mg.L}^{-1}$ ): A – Fenton; B – foto-Fenton. Efluente pré-tratado ( $[H_2O_2] = 400 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[Fe^{2+}] = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ ): C – Fenton; D – foto-Fenton. (pH =3; Volume = 200 mL).

A partir das ordens de reações e constante de velocidades encontradas pelo método gráfico, foram calculados os tempos de meia vida dos compostos lignínicos em cada experimento (Tabela 4). Esse parâmetro cinético indica o tempo necessário para que um determinado reagente atinja metade de sua concentração e é calculado de maneira diferente de acordo com a ordem da reação (ATKINS; PAULA, 2011)

Cinética de primeira-ordem:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (20)$$

Cinética de segunda-ordem:

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k} \quad (21)$$

Onde  $t_{1/2}$  representa o tempo de meia-vida; k representa a constante de velocidade;  $C_0$  representa a concentração inicial da substância analisada.

Tabela 4: Parâmetros cinéticos dos processos de degradação de compostos lignínicos

Experimento		Ordem da reação	k (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)
Fenton	Bruto	2 <sup>a</sup>	0,0017	310,56
	Pré-tratado	2 <sup>a</sup>	0,0552	9,55
Foto-fenton	Bruto	2 <sup>a</sup>	0,0829	6,37
	Pré-tratado	1 <sup>a</sup>	0,1248	5,55

Baseado nos valores dos parâmetros cinéticos representados na Tabela 4, foi possível concluir que a maior velocidade de degradação dos compostos lignínicos foi alcançada no processo foto-Fenton aplicado ao efluente pré-tratado, seguido do mesmo processo utilizando amostra de efluente bruto. A degradação na ausência de radiação foi mais lenta para ambos os efluentes, sendo que nesta condição o uso de amostra pré-tratada biologicamente também favoreceu o processo.

#### 5.4 Comparação da eficiência do tratamento por processos fenton e foto-fenton em efluente bruto e pré-tratado

Após o tratamento dos efluentes via Fenton e foto-Fenton, nas condições otimizadas, realizou-se a caracterização final das amostras. A eficiência de remoção de cada processo quanto aos parâmetros analisados são mostrados na Tabela 5.

Com base nos dados de eficiência obtidos verifica-se que o efluente pré-tratado teve maior remoção em praticamente todos os parâmetros analisados com exceção

apenas da DQO, devido ao fato do efluente bruto ter mais matéria orgânica a ser removida.

Tabela 5: Eficiência de remoção (%) dos parâmetros analisados após tratamentos em condições otimizadas. Efluente bruto ( $[H_2O_2] = 800 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[Fe^{2+}] = 80 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Efluente pré-tratado ( $[H_2O_2] = 400 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[Fe^{2+}] = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ ). pH =3; Volume = 200 mL.

Parâmetro (% remoção)	Fenton		foto-Fenton	
	Bruto	Pré-tratado por MBBR	Bruto	Pré-tratado por MBBR
	t = 240 min	t = 60 min	t = 45 min	t = 15 min
Área Espectral	60,3	74,3	72,1	75
Compostos Fenólicos	99,4	*	*	*
Compostos Aromáticos	26,9	81	65,8	84,3
Compostos Lignínicos	29,9	80,4	65,4	83,8
Compostos Lignossulfônicos	-22,3	71,48	34,2	76,5
Cor	-31,3	61,9	28,3	62
DQO	84,4	71	87,2	75,5

Os valores das absorvâncias características de compostos aromáticos ( $UV_{240}$ ), lignínicos ( $UV_{280}$ ) e lignossulfônicos ( $UV_{346}$ ) proposto por Çeçen (1990), fornecem uma estimativa da biodegradabilidade de efluentes de indústria papelreira, quando analisados em razão de sua DQO. Em sistemas biológicos, quando as relações  $(UV_{240})/DQO$ ,  $(UV_{280})/DQO$  e  $(UV_{346})/DQO$  aumentam após o tratamento significa que há preferência da biomassa por remover DQO ao invés de degradar compostos derivados da lignina (RODRIGUES *et al.*, 2010).

Em relação aos POA, apesar dos radicais serem pouco seletivos, foi observado que no efluente bruto, em comparação ao pré-tratado, houve maior impedimento no ataque aos derivados da lignina, provavelmente porque esse apresenta maiores quantidades de matéria orgânica. Essa suposição pode ser corroborada devido à verificação do aumento das relações expressas na Tabela 6 após a aplicação dos POA ao efluente bruto e diminuição das mesmas no efluente pré-tratado. Isso significa que, proporcionalmente, no efluente bruto os radicais são mais consumidos na remoção de DQO do que na degradação de compostos recalcitrantes típicos do efluente *Kraft*, já no efluente pré-tratado ocorre o inverso.

Tabela 6: Razão das absorvâncias características de compostos aromáticos ( $UV_{240}$ ), lignínicos ( $UV_{280}$ ) e lignossulfônicos ( $UV_{346}$ ) pela DQO dos efluentes bruto e pré-tratado antes e após os tratamentos Fenton e foto-Fenton.

		DQO	$UV_{240}$	$UV_{280}$	$UV_{346}$	$UV_{240}/DQO$	$UV_{280}/DQO$	$UV_{346}/DQO$
Bruto	Inicial	774	5,8	5,28	1,9	0,0074	0,0068	0,0024
	Fenton	120	4,2	3,69	2,3	0,034	0,030	0,019
	foto-Fenton	98	1,9	1,82	1,25	0,019	0,018	0,012
Pré-tratado	Inicial	370	6	5,27	2,1	0,016	0,014	0,0056
	Fenton	107	1,1	1,03	0,6	0,010	0,0096	0,0056
	foto-Fenton	90	0,94	0,85	0,5	0,010	0,0093	0,0055

Comparando os processos Fenton e foto-Fenton, este último aumentou a eficiência de degradação em ambas as amostras, principalmente no efluente bruto.

Quanto ao efluente pré-tratado, pouca diferença foi observada entre as taxas de degradação alcançadas no Fenton e foto-Fenton; no entanto, o processo fotoquímico pode ser considerado vantajoso visto que o tempo levado tratar o efluente por esta via foi de 15 minutos contra 60 minutos do processo Fenton.

Perez *et al.* (2002) realizaram um estudo comparativo entre os sistemas Fenton e foto-Fenton para avaliar a degradação de efluente de papel e celulose empregando concentrações otimizadas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10000 ppm) e de  $\text{Fe}^{2+}$  (100 ppm), em pH 3 e a 25 °C. Como resultado obtiveram uma remoção de carbono orgânico total (COT) na ordem de 40% e 60% através do Fenton e foto-Fenton, respectivamente, após 300 min de reação.

Silva (2007) avaliou o potencial de diferentes Processos Oxidativos Avançados para o tratamento de efluente de indústria de celulose *Kraft* branqueada. Dentre os processos estudados, o foto-Fenton apresentou a maior remoção de DQO e COT utilizando concentrações  $700 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $3,8 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ .

No experimento em que as menores degradações foram obtidas, ou seja, tratamento do efluente bruto por processo Fenton, além dos fatores já mencionados, pode-se observar que houve aumento na absorbância em 346 nm e 440 nm, regiões que correspondem, nesta ordem, aos compostos lignossulfônicos e cor. De forma similar, Lundquist *et al.* (2007), observaram um aumento na absorbância acima de 300 nm após a degradação de uma matriz a qual os autores se referem como “cromóforos lignínicos”. Segundo os autores o aumento da absorbância nessa região não ocorre pelo acréscimo da quantidade inicial de compostos lignossulfônicos, mas à formação de produtos de condensação, como mostrado na Figura 9.

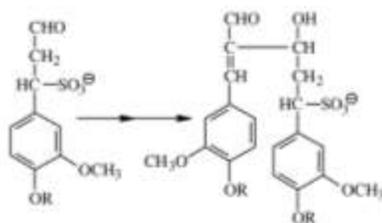


Figura 9: Formação de produtos de condensação a partir do ácido lignossulfônico.

Fonte: Lundquist *et al.*, 2007.

Apesar do aumento da absorvância em 440 nm (pH 9) após o tratamento Fenton do efluente bruto, visualmente, não foi apreciado aumento da cor (Figura 10 - B).

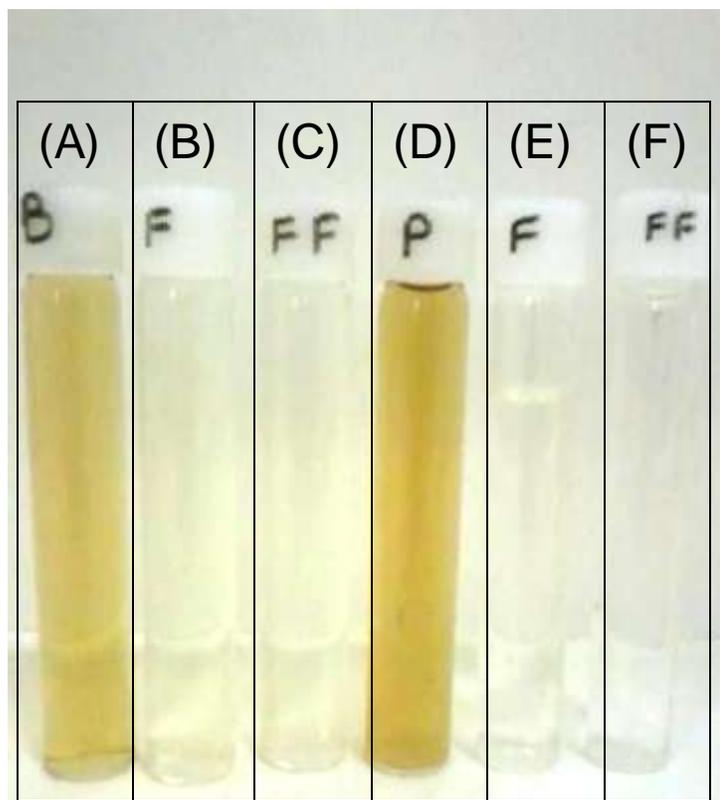


Figura 10: Aspecto visual das amostras antes e após os tratamentos. (A) Efluente bruto inicial; (B) Efluente Bruto + Fenton; (C) Efluente Bruto + foto-Fenton; (D) Efluente Pré-tratado inicial; (E) Efluente Pré-tratado + Fenton; (F) Efluente Pré-tratado + foto-Fenton.

O aumento da absorvância pode ter sido provocado devido à formação de espécies iônicas derivadas de compostos fenólicos em pH básico. Talcott e Howard (1999) observaram que soluções fenólicas acidificadas geralmente permanecem incolor e com o aumento do pH adquirem coloração castanha devido ao deslocamento do equilíbrio em direção a formação de íons fenolato, que em presença de oxigênio catalisam reações de auto-oxidação dos fenóis provocando sua polimerização.

Outro fator que pode ter provocado o aumento da absorvância em 440 nm neste experimento e o fato das amostras não terem sido filtradas após os tratamentos, uma vez que a formação de subprodutos de menor solubilidade provocavam a colmatação das membranas de 0,45  $\mu\text{m}$  e dificultavam a filtração. Como alternativa à filtração, as

amostras eram deixadas em repouso para decantação (conforme descrito na seção 4.3.2) e as análises eram realizadas com o sobrenadante diluído.

Embora não tenha sido observado aumento na cor e compostos lignossulfônicos para os demais experimentos mostrados na Tabela 6, não se pode descartar a possibilidade do aumento da absorbância em 346 e 440nm após o tratamento Fenton do efluente bruto ser decorrente da presença de partículas em suspensão. Recomenda-se que em trabalhos futuros seja realizada filtração do sobrenadante, para avaliar se o aumento da absorbância nessas faixas se deve a formação de subprodutos ou a presença de partículas.

## 6. CONCLUSÕES

A partir do trabalho realizado podem ser extraídas as seguintes conclusões:

A etapa de pré-tratamento do efluente kraft em reator biológico de leito móvel foi importante para a redução de seu nível de matéria orgânica. No entanto, o efluente pré-tratado apresenta quantidades de compostos fenólicos, lignínicos, lignossulfônicos, aromáticos e cor muito próximas a do efluente bruto nas condições do tratamento biológico empregado, fato que justifica a implementação de mais uma etapa de tratamento.

Outro fator a ser destacado foi a importância do planejamento experimental dos tratamentos Fenton e foto-Fenton para encontrar as condições ótimas de degradação de compostos específicos dos efluentes e evitar o uso excessivo de reagentes.

O método analítico utilizado, espectrofotometria UV-Vis, se mostrou pouco adequado para a análise do tratamento desse efluente uma vez que não permite análise quantitativa da degradação dos parâmetros analisados (exceto compostos fenólicos), nem conhecimento aproximado dos subprodutos das reações, sendo possível apenas realizar inferências comparando os resultados obtidos em pesquisas em que técnicas mais avançadas puderam ser empregadas.

Entre os dois Processos Oxidativos Avançados estudados o foto-Fenton apresentou maior eficiência de tratamento em ambos os efluentes e, além disso, possibilitou uma redução de tempo de tratamento.

Através da análise comparativa dos valores de remoção dos parâmetros estudados após os tratamentos Fenton e foto-Fenton, foi observado que quando empregados ao efluente pré-tratado estes processos foram mais eficientes. Fato que foi justificado pelos altos níveis de DQO presentes no efluente bruto, os quais consomem grande parte dos radicais hidroxilas limitando a ação destes sobre degradação de compostos recalcitrantes.

Além do aumento da eficiência de degradação, outras vantagens como a possibilidade de utilizar menores quantidades de reagentes e tempo de reação na oxidação química, confirmaram os benefícios dos tratamentos combinados.

## 7. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho de pesquisa e com o objetivo de realimentar o ciclo de geração de conhecimento e possibilitar que futuramente seja oferecida uma alternativa viável do tratamento de efluente kraft por processos de tratamento combinados, são feitas as seguintes propostas:

- Avaliar a associação de outros métodos de tratamento biológico (como fungos ligninocelulósicos e lodos ativados tradicional) e Processos Oxidativos Avançados (como  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$ ,  $TiO_2/UV$ ).
- Utilizar a estratégia de tratamento inversa, ou seja, POA seguido de tratamento biológico, a fim de avaliar se há incremento da biodegradabilidade do efluente e qual sequência de tratamento é ideal para este efluente.
- Utilizar métodos analíticos que permitam analisar o tratamento do efluente *Kraft* de forma quantitativa como Carbono Orgânico Total, e métodos que permitam uma análise mais objetiva dos subprodutos gerados durante o processo, como cromatografia gasosa e cromatografia por exclusão de tamanho.
- Avaliar a toxicidade dos efluentes entre cada etapa de tratamento e após o processo combinado.
- Transposição dos experimentos para uma escala piloto.



ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **Físico-química**. 8 ed., v. 2., p. 224-225. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

BACARDIT, J; OLLER, I.A.; MALDONADO, M.I; CHAMARRO, E; MALATO, S. ESPLUGAS, S. **Simple Models for the Control of Photo-Fenton by Monitoring H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. Journal of Advanced Oxidation Technology, 10(2), 219-228, 2007.

BARBOSA, L.C.A; MALTHA, C.R.A; e SILVA, V.L. **Determinação da relação siringila/guaiacila Da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (pi-cg/em)**. Química. Nova, Vol. 31, No. 8, 2035-2041, 2008.

BARRETO-RODRIGUES, M; SOUZA, J.V.B; SILVA, E.S; SILVA, T.F; PAIVA. T.C.B. **Combined photocatalytic and fungal processes for the treatment of nitrocellulose industry wastewater**. Journal of Hazardous Materials . n.161. p. 1569–1573, 2009.

BLANCO JURADO, J. **Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton**. Tese (Mestrado) – Ingeniería Ambiental, Universitat Politècnica da Catalunya. Barcelona, 2009. Disponível em . Acessado em janeiro de 2014.

CANDELA, R.V. **Evolución de la toxicidad y biodegradabilidad de contaminantes persistentes en medios acuosos durante un proceso de fotocátalisis solar empleando diferentes técnicas analíticas**. Tese (Doutorado). Departamento de Ingeniería Textil y Papelera. Universidad Politécnica de València, 2007. Disponível em [http://www.psa.es/webesp/projects/fotobiox/documents/Tesis\\_Rafa\\_FINAL.pdf](http://www.psa.es/webesp/projects/fotobiox/documents/Tesis_Rafa_FINAL.pdf). Acessado em janeiro de 2014.

CASTRO, H.F. **Papel e celulose**. Processos químicos industriais II. Apostila 4. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2009.

CATALKAYA. E.C; KARGI, F. **Advanced oxidation treatment of pulp mill effluent for TOC and toxicity removals**. Journal of Environmental Management. n. 87. p. 396–404, 2008.

CATRINESCU, C.; TEODOSIU, C.; MACOVEANU, M.; MIEHE-BRENDLÉ, J.; DRED, R.L. **Catalitic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared**

**bidellite**. Water Research, v.37,1154-1160, 2003.

ÇEÇEN, J. **Investigation of substrate degradation and nonbiodegradable portion in several pulp bleaching wastes**. Water Science and Technology. vol. 40. n.11-12. p. 305-3012, 1999.

CHEN, S; CHUNG, J.S; SUN, D. **Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment**. Journal of Hazardous Materials . n.144 p. 577–584, 2007.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE -CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em [www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646](http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646). Acessado em março de 2014.

DINIS, M.S; CASTRO, L. FREITAS, C.A; PERES, I; DUARTE, A.C; PEREIRA, R; ROCHA-SANTOS, T.A.P. **Effects of ECF-Kraft pulp mill effluent treated with fungi (*Rhizopus oryzae*) on reproductive steroids and liver CYP1A of exposed goldfish (*Carassius auratus*)**. Ecotoxicology. n. 18. p.1011–1017, 2009.

DOMENÈCH, X; JARDIM, W.F.: LITTER, M. **Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes**. In: Bleza, M.A. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, La Plata: Digital Graf., 2001.

DORES, A.M.B; CHAGAS, F.B; MATTOS, R.L.G; GONÇALVES. **Panorama Setorial: Setor Florestal, Celulose e Papel**. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), 2007.

ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; CONTRERAS, S. **Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation**. Water Research, v. 36, p. 1034-1042, 2002.

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.; PELEGRINI, R. **Tratamento de efluentes líquidos de indústria de papel e celulose**. III Fórum de Estudos Contábeis. Faculdades Integradas Claretianas – Rio Claro – SP – Brasil, 2003.

FREIRE, R.S. **Efluente de indústria papelreira: processos alternativos de remediação e emprego de novas metodologias eletroanalíticas para a determinação de compostos fenólicos.** Tese (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2002. Disponível em . Acessado em janeiro de 2014.

FREITAS, A. M. **Utilização de Processos Oxidativos Avançados para remediação de águas contaminadas por toxinas produzidas por cianobactérias.** Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba: UFPR, 2008. Disponível em <http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/15807/Tese%20Adriane2.pdf?sequence=1>. Acessado em janeiro de 2014.

FREITAS, A.C; FERREIRA, F; COSTA, A.M; PEREIRA, R; ANTUNES, S.C; GONÇALVES, F; ROCHA-SANTOS, T.A.P; DNIS, M.S; CASTRO, L. PERES, I; DUARTE, A.C. **Biological treatment of the effluent from a bleached kraft pulp mill using basidiomycete and zygomycete fungi.** Science of the Total Environment.n. 407. p. 3282–3289, 2009.

GOMIS, J.; ARQUES, A.; AMAT, A.M.; MARIN, M.L.; MIRANDA M.A. **A mechanistic study on photocatalysis by thiapyrylium salts. Photodegradation of dimethoate, alachlor and pyrimethanil under simulated sunlight.** Applied Catalysis B: Environmental 123– 124 (2012) 208– 213

GRIECO, V. M. **Tratamento de Efluentes Líquidos Industriais.** São Paulo: CAMPUS, 1995.

JANA, S.; PURKAIT, M. K.; MOHANTY, K. **Removal of crystal violet by advanced oxidation and microfiltration.** Applied Clay Science n.50, p.337 - 341, 2010.

KAJITVICHYANUKUL,P; SUNTRONVIPART, N. **Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method.** Journal of Hazardous Materials. n.138. p. 384–391, 2006.

KLOCK, U; MUÑIZ, G.I.B; HERNANDEZ, J.A; ANDRADE, A.S. **Química da madeira.** 3.ed. Setor de Ciências Agrárias. Curitiba: UFPR, 2005.

KUMAR, A.; TIKU, D.K; CHATURVEDI, R; MAKHIJANIL, S.D; MANOHARAN, A.

KUMAR, R. **Holistic bioremediation of pulp mill effluents using autochthonous bacteria.** *International Biodeterioration & Biodegradation*. n. 64. p.173e183, 2010.

KUNZ, A; PERALTA-ZAMORA, P; MORAES, S.G; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** *Quimica Nova*, Vol. 25, n. 1. p. 78-82, 2002.

LUNDQUIST, K; PARKAS, J; PAULSSON, M; HEITNER, C. **Reactions of lignin chromophores of the enal and enone types whites sulfite.** Lundquist et al. *Reactions of lignin chromophores.* *BioResources*. n.2, p. 334-350, 2007.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. **Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview.** *Applied Catalysis B: Environmental*. n.37, p. 1-15, 2002.

MARQUES, M.N.; COTRIM, M. B.; PIRES, M. A. F. **Avaliação do impacto da agricultura em áreas de proteção ambiental, pertencentes à bacia hidrográfica do rio ribeira de iguape, São Paulo.** *Quimica Nova*, Vol. 30, n. 5, p.1171-1178, 2007.

MARTINS, D.V.R. **AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DE EFLUENTES DE CELULOSE BRANQUEADA DE EUCALIPTO AO LONGO DO TRATAMENTO BIOLÓGICO.** Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2008. Disponível em [http://www.dec.ufv.br/modules/mastop\\_publish/files/files\\_4cacd6c71b9ed.pdf](http://www.dec.ufv.br/modules/mastop_publish/files/files_4cacd6c71b9ed.pdf). Acessado em janeiro de 2014.

MIRANDA, R.E.S. **Impactos ambientais decorrentes dos resíduos gerados na produção de papel e celulose.** (Monografia). Rio de Janeiro: UFRRJ, 2008. Disponível em [http://www.if.ufrj.br/inst/monografia/2008II/Monografia\\_Roselane.pdf](http://www.if.ufrj.br/inst/monografia/2008II/Monografia_Roselane.pdf). Acessado em janeiro de 2014.

MICHELETTO, J; SAMPAIO, N.M.F.M. **Avaliação da eficiência do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de efluente kraft e da toxicidade para *Daphnia magna*.** (Trabalho de conclusão de curso). Curitiba: UTFPR, 2013.

MONJE, P.G; GONZÁLES-GARCÍA, S; MOLDES, D; VIDAL, T; ROMENRO, J; MOREIRA, MT; FEJOO, G. **Biodegradability of kraft mill TCF biobleaching effluents: Application of enzymatic laccase-mediator system.** *Water Research*. n. 44. p. 2211–2220, 2010.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** (Tese de Doutorado). Curitiba: UFPR, 2005. Disponível em <http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/3523/TESE%20DOUT%20PPG%20Q%20JOSMARIA%20LOPES%20DE%20MORAIS.pdf?sequence=1>. Acessado em janeiro de 2014.

MORAIS, J.L; ZAMORA, P.P. **Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates.** Journal of Hazardous Materials. n. 123 p. 181–186, 2005.

NEYENS, E; BAEYENS, J. **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique.** Journal of Hazardous Materials n. 98. p. 33–50, 2003.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A; VILLA, R.D.; OLIVEIRA, M.C. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton.** Química Nova. Vol.30 n.2. São Paulo, 2007

NOUR, E.A.A; GUIMARÃES, J.R. **Tratando nossos esgotos: processos que imitam a natureza.** In Lixo municipal – manual de gerenciamento integrado. Organizadores: Maria Luiza Otero D'Almeida e André Vilhena. Segunda edição, São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000.

NOZU, L.L; SALDANHA, P.CA; SOARES, M; BARBOSA, V.M; MACHADO, A.F; SILVA, E.R. **Avaliação do tratamento físico-químico e biológico dos resíduos de corantes produzidos em laboratório de microbiologia.** Acta Scientiarum. Technology. Maringá, v. 32, n. 1, p. 7-13, 2010.

OLLER, I.A. **Depuración de aguas contaminadas con tóxicos persistentes mediante combinación de fotocátalisis solar y oxidación biológica.** (Tesis Doctoral). Almería: Universidade de Almería, 2008. Disponível em . Acessado em janeiro de 2014.

OLLER, I; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. **Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination: a review.** Science of the Total Environment, v.409, p.4141-4166, 2010.

PADOLEY, K.V; MUDLIAR, S.N; BANERJEE, S.K; DESHMUKH, S.C; PANDEY, R.A. **Fenton oxidation: A pretreatment option for improved biological treatment of pyridine and 3-cyanopyridine plant wastewater.** Chemical Engineering Journal. n. 166. p. 1–9, 2011.

PANDEY, M.P.; KIM, C.S. **Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods.** Chemical Engineering Technology. V. 34. P 29-41, 2011

2011,

PEDROZA, A.M; MOSQUEDA, R; ALONSO-VANTE, N; RODRIGUES-VÁZQUEZ, R. **Sequential treatment via *Trametes versicolor* and UV/TiO<sub>2</sub>/RuxSey to reduce contaminants in waste water resulting from the bleaching process during paper production.** Chemosphere. n. 67. p. 793–801, 2007.

PEREIRA, R; ANTUNES, S.C; GONÇALVES, A.M.M; MARQUES, S.M; GONÇALVES, F; FERREIRA, F; FREITAS, A.C; ROCHA-SANTOS, T.A.P; DNIS, M.S; CASTRO, L; PERES, I; DUARTE, A.C. **The effectiveness of a biological treatment with *Rhizopus oryzae* and of a photo-Fenton oxidation in the mitigation of toxicity of a bleached kraft pulp mill effluent.** Water Research, n. 43. p. 2471–2480, 2009.

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

PERVISSIAN, A; PARKER, W.J; LEGGE, R.L. **Combined MBBR-MF for Industrial Wastewater Treatment.** Environmental Progress & Sustainable Energy. Vol.31, n 2, 2012.

PICCIN, E. **Determinação de polifenóis totais utilizando sistemas de análises por injeção em fluxo.** (Dissertação de Mestrado). São Paulo: UFSC, 2004. Disponível em [http://www.btdt.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado//tde\\_busca/arquivo.php?codArquivo=79](http://www.btdt.ufscar.br/htdocs/tedeSimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=79). Acessado em janeiro de 2014.

POKHREL, D; VIRARAGHAVAN, T. **Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review.** Science of the Total Environment. n. 333. p. 37–58, 2004.

REIS, G. G. **Influência da carga orgânica no desempenho de reatores de leito móvel com biofilme (MBBR)**. (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Janeiro, 2007. Disponível em [teses.ufrj.br/COPPE\\_M/GelmaGoncalvesDosReis.pdf](http://teses.ufrj.br/COPPE_M/GelmaGoncalvesDosReis.pdf). Acessado em janeiro de 2014.

RIBEIRO, A.P. **Avaliação do uso de resíduos sólidos inorgânicos da produção de celulose em materiais cerâmicos**. (Tese de Doutorado). São Paulo: USP, 2010. Disponível em [http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-17082010-103229/publico/Tese\\_Alcidio\\_Pinheiro\\_Ribeiro.pdf](http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3133/tde-17082010-103229/publico/Tese_Alcidio_Pinheiro_Ribeiro.pdf). Acessado em janeiro de 2014.

RIZZO, L. **Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment**. Water Research n.45, p.4311 – 4340, 2011.

RODRIGUES, C.L.S. **Mecanismos de remoção de compostos orgânicos no sistema de lodos ativados de uma fábrica de polpa kraft branqueada de eucalipto**. (Dissertação de Mestrado). Viçosa-MG: UFV, 2011. Disponível em. Acessado em janeiro de 2014.

RODRIGUES, C.L.S.; MOUNTEER, A.H. ; STOPPA, T.V.; DALVI, L.C. **Chemical components of bleached eucalypt kraft pulp effluent COD and treatment removal efficiency during normal mill operation and maintenance shutdowns**. Water science and technology. 62(7):1567-73, 2010.

SILVA, T.C.S. **Processos oxidativos avançados para tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada**. (Dissertação de Mestrado). Viçosa-MG; UFV, 2007. Disponível em [http://www.tede.ufv.br/tesesimplificado/tde\\_arquivos/37/TDE-2007-04-17T140011Z-440/Publico/texto%20completo.pdf](http://www.tede.ufv.br/tesesimplificado/tde_arquivos/37/TDE-2007-04-17T140011Z-440/Publico/texto%20completo.pdf). Acessado em janeiro de 2014.

SINGLETON, V.L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. **ANALYSIS OF TOTAL PHENOLS AND OTHER OXIDATION SUBSTRATES AND ANTIOXIDANTS BY MEANS OF FOLIN–CIOCALTEU REAGENT**. n. 299. p. 152, 1999.

SOUZA, B.S; MOREIRA, F.C; DEZOTTI, M.W.C; VILAR, V.J.P; BOAVENTURA, R.A.A. **Application of biological oxidation and solar driven advanced oxidation processes to remediation of winery wastewater**. Catalysis Today. n. 209. p. 201–208, 2013.

SOUZA, K. V.; PERALTA-ZAMORA, P.; ZAWADZKI, S. F. **Degradação de corantes reativos por processos fenton e foto-fenton utilizando  $Fe^{2+}$  suportado em alginato**. Quim. Nova n 31, p1145, 2008.

TALCOTT, S.T. E HOWARD, L.R. **Phenolic Autoxidation is Responsible for Color Degradation in Processed Carrot Puree.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v.47, p.2109-2115, 1999.

TEIXEIRA, C.P.A.B; JARDIM, W.F. **Processos oxidantes avançados: conceitos teóricos. Caderno temático.** v. III. Campinas: UNICAMP, 2004.

TEKIN, H; BILKAY, O; ATABERK, S.S; BALTA, T.H; CERIBASI, I.HALUK; SANIN, F.D; DILEK, F.B; YETIS, U. **Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater.** Journal of Hazardous Materials. n. 136. p. 258–265, 2006.

VANZETTO, S.C. **Estudos de viabilidade de tratamento de efluente de indústria de celulose kraft por reator biológico com leito móvel (MBBR).** (Dissertação de Mestrado). Curitiba: UTFPR, 2012. Disponível em [http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/333/1/CT\\_PPGCTA\\_M\\_Vanzetto,%20Suelen%20Cristina\\_2012.pdf](http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/333/1/CT_PPGCTA_M_Vanzetto,%20Suelen%20Cristina_2012.pdf). Acessado em janeiro de 2014.

VANZETTO, C. S.; ROSA, M. C. S.; XAVIER, R. C. **Tratamento de Efluente de Indústria de Papel e Celulose por Reator MBBR.** 51º Congresso Brasileiro de Química. São Luís/MA, 2011.

VILAR, V.J.P; CAPELO, S.M.S; SILVA, T.F.C.S; BOAVENTURA, R.A.R. **Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs.** Catalysis Today. n. 161. p. 228–234, 2011.

VILAR, V.JP; MOREIRA, F.C; FERREIRA, A.C,C; SOUSA, M.A; GONÇALVES, C; ALPENDURADA, M.F, BOAVENTURA, R.A.A. **Biodegradability enhancement of a pesticide-containing bio-treated wastewater using a solar photo-Fenton treatment step followed by a biological oxidation process.** Water research. n. 46. p. 4599e4613, 2012.

VILAR, V.J.P.; SOUZA, B.S.; MOREIRA, F.C.; DEZOTTI, M.W.C.; BOAVENTURA, R.A.R. **Application of biological oxidation and solar driven advanced oxidation processes to remediation of winery wastewater.** Catalysis Today, N.209 p.201– 208. 2013

WALLING, C. **Fenton's Reagent Revisited**. Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City. v. 8, 1975.