



Manoela Demori Lacombe Penna da Rocha

**Uso de processos oxidativos avançados
para o tratamento de efluente de indústria
de celulose**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira

Rio de Janeiro
Setembro de 2017



Manoela Demori Lacombe Penna da Rocha

**Uso de processos oxidativos avançados para o
tratamento de efluente de indústria de celulose**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Luiz Alberto Cesar Teixeira

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia Química e de Materiais - PUC-Rio

Dra. Priscilla Lopes Florido

Centro de Pesquisa da Petrobrás – CENPES

Profa. Lídia Yokoyama

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Dra. Andréa Azevedo Veiga

Centro de Pesquisa da Petrobrás – CENPES

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 26 de setembro de 2017

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Manoela Demori Lacombe Penna da Rocha

Graduada em Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) em 2014.

Ficha Catalográfica

Rocha, Manoela Demori Lacombe Penna da

Uso de processos oxidativos avançados para o tratamento de efluente de indústria de celulose / Manoela Demori Lacombe Penna da Rocha ; orientador: Luiz Alberto Cesar Teixeira. – 2017.

152 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2017.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Efluente de celulose. 4. Processos oxidativos avançados. 5. Fenton-Zero. 6. UV/H₂O₂. I. Teixeira, Luiz Alberto Cesar. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Dedico este trabalho aos meus pais, Cláudia e André, pelo exemplo de amor e honestidade.

Às minhas irmãs, Bruna, Elisa e Gabriela,
minhas companheiras.

Agradecimentos

Ao professor Luiz Alberto Teixeira, pela orientação, atenção e pelos ensinamentos passados durante o tempo de pesquisa.

Ao Ronald Rojas e Antônio Gutierres por todo apoio, atenção, paciência e conhecimentos passados.

Ao Douglas do departamento de Química da PUC-Rio pela paciência e apoio nas análises.

À Peróxidos do Brasil pelo apoio com instrumentação, materiais e serviços analíticos, em especial a Pércia Patriarca e José Bonfatti.

Ao CNPq e à PUC-Rio pelo apoio concedido na realização deste trabalho

A Raissa Catalani, Renata Mitsuya e, especialmente, Naiara Oliveira, pelo apoio e ajuda que tornaram esse trabalho realidade.

À minha família, por todo amor, carinho e incentivo durante toda a minha trajetória.

Ao meu namorado Pedro Mendes, pelo carinho, incentivo e por sempre acreditar em mim.

Aos meus amigos, pelo carinho e apoio.

Resumo

Rocha, Manoela Demori Lacombe Penna da; Teixeira, Luiz Alberto Cesar (Orientador). **Uso de processos oxidativos avançados para o tratamento de efluente de indústria de celulose**. Rio de Janeiro, 2017. 152 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O presente trabalho avalia a utilização de dois diferentes tipos de POA, Fenton-Zero - processo Fenton utilizando ferro zero valente: $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ - e $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ para o tratamento de efluente de indústria de celulose tratado biologicamente. Os parâmetros observados foram DBO, DQO, COT, cor e $\text{ABS}_{280\text{nm}}$ (medida de compostos lignínicos). Os experimentos foram conduzidos em batelada, em escala de laboratório e utilizando efluente real de indústria de celulose tratado biologicamente. Para os testes com o processo Fenton Zero foram realizados experimentos de acordo com um planejamento fatorial 2^3 , investigando a influência das variáveis pH, dosagem de peróxido de hidrogênio e massa de ferro zero valente fornecida por volume de solução. Como fonte de ferro foi utilizada lâ de aço comercial nas concentrações de 5,5 g/L, 6,5 g/L e 7,5 g/L. As concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio estudadas foram de 456,9 mg/L, 913,7 mg/L e 1370,6 mg/L e os valores de pH variaram entre 5.5, 6.5 e 7.5. Foram obtidas médias de remoção de 57,1% de DQO, 67,2% de DBO, 90,5% de Cor, 83,4% de compostos lignínicos e 54% de COT, além de 9,52 mg/L de DBO final e 60,1 mg/L de DQO final. Já os testes com o sistema $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ foram conduzidos com o único objetivo de polimento do efluente para reuso pelo processo. Desta maneira, o pH utilizado foi o natural do efluente (7,5) e três doses de H_2O_2 foram aplicadas, 4,0 g/L, 5,0 g/L e 6,0 g/L estando estas em excesso.

Palavras-Chave

Efluente de celulose; Processos oxidativos avançados; Fenton-Zero; $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$.

Abstract

Rocha, Manoela Demori Lacombe Penna da; Teixeira, Luiz Alberto Cesar (Advisor). **Use of advanced oxidation processes for pulp mill wastewater treatment.** Rio de Janeiro, 2017. 152 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The present work evaluates the use of two different types of AOP: the Zero-Fenton - process using zero valent iron - and UV/H₂O₂ for the treatment of pulp mill wastewater biologically treated. The observed parameters were BOD, COD, TOC, color and ABS_{280nm} (measure of lignin compounds). The experiments were conducted in batch, lab scale and with real wastewater from biological treatment of a cellulose plant in Brazil. For the Fenton process, experiments were carried out according to a factorial design 2³ investigating the influence of the variables pH, hydrogen peroxide dosage and zero-valent iron mass supplied by solution volume. As iron source, commercial steel wool was used in the concentrations of 5.5 g / L, 6.5 g / L and 7.5 g / L. The concentrations of hydrogen peroxide studied were 456.9 mg / L, 913.7 mg / L and 1370.6 mg / L and pH values ranged from 5.5, 6.5 and 7.5. The average removal rate was 57.1% COD, 67.2% COD, 90.5% Color, 83.4% lignin compounds and 54% TOC. Also 9,52 mg/L of final BOD and 60,1 mg/L of final COD. The trials with the UV/H₂O₂ system, on the other hand, were conducted with the sole objective of polishing the effluent for reuse in the process. The pH used was the effluent's natural (7.5) and three excess doses of H₂O₂ were applied.

Keywords

Pulp mill wastewater; Advances oxidation processes; Fenton-Zero; UV/H₂O₂.

Sumário

1	Introdução	19
2	Objetivos	21
3	Revisão Bibliográfica	22
3.1	Processo de produção de celulose	22
3.1.1	Preparo da madeira	23
3.1.2	Polpação ou cozimento	24
3.1.3	Branqueamento	28
3.1.4	Secagem	30
3.2	Efluentes gerados no processo de fabricação de celulose	31
3.3	Tratamento de efluentes na indústria de celulose	38
3.3.1	Tratamento Preliminar	39
3.3.2	Tratamento Primário	40
3.3.3	Tratamento Secundário	41
3.3.4	Tratamento Terciário	48
3.4	Processo Fenton-Zero	60
4	Materiais e Métodos	62
4.1	Reagentes	62
4.2	Procedimentos Analíticos	63
4.2.1	Determinação de pH e Temperatura	64
4.2.2	Determinação de Demanda Química de Oxigênio e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DQO e DBO)	64
4.2.3	Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)	64
4.2.4	Determinação de Cor	65
4.2.5	Determinação da Concentração de Peróxido de Hidrogênio	66
4.2.6	Determinação da Concentração de Compostos Lignínicos	66
4.2.7	Determinação da concentração final total de ferro em solução	67
4.3	Procedimentos Experimentais	67
4.3.1	Processo de Oxidação Avançada Fe ⁰ /H ₂ O ₂	67
4.3.2	Planejamento Fatorial	69

4.3.3 Experimentos Complementares	71
4.3.4 Processo UV/H ₂ O ₂	72
5 Resultados e Discussões	73
5.1 Resultados Processo Fenton Zero	73
5.1.1 Resultados do Planejamento Experimental e análise estatística dos dados obtidos	73
5.1.2 Efeito da concentração inicial de Peróxido de Hidrogênio	81
5.1.3 Efeito da Concentração de Lã de aço	92
5.1.4 Efeito do pH inicial	101
5.1.5 Consumo de H ₂ O ₂ ao longo da reação	110
5.1.6 Variação de pH ao longo da reação	111
5.1.7 Concentração residual de ferro no efluente	112
5.1.8 Experimentos Complementares	113
5.2 Resultados dos Experimentos Utilizando o Sistema UV/H ₂ O ₂	123
6 Conclusões	126
7 Sugestões de trabalhos futuros	119
8 Referências bibliográficas	129
9 Apêndice	128

Lista de Figuras

Figura 1. Exemplo de estrutura de lignina. Fonte: Adler, 1977	23
Figura 2. Fluxograma de recuperação do licor negro. Fonte: Adaptado de GREEN E HOUGH, 1992	27
Figura 3. Planta de branqueamento típica. Fonte: US EPA, 1993.	29
Figura 4. Fluxograma simplificado do processo de fabricação kraft de celulose. Fonte: ABTCP, 2006	31
Figura 5. Emissões de efluentes na Indústria Kraft. Fonte: SUHR et. al.,2015.	34
Figura 6. Poluentes presentes nos efluentes das principais etapas da produção de celulose. Fonte: Adaptado de POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004.	35
Figura 7. Processos empregados no tratamento de efluentes de indústrias de celulose. Fonte: Adaptado de DOBLE e KUMAR, 2005.	39
Figura 8. Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia. Fonte: KAMALI et. al, 2015.	42
Figura 9. Representação esquemática de lagoa anaeróbia. Fonte: DEZZOTI, 2008	43
Figura 10. Desenho esquemático de reator UASB. Fonte: DEZOTTI, 2008	44
Figura 11. Processo simplificado de degradação aeróbia de substâncias orgânicas. Fonte: DEZOTTI, 2008	45
Figura 12. Esquema do processo de lodos ativados convencional. Fonte: DEZOTTI et. al, 2011.	46
Figura 13. Esquema de lagoa facultativa. Fonte: DEZOTTI, 2008	47
Figura 14. Curva de calibração para o efluente em 420nm	66
Figura 15. Imagem do sistema reacional utilizado	67
Figura 16. Imagem do sistema reacional utilizado	68
Figura 17. Reator UV utilizado durante os experimentos	73

Figura 18. Resultados de redução percentual de cada parâmetro nos experimentos do planejamento experimental	78
Figura 19. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio - [Lã de aço] 5g/L e pHo 5,5 – Na redução percentual de COT com o tempo	82
Figura 20. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio - [Lã de aço] 10g/L e pHo 5,5 – Na redução percentual de COT	83
Figura 21. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio - [Lã de aço] 5g/L e pHo 7,5 – Na redução percentual de COT com o tempo	83
Figura 22. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio - [Lã de aço] 10g/L e pHo 7,5 - Na redução percentual de COT com o tempo	84
Figura 23. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio - [Lã de aço] 5g/L e pHo 5,5 – A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo	85
Figura 24. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio - [Lã de aço] 10g/L e pHo 5,5 – A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos	86
Figura 25. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio - [Lã de aço] 5g/L e pHo 7,5 – A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo	87
Figura 26. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio - [Lã de aço] 10g/L e pHo 7,5 - A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo	88
Figura 27. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na redução percentual de $DBO_{5,20}$	90
Figura 28. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na redução percentual de DQO	91

Figura 29. Influência da concentração de lã de aço - [H ₂ O ₂] 456,9mg/L e pHo 5,5 - Na redução percentual de COT com o tempo	92
Figura 30. Influência da concentração de lã de aço - [H ₂ O ₂] 1370,6 mg/L e pHo 5,5 - Na redução percentualde COT com o tempo	93
Figura 31. Influência da concentração de lã de aço - [H ₂ O ₂] 456,9mg/L e pHo 7,5 - Na redução percentual de COT com o tempo	93
Figura 32. Influência da concentração de lã de aço - [H ₂ O ₂] 1370,6 mg/L e pHo 7,5 - Na redução percentual de COT com o tempo	94
Figura 33. Influência da concentração de lã de aço - [H ₂ O ₂] 456,9mg/L e pHo 5,5 - A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo	95
Figura 34. Influência da concentração de lã de aço - [H ₂ O ₂] 1370,6 mg/L e pHo 5,5 - A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo	96
Figura 35. Influência da concentração de lã de aço - [H ₂ O ₂] 456,9mg/L e pHo 7,5 - A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo	97
Figura 36. Influência da concentração de lã de aço - [H ₂ O ₂] 1370,6 mg/L e pHo 7,5 - A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo	98
Figura 37. Influência da concentração de lã de aço na redução percentual de DBO _{5,20}	99
Figura 38. Influência da concentração de lã de aço na redução percentual de DQO	100
Figura 39. Influência do pH inicial - [H ₂ O ₂] 456,9mg/L e [Lã de aço] 5g/L - Na redução percentual de COT com o tempo	101
Figura 40. Influência do pH inicial - [H ₂ O ₂] 1370,6 mg/L e [Lã de aço] 5g/L - Na redução percentual de COT com o tempo	102
Figura 41. Influência do pH inicial - [H ₂ O ₂] 456,9 mg/L e [Lã de aço] 10g/L - Na redução percentual de COT com o tempo	102

Figura 42. Influência do pH inicial - [H ₂ O ₂] 1370,6 mg/L e [Lã de aço] 10g/L - Na redução percentual de COT com o tempo	103
Figura 43. Influência do pH inicial - [H ₂ O ₂] 456,9mg/L e [Lã de aço] 5g/L - A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo	104
Figura 44. Influência do pH inicial - - [H ₂ O ₂] 1370,6 mg/L e [Lã de aço] 5g/L - A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo	105
Figura 45. Influência do pH inicial - [H ₂ O ₂] 456,9 mg/L e [Lã de aço] 10g/L - A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo	106
Figura 46. Influência do pH inicial - [H ₂ O ₂] 1370,6 mg/L e [Lã de aço] 10g/L - A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo	106
Figura 47. Influência do pH inicial na redução percentual de DBO _{5,20}	108
Figura 48. Influência do pH inicial na redução percentual de DQO	109
Figura 49. Decaimento da concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo durante o processo Fenton zero - pH 6,5, [H ₂ O ₂] 913,7 mg/L e [Lã de aço] 7,5 g/L	110
Figura 50. Acompanhamento do pH com o tempo durante o processo Fenton zero - pH 6,5, [H ₂ O ₂] 913,7 mg/L e [Lã de aço] 7,5 g/L	112
Figura 51. Concentração de ferro dissolvido total no efluente final filtrado.	113
Figura 52. Comparação entre os processos Fenton Zero e Oxidação com peróxido de hidrogênio na redução de COT com o tempo - pH 6,5, [Lã de aço] 7,5 g/L e [H ₂ O ₂] 913,7 mg/L	114
Figura 53. Comparação entre os processos Fenton Zero e Oxidação com peróxido de hidrogênio - A: Redução de cor com o tempo e B: Redução de compostos lignínicos com o tempo - pH 6,5, [Lã de aço] 7,5 g/L e [H ₂ O ₂] 913,7mg/L	114

Figura 54. Comparação entre os processos Fenton Zero e tratamento apenas com lã de aço na redução de COT com o tempo - pH 6,5, [Lã de aço] 7,5 g/L e [H ₂ O ₂] 913,7 mg/L	116
Figura 55. Comparação entre os processos Fenton Zero e Lã de aço - A: Redução de cor com o tempo e B: Redução de compostos lignínicos com o tempo - pH 6,5, [Lã de aço] 7,5 g/L e [H ₂ O ₂] 913,7mg/L	116
Figura 56. Comparação entre os processos Fenton Zero e Fenton Convencional na redução de COT com o tempo - pH 6,5, [Lã de aço] 7,5 g/L e [H ₂ O ₂] 913,7mg/L e [FeSO ₄] 454,53 mg/L	118
Figura 57. Comparação entre os processos Fenton Zero e Fenton Convencional - A: Redução de cor com o tempo e B: Redução de compostos lignínicos com o tempo - pH 6,5, [Lã de aço] 7,5 g/L e [H ₂ O ₂] 913,7mg/L e [FeSO ₄] 454,53 mg/L	118
Figura 58. Comparação entre os processos Fenton Zero e coagulação férrica na redução de COT com o tempo - pH 6,5, [Lã de aço] 7,5 g/L e [H ₂ O ₂] 913,7mg/L e [Fe ₂ (SO ₄) ₃] 654,3 mg/L	120
Figura 59. Comparação entre os processos Fenton Zero e coagulação férrica - A: Redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Redução de compostos lignínicos com o tempo - pH 6,5, [Lã de aço] 7,5 g/L e [H ₂ O ₂] 913,7mg/L e [Fe ₂ (SO ₄) ₃] 654,3 mg/L	120
Figura 60. Comparação entre os processos Fenton Zero em duas diferentes temperaturas na redução de COT com o tempo - pH 6,5, [Lã de aço] 7,5 g/L e [H ₂ O ₂] 913,7mg/L	122
Figura 61. Comparação entre os processos Fenton Zero em duas diferentes temperaturas - A: Redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Redução de compostos lignínicos com o tempo - pH 6,5, [Lã de aço] 7,5 g/L e [H ₂ O ₂] 913,7mg/L	122
Figura 62. Redução de COT com o tempo no processo UV/H ₂ O ₂ em diferentes dosagens de H ₂ O ₂ – pH 7,5 e T 25°C	123
Figura 63. Redução de A: Cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Compostos lignínicos com o tempo no processo UV/H ₂ O ₂ em diferentes dosagens de H ₂ O ₂ – pH 7,5 e T 25°C	124
Figura 64. Acompanhamento do peróxido de hidrogênio ao longo do tempo no processo UV/H ₂ O ₂	125

Lista de Tabelas

Tabela 1. Caracterização geral dos processos de polpação. Fonte: Adaptação de US EPA, 1995.	24
Tabela 2. Características típicas de condensados de evaporadores. Fonte: DRIESSEN et. al, 2000	28
Tabela 3. Faixas Típicas de Geração de Efluente nas Principais Etapas de Indústria de Celulose no Brasil, Fonte: Adaptado de LIMA, 2007.	32
Tabela 4. Alguns compostos encontrados em efluente de indústria de celulose kraft branqueada. Fonte: Adaptado de (Bajpai, 2013)	36
Tabela 5. Características típica de efluente de celulose Kraft branqueada. Fonte: Adaptado de DIEZ et. al, 1999.	38
Tabela 6. Potencial em estado padrão de oxidação de diferentes espécies. Fonte: PARSONS, 2004	50
Tabela 7. Principais sistemas POA. Fonte: Adaptado de TEIXEIRA e JARDIM, 2004.	51
Tabela 8. Trabalhos publicados sobre tratamento de efluente de celulose por peróxido de hidrogênio combinado com ozônio	53
Tabela 9. Trabalhos publicados sobre tratamento de efluente de celulose por peróxido de hidrogênio combinado com UV.	55
Tabela 10. Trabalhos publicados sobre tratamento de efluente de celulose por processos Fenton	58
Tabela 11. Características iniciais do efluente utilizado	23
Tabela 12. Dados utilizados para curva de calibração a 420nm	65
Tabela 13. Variáveis adotadas no planejamento experimental e seus respectivos níveis	69
Tabela 14. Planejamento experimental completo	71
Tabela 15. Condições experimentais utilizadas nos experimentos complementares	72

Tabela 16. Condições experimentais utilizadas nos experimentos com o sistema UV/H ₂ O ₂	73
Tabela 17. Resultados obtidos nos experimentos do planejamento experimental – parte 1	62
Tabela 18. Resultados obtidos nos experimentos do planejamento experimental – parte 2	76
Tabela 19. Resultados obtidos nos experimentos do planejamento experimental – parte 3	77
Tabela 20. Efeitos das variáveis independentes e suas interações nas variáveis dependentes - calculadas pelo programa Statística 10	80

Lista de Abreviações

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

AOX – Compostos Organo-halogenados Adsorvíveis

UV – Ultravioleta

ECF - Elemental Chlorine Free

TCF - Total Chlorine Free

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes

TCDD - 2, 3, 7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina

TCDF - 2, 3, 7,8-tetraclorodibenzofurano

COT - Carbono Orgânico Total

TSA – Tonelada de celulose seca ao ar

“A natureza é o único livro que oferece um conteúdo valioso em todas as suas folhas.”

Johann Wolfgang von Goethe

(1749 – 1832)

1 Introdução

O Brasil se encontra entre os maiores produtores de celulose de eucalipto e pinus do mundo, sendo o quarto lugar no *ranking* dos países produtores de celulose de todos os tipos e em primeiro lugar como produtor mundial de celulose de eucalipto (Ibá, 2015). A relação espécie-solo-clima para plantio favorável e disponibilidade de terras para plantio contribuem para que o país obtenha este desempenho como produtor de celulose.

A história deste tipo de indústria no Brasil está ligada ao desenvolvimento da indústria nacional de base florestal, que, com o plano de metas idealizado na década de 50, foi contemplada como uma das cinco áreas prioritárias para investimentos. Em segundo lugar, houve a política de incentivos fiscais de 1966 (Lei n.º 5.106), que propiciou a formação da base florestal brasileira, a qual deveria, prioritariamente, suprir a indústria siderúrgica com carvão vegetal e a indústria de celulose com madeira, assim, aumentando a área de plantio de árvores do gênero *Eucalyptus* e *Pinus*.

Para a produção de celulose, o processo *kraft* é o mais utilizado no mundo. Esta forma de produção de polpa celulósica utiliza uma solução de soda cáustica e sulfeto de sódio, em altas temperatura e pressão, para dissolver a lignina presente na madeira, no processo chamado digestão. Este processo é seguido de uma deslignificação das fibras, que saem do processo com coloração escura, devido ao remanescente de lignina.

A indústria de celulose demanda grandes volumes de água em seu processo e gera uma grande quantidade de efluentes – 20,3 a 75,4 m³/tsa, com média de 38,6 m³/tsa - principalmente na etapa de branqueamento da polpa de celulose produzida. Os efluentes apresentam altas taxas de DBO – de 400 a 600 mgO₂/L - e DQO – de 1180 a 1460 mgO₂/L -, além de cor elevada e, em alguns tipos de processo, moléculas organocloradas.

Para o tratamento desses efluentes, as indústrias empregam três etapas, o tratamento preliminar, que remove sólidos grosseiros e ajusta a temperatura – já que o efluente apresenta temperatura elevada na saída do processo -, o tratamento

primário, para a remoção dos sólidos em suspensão - compostos basicamente de fibras de celulose – e uma pequena redução na carga poluente e o tratamento secundário - tratamento biológico - com principal objetivo remover a matéria orgânica biodegradável (DBO), redução de emissão de AOX, fósforo e nitrogênio.

O tratamento aplicado pelas indústrias não é capaz de remover grande parte dos compostos orgânicos refratários que conferem cor e DQO ao efluente, sendo necessária uma etapa posterior de tratamento, ainda não utilizada por grande parte das indústrias. Além disso, embora o tratamento seja suficiente para enquadrar o efluente nos padrões previstos na legislação, o mesmo não facilita uma redução na captação de águas e conseqüente redução de pegada hídrica da indústria.

O presente trabalho busca investigar dois diferentes processos de oxidação avançada para serem aplicados como tratamento terciário do efluente em questão. O primeiro deles, o processo Fenton com ferro zero valente utilizando lã de aço comercial como fonte de ferro e o segundo o sistema UV/H₂O₂ com altas doses de peróxido de hidrogênio, visando exclusivamente o reuso do efluente na etapa de branqueamento.

2 Objetivos

O presente trabalho possui como objetivo o tratamento terciário, para redução de cor e DQO, de efluente de indústria de celulose *kraft* branqueada através de processos oxidativos avançados. O tratamento pode ter como objetivo tanto a melhoria das condições para emissão em corpos d'água quanto para um possível reuso. Para tal, testaram-se dois diferentes processos:

1 – Tratamento com Fenton Zero: Combinação de peróxido de hidrogênio com Ferro Zero valência, no caso será utilizado lã de aço comercial como fonte de ferro.

2 – Tratamento com UV/H₂O₂ com altas dosagens de oxidante, visando exclusivamente o reuso do efluente na etapa de branqueamento - assim, o residual de peróxido de hidrogênio pode ser aproveitado pelo processo.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Processo de produção de celulose

A celulose, principal matéria prima do papel, é extraída nas indústrias a partir da madeira, material heterogêneo, constituído por tecidos formados por células de paredes espessas. A mesma possui diferentes características físicas, de acordo com a espécie e idade. Quimicamente, a madeira é formada por 45% de celulose, 25% de hemicelulose, 25% de lignina e o restante por água e outros materiais (CARVALHO et. al, 2009).

A celulose é a base estrutural das células vegetais e o principal constituinte de suas paredes celulares. Trata-se de um polímero de cadeia longa composto apenas por glicose e, portanto, é classificado como um homopolissacarídeo. Os monômeros são unidos entre si através de ligações glicosídeas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$. A celulose é encontrada em diferentes teores, dependendo do tipo de vegetal. (CARVALHO et. al, 2009; FENGEL E WEGENER, 1989).

Ao contrário da celulose, a hemicelulose é uma molécula de cadeia curta composta por pentoses ou hexoses, além de ácidos urônicos e grupos acetila. É também uma constituinte da parede celular de células vegetais (CARVALHO et. al, 2009).

Com a função de conferir rigidez, impermeabilidade e resistência aos tecidos vegetais, além de unir as fibras da madeira, a lignina (Figura 1) se encontra apenas atrás da celulose, como a mais abundante e importante substância orgânica polimérica do mundo vegetal. No que diz respeito a sua estrutura química, a molécula de estrutura amorfa é considerada um dos polímeros naturais mais complexos e a maior fonte de compostos aromáticos. Sintetizada por via radicalar a partir de três álcoois precursores (p-cumarílico, coniferílico e sinapílico) a lignina pode apresentar diferentes tipos de acoplamento e, por isso, diferentes estruturas, além de uma variedade de grupos funcionais, como grupos

metoxilas, carbonilas, hidroxilas, carboxilas, ésteres e éteres (ADLER, 1977; FENGEL E WEGENER, 1989; SJÖSTRÖM, 1993; CARVALHO et. al, 2009).

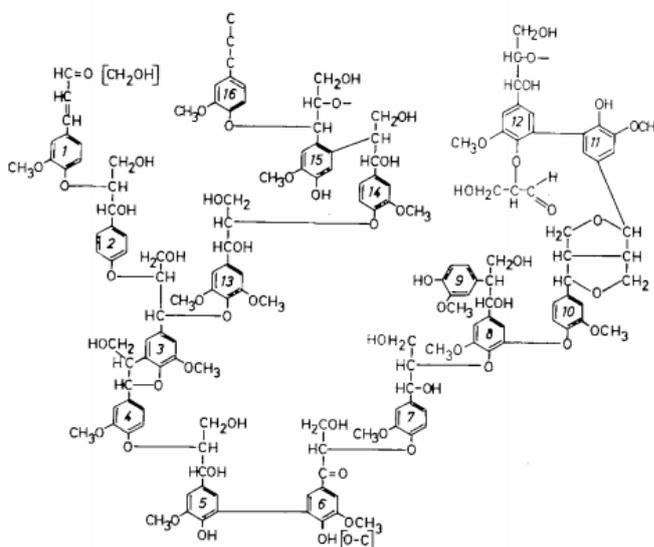


Figura 1. Exemplo de estrutura de lignina. Fonte: Adler, 1977

Dos componentes predominantes da madeira, a celulose se apresenta como o de maior interesse econômico para a produção de produtos manufaturados como o papel e derivados. O processo de obtenção deste produto está descrito a seguir.

3.1.1 Preparo da madeira

A madeira é preparada para a produção em um processo desenvolvido para fornecer uma matéria-prima homogênea. A madeira é então cortada em tamanho adequado, toras, e em seguida descascada, uma vez que a casca pode ser prejudicial ao processo e à qualidade final da celulose. O descascamento pode ser feito mecanicamente (a seco) ou com fortes jatos de água (a úmido), sendo o segundo caso o maior gerador de efluentes dessa etapa da produção. A casca removida é recolhida e queimada para a produção de energia, enquanto que a água utilizada é enviada para tratamento. No Brasil, esta etapa é geralmente realizada a seco, não contribuindo com a geração de efluentes da planta industrial (US EPA, 1995).

Após o descascamento as toras são lavadas para a retirada de areia e outros contaminantes, dessa forma, estocagem e transporte adequados podem

minimizar a quantidade de água utilizada por este processo. O efluente gerado nesta etapa contém sólidos suspensos, DBO, sujeiras, areia, fibras entre outros e é geralmente tratado no próprio pátio, por caixas de areia e desarenadores e reutilizado na lavagem de novas toras (POKHRE E VIRARAGHAVAN, 2004).

As toras são então transformadas em cavacos através de picadores, desta forma a madeira apresenta a forma necessária para uma maior penetração do licor de cozimento utilizado na etapa posterior do processo. Os cavacos são então separados e classificados, sendo os selecionados empilhados no pátio, prontos para serem utilizados na produção (US EPA, 1995).

3.1.2 Polpação ou cozimento

A celulose é extraída da matriz da matéria-prima pelo processo chamado polpação. A polpa ou pasta celulósica consiste em uma solução de fibras que são liberadas quando a madeira ou outro material lignocelulósico é quebrado fisicamente, quimicamente ou por uma combinação dos diferentes processos. A escolha do tipo de polpação a ser utilizada é dependente do tipo de matéria prima e da qualidade do produto final desejada. Ainda assim, o processo químico é o mais adotado pelas indústrias. A Tabela 1 apresenta uma caracterização geral dos principais processos de polpação (BARRICHELO E BRITO, 1979; BIERMANN, 1996).

Tabela 1. Caracterização geral dos processos de polpação. Fonte: Adaptação de US EPA, 1995.

<i>Tipo de Processo</i>	<i>Método de Separação da Fibra</i>	<i>Qualidade da Fibra</i>	<i>Exemplos</i>
Mecânico	Energia mecânica	Fibras curtas, fracas, instáveis e impuras	Stone grounwood, Refiner mechanical pulp
Semi-químico	Combinação de tratamentos físicos e mecânicos	Propriedades de polpa intermediárias	High-yield kraft, High-yield sulphite
Químico	Tratamento químico e calor	Fibras longas, fortes e estáveis	Kraft, Sulfite, Soda

A produção de celulose no Brasil é quase que totalmente feita por processo de polpação químico, sendo o *Kraft* o dominante. O uso disseminado desse tipo de polpação se dá por diversos fatores. Em primeiro lugar, o cozimento é seletivo em seu ataque aos constituintes da madeira, originando uma polpa notavelmente mais forte que as geradas nos demais processos. Em segundo lugar, trata-se de um processo flexível, sendo aplicável a diferentes tipos de matéria prima (folhosas ou coníferas), além de tolerar contaminantes frequentemente encontrados na madeira. O processo também possui uma alta eficiência na remoção da lignina (acima de 90%) possibilitando um bom branqueamento sem a degradação da polpa. Por fim, os químicos utilizados pelo processo são facilmente recuperados, fazendo deste o mais econômico (US EPA, 1995; BIERMANN, 1996).

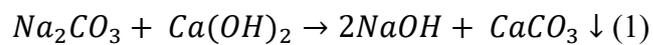
A polpação *kraft* faz uso de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (NaS₂) denominada licor branco. Este licor branco é misturado aos cavacos de madeira, a elevada temperatura (160-180°C) e pressão (800KPa) em um digestor. Os produtos de saída são a polpa de interesse e um líquido, chamado licor negro, contendo lignina dissolvida e produtos químicos da polpação (reagidos ou não). O licor negro possui uma alta carga orgânica e cor forte, conferida pela lignina presente (US EPA, 1995; BIERMANN, 1996; POKHREL E VIRARAGHAVAN, 2004).

Após a polpação o licor é separado da polpa por uma etapa de lavagem, realizada em contra corrente - proporciona maior remoção dos químicos para reaproveitamento e maior remoção de lignina, reduzindo a demanda de químicos no branqueamento -, originando um licor negro fraco composto de sais inorgânicos oriundos do licor branco e compostos orgânicos extraídos da madeira (principalmente lignina e seus fragmentos). Este licor negro fraco possui concentração de sólidos de aproximadamente 15%, o que inviabiliza seu aproveitamento energético. Por isso, o licor é concentrado por evaporação, gerando um licor negro forte, com concentração aproximada de sólidos de 60-80% (US EPA, 1995; BIERMANN, 1996; MIELI, 2007).

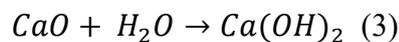
O licor negro forte é queimado em uma caldeira de recuperação, para geração de energia, queima da matéria orgânica - evitando que sejam despejadas

como poluentes - e recuperação dos químicos. Após a queima, os químicos oriundos do licor branco utilizado no cozimento são removidos como fundidos. Os químicos fundidos são então dirigidos para uma etapa de dissolução e resfriamento, para serem enviados para a planta de caustificação na forma de licor verde (Na_2CO_3 e Na_2S dissolvidos). A concentração de licor verde é controlada pela adição de licor branco fraco e as impurezas causadoras da cor verde são removidas (US EPA, 1995; BIERMANN, 1996).

O licor verde é então misturado com cal hidratada, sendo chamado de licor branco, devido à nova coloração (Equação 1).



A mistura é então processada para promover a remoção de uma camada de lama de cal que se precipita. Os produtos iniciais - NaOH e Na_2S - são regenerados e lama de cal é tratada no forno de calcinação, onde a mesma é queimada para regenerar a cal para o próximo ciclo do processo (Equações 2 e 3) (US EPA, 1995; BIERMANN, 1996).



A Figura 2 apresenta as principais etapas do ciclo de recuperação química de uma planta de celulose *kraft*.

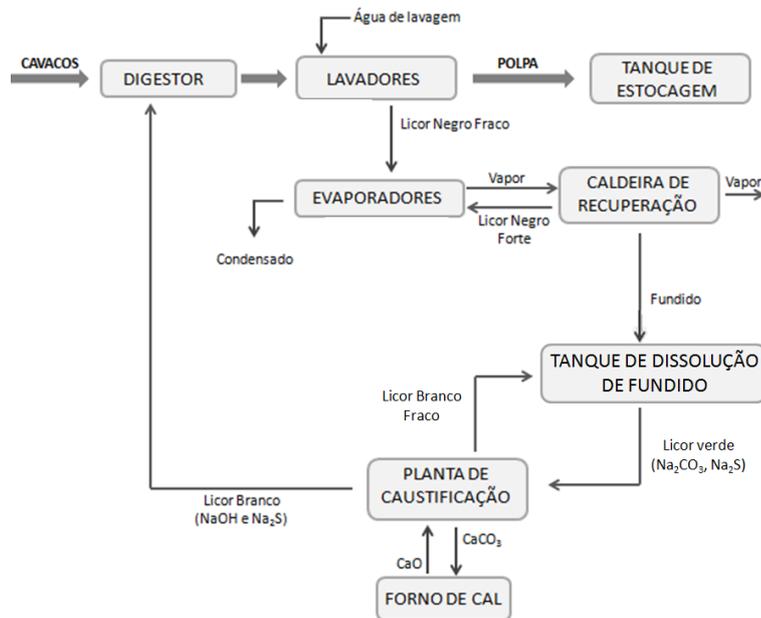


Figura 2. Fluxograma de recuperação do licor negro. Fonte: Adaptado de GREEN E HOUGH, 1992

Durante o cozimento dos cavacos e a concentração do licor negro há também a formação de condensados contaminados. Um volume entre 8-10 m³ por tonelada seca de polpa é produzido com DQO de 20 - 30 kgDQO/tsa e DBO 7-10 kgDBO/tsa. A DQO é basicamente devido ao metanol, etanol e alguns compostos orgânicos sulfurados. Há também terebintina e compostos inorgânicos nitrogenados. Os condensados ainda apresentam cetonas, terpenos, compostos fenólicos, resinas ácidas, ácidos graxos e diversos gases dissolvidos (SUHR et. al, 2015). A Tabela 2 apresenta as características típicas de condensado de evaporadores.

Tabela 2. Características típicas de condensados de evaporadores. Fonte: DRIESSEN et. al, 2000

Parameter	Unit	Kraft Condensate
COD	g/l	2.5 – 6.5
BOD	g/l	1.5 – 4.5
NH ₄	mg/l	50 - 100
TSS	mg/l	-
TDS	mg/l	-
PH		8 – 10
COD compounds		methanol, terpenes, aldehydes, hydrogen sulphide, mercaptanes
Sulphur compounds		hydrogen sulphide (H ₂ S), (methyl) mercaptanes, DMS ^a , DDS ^b
Nitrogen compounds		ammonia (NH ₃)

Em algumas indústrias os condensados são tratados através de uma torre de *stripping*. Nestas, os gases incondensáveis são também queimados e os condensáveis tratados e reutilizados pelo processo. São gerados entre 1 e 3 m³ de efluentes da planta de evaporação por tonelada de polpa produzida. Este efluente contém resinas, ácidos graxos, cor, DBO, DQO, terpenos, álcoois, fenóis, acetona, entre outros (GREEN E HOUGH, 1992; BIERMANN, 1996).

Há uma parcela de condensado com menor carga orgânica gerada. Estes são livres de metais e, por isso, possíveis de serem utilizados para a lavagem da polpa na etapa de branqueamento quando esta etapa do processo é realizada em circuito fechado. Os condensados podem ainda ser utilizados na limpeza dos fornos de cal ou make-up de água no licor branco (SUHR et. al, 2015).

Como resultado do processo de polpação, grupos cromóforos presentes na lignina residual são liberados, fazendo com que a polpa de interesse apresente uma coloração marrom. Por isso, a etapa posterior ao cozimento é a de branqueamento.

3.1.3 Branqueamento

O processo de polpação *kraft* remove cerca de 90% da lignina presente nos cavacos. Para evitar a degradação das fibras de celulose o processo deve ser interrompido antes que a lignina seja totalmente removida da madeira. Como dito anteriormente, o processo de branqueamento objetiva retirar os

compostos que conferem coloração marrom a polpa recém-produzida - a lignina remanescente e os grupos cromóforos formados durante o cozimento. A etapa de branqueamento gera papéis mais brancos, mais macios e mais absorventes. Polpas de processo *kraft* são branqueadas em plantas que possuem de três a cinco estágios de branqueamento químico e lavagem alternados, conforme ilustrado pela Figura 3 (US EPA, 1995; BIERMANN, 1996; POKHREL E VIRARAGHAVAN, 2004; BAJPAI, (2013)).

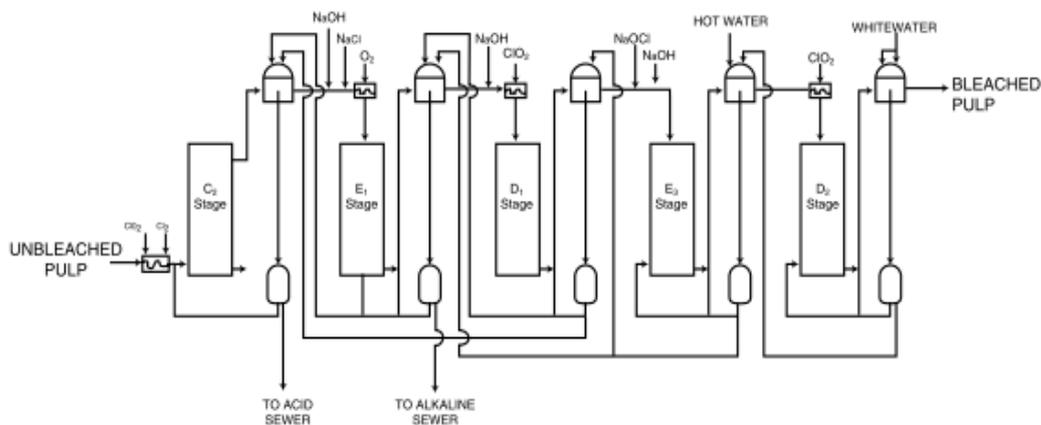


Figura 3. Planta de branqueamento típica. Fonte: US EPA, 1993.

Os estágios de branqueamento alternam etapas ácidas e básicas, para otimizar o uso de reagentes e preservar a qualidade da polpa. As reações químicas dos estágios ácidos removem a lignina, conferindo maior brancura à polpa, já as etapas de extração básicas dissolvem os produtos da reação lignina/ácido. Na etapa de lavagem os produtos de reação são removidos, expondo novas superfícies à ação dos agentes de branqueamento. A presença de compostos cloretos no efluente ácido prejudica a recirculação do mesmo, uma vez que estes podem promover corrosão da caldeira. Desta forma, os filtrados desta etapa são enviados diretamente a estação de tratamento de efluentes, enquanto que os filtrados com baixo teor de cloro podem ser reaproveitados (US EPA, 1995; BIERMANN, 1996; POKHREL E VIRARAGHAVAN, 2004).

A etapa de branqueamento gera entre 15 e 30 m³ de efluente por tonelada de polpa branqueada produzida, sendo a etapa do processo que mais gera efluentes. Além de altos valores de DBO e DQO, o efluente de branqueamento

possui lignina dissolvida, carboidratos, cor, AOX (halogênios orgânicos adsorvíveis), compostos organoclorados e compostos orgânicos voláteis (US EPA, 1995; POKHREL E VIRARAGHAVAN, 2004).

Nas décadas de 70 e 80 começou a haver uma maior preocupação no que diz respeito à emissão de compostos orgânicos clorados, como dioxinas e furanos, gerados pelo uso de cloro elementar na etapa de branqueamento das indústrias de papel e celulose. Desta forma, houve a criação do processo "Elemental Chlorine Free" (ECF) onde há a substituição de todo o cloro molecular da sequência de branqueamento por dióxido de cloro (ClO_2). Esta mudança promoveu uma significativa redução nos compostos organoclorados formados nesta etapa do processo. Além do processo ECF, há também o chamado Totally chlorine-free (TCF), onde todos os agentes de branqueamento usados são livres de cloro, como o oxigênio, ozônio, peróxido de hidrogênio e perácidos (YOUNG E AKHTAR, 1998; THOMPSON et. al, 2001).

A utilização deste tipo de processo não eliminou por completo os impactos ambientais causados por essa etapa do processo. Em primeiro lugar pela necessidade de uso de quelantes, como o EDTA, que geram um novo problema. E em segundo lugar pela persistência de alguns organoclorados que continuam a se formar, ainda que em menor extensão, com o uso do ClO_2 (ALMEIDA et. al, 2004).

3.1.4 Secagem

Após o último estágio do branqueamento, a polpa celulósica é estocada. Caso a fábrica de papel não seja integrada, a polpa é concentrada para reduzir custos de transporte. Nas máquinas de secagem, o consumo de água fresca varia entre 2 e 5m³ e esta é utilizada para diluição, selagem de bombas, resfriamento entre outros. O efluente gerado nessa etapa pode carregar fibras, além de compostos orgânicos e DQO. Em várias fábricas, o efluente dessa etapa é reutilizado em outras etapas, como a de branqueamento (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004; MIELI, 2007).

A Figura 4 apresenta um fluxograma simplificado do processo de fabricação de celulose.

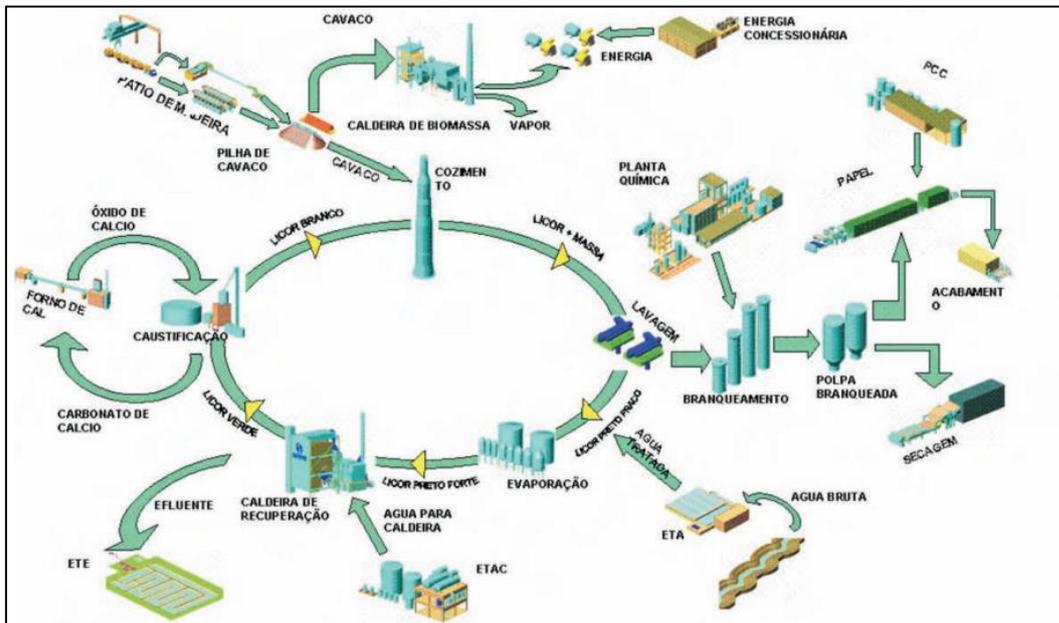


Figura 4. Fluxograma simplificado do processo de fabricação *kraft* de celulose. Fonte: ABTCP, 2006

3.2 Efluentes gerados no processo de fabricação de celulose

Ainda que investindo em ações para reduzir o consumo de água e geração de efluentes, a indústria de papel e celulose no Brasil, com médias de consumo de água e geração de efluentes de 29,1m³/t_{sa} e 38,6m³/t_{sa} respectivamente, ainda é um setor gerador de grandes volumes de efluentes líquidos. A maior quantidade de efluentes é gerada na etapa de branqueamento. A Tabela 3 apresenta as faixas típicas de geração de efluente em cada etapa do processo de fabricação de celulose (Revista o Papel).

Tabela 3. Faixas Típicas de Geração de Efluente nas Principais Etapas de Indústria de Celulose no Brasil, Fonte: Adaptado de LIMA, 2007.

<i>Operação</i>	<i>Volume Gerado (m³/tsa)</i>
Beneficiamento da madeira	1,3 - 6,0
Cozimento	1,2 - 2,0
Lavagem e depuração	3,0 - 7,0
Branqueamento	15,0 - 30,0
Secagem da celulose	4,0 - 7,0
Evaporação de licor negro	0,5 - 2,0
Caldeira de recuperação	1,0 - 2,0
Caustificação	1,0 - 2,0
Forno de cal	1,0 - 2,0

O problema da escassez dos recursos hídricos e consequente necessidade de se adotar novas tecnologias visando à otimização do uso da água nas indústrias é assunto cada vez mais frequente. Essa discussão acerca da redução do consumo de água e geração de efluentes por parte das indústrias de celulose já apresenta resultados, uma vez já se visa à adoção de, mais provavelmente utópicos, circuitos fechados - ao fim do processo toda a água é tratada e reutilizada pelo processo produtivo, sem a necessidade de descarte de efluentes e nova captação. Para a adoção do sistema de circuitos fechados, deve-se haver um eficiente sistema de tratamento de efluentes, uma vez que a presença de impurezas pode prejudicar o andamento do processo - incrustações, contaminação de água limpa, etc. - além de reduzir a qualidade do produto final (Revista O Papel, 2013).

A etapa de branqueamento, maior geradora de efluentes, ainda não possui a tecnologia necessária para o fechamento de circuito. Ainda que isso seja verdade, algumas medidas podem ser tomadas para que se tenha uma redução de volume e de carga poluente emitidos - além do já citado e muito utilizado processo ECF.

Dentre os diversos processos considerados mais ambientalmente amigáveis, pode-se citar o cozimento modificado, que é o processo no qual o licor branco é inserido em diversos pontos do digestor. Como consequência há uma

diminuição na taxa de rejeitos, assim, as impurezas que seguem para a etapa de branqueamento são reduzidas, diminuindo o consumo de água e químicos. Há também a possibilidade de reuso dos filtrados das etapas básicas do branqueamento. Já os filtrados ácidos não são reaproveitados, sendo enviados direto para a ETE. Plantas que utilizam dióxido de cloro podem apresentar características corrosivas neste efluente, impossibilitando seu reuso sem um tratamento apropriado (US EPA, 1995; MIELI, 2007; Do AMARAL, 2008; SUHR et. al, 2015;).

Um dos fatores mais significativos no que diz respeito à emissão de efluentes líquidos na indústria de celulose *kraft* branqueada é o grau de deslignificação alcançado antes da polpa seguir para o branqueamento. Assim, outra maneira de reduzir as emissões de efluentes no branqueamento é o uso da deslignificação com oxigênio, que remove até 50% da lignina remanescente na polpa após o cozimento através de um estágio de pré-branqueamento com O₂, reduzindo significativamente a quantidade de químicos utilizados no branqueamento, além da DQO e a cor do efluente (US EPA, 1995; MIELI, 2007; SUHR et. al, 2015).

O sistema de controle de derrames também se apresenta como uma alternativa ao longo do processo. Neste, efluentes acidentalmente derramados são coletados e enviados para tanques ou mesmo de volta para o processo (US EPA, 1995; MIELI, 2007; SUHR et. al, 2015). A Figura 5 apresenta um fluxograma de geração de efluentes de indústria *kraft* com algumas dessas medidas adotadas.

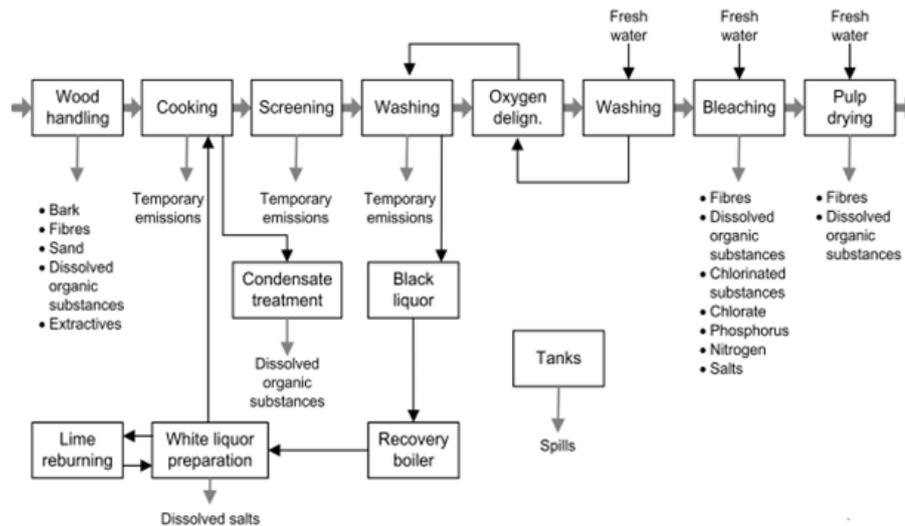


Figura 5. Emissões de efluentes na Indústria Kraft. Fonte: SUHR et. al.,2015.

As características dos efluentes gerados pela indústria são dependentes de diferentes variáveis, como o tipo e idade da madeira utilizada, o processo de polpação escolhido, recirculação de efluentes, entre outros. Dentre as principais etapas do processo, a polpação é a responsável por gerar o efluente mais forte e concentrado, especialmente nos casos de polpação química (condensado de evaporação do licor negro). Embora a etapa de cozimento forneça o efluente mais concentrado, é na etapa de branqueamento que é gerado o maior volume de efluente contaminado e o efluente de maior toxicidade, uma vez que produtos químicos clorados podem ser utilizados como agentes de branqueamento (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004). A Figura 6 apresenta os poluentes emitidos pelos efluentes das principais etapas da produção da celulose.

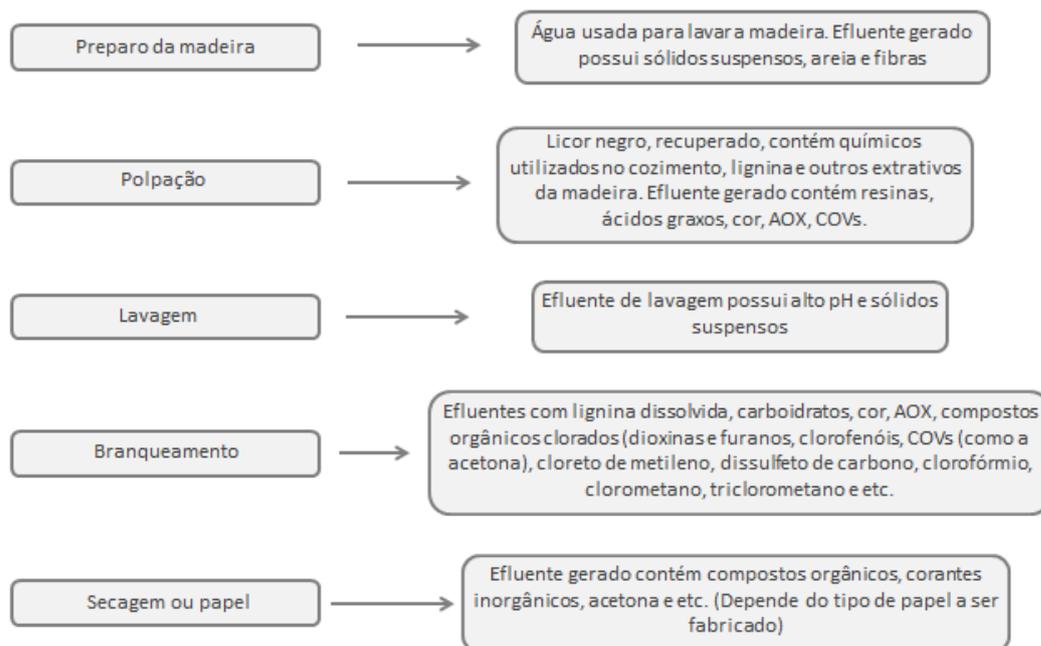


Figura 6. Poluentes presentes nos efluentes das principais etapas da produção de celulose.
Fonte: Adaptado de POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004.

Os efluentes das diferentes etapas são enviados para a estação de tratamento da fábrica, dando origem a um efluente bruto. Os poluentes encontrados nas emissões brutas englobam uma série de substâncias como, por exemplo, dioxinas e furanos, material particulado, resinas acídicas, álcoois terpenos, acetaldeído, fungos, compostos aromáticos clorados, entre outros. A Tabela 4 apresenta algumas substâncias encontradas em efluente de indústria de celulose (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004; US EPA, 2005; BAJPAI, 2013).

Tabela 4. Alguns compostos encontrados em efluente de indústria de celulose kraft branqueada. Fonte: Adaptado de (Bajpai, 2013)

Ácidos	Fenólicos	Neutros	Mistos
Extrativos da madeira	<i>Fenólicos</i>	Hemiceluloses	<i>Dioxinas</i>
Ácidos graxos	Mono clorofenóis	Metanol	2, 3, 7,8-tetraclorodibenzodioxina
Ácido fórmico	Diclorofenóis	Acetonas Cloradas	2, 3, 7,8-tetraclorodibenzofurano
Ácido acético	Triclorofenóis	Clorofórmio	
Ácido palmítico	Tetraclorofenóis	Diclorometano	<i>Derivados da madeira</i>
Ácido heptadecanóico	Pentaclorofenóis	Tricloroeteno	Monoterpenos
Ácido esteárico	<i>Guaiacólicos</i>	Cloropropenal	Sesquiterpenos
Ácido eicosanoico		Clorofuranona	
Ácido tricosanóico		1,1-diclorometil-sulfona	Diterpenos: Pimariol
Ácido lignocérico	Dicloroguaiacol		Abienol
Oléico	Tricloroguaiacol	Aldeídos	
Lignocérico	Tetracloroguaiacol	Cetonas	<i>Juvabiones</i>
Ácido beénico		Enxofre clorado	Juvabiol
<i>Resinas ácidas</i>	<i>Catecólicos</i>	Compostos de enxofre reduzido	Juvabiones
Ácido abiético	Diclorocatecol		
Ácido dehidroabiético	Triclorocatecol		
Ácidos mono e dicloroabiéticos			<i>Derivados da lignina</i>
Ácido dehidroabiético hidroxilado	<i>Siríngico</i>		Eugenol
Ácido levopimárico			Isoeugenol
Ácido pimárico	Triclorosiringol		Estilbeno
Derivados de lignina/carboidrato	Clorosiringaldeído		Taninos
<i>Hydroxy Glyceric acid</i>			Flavonóides
Dibásico			
Ácido oxálico			
Ácido malônico			
Ácido succínico			

O efluente das plantas de celulose apresenta grande toxicidade devido à variedade de compostos orgânicos clorados gerados durante o branqueamento da polpa, conforme indicado pela Tabela 4. Nos efluentes industriais de celulose estes compostos são estimados como haletos orgânicos adsorvíveis (AOX). Uma vez que todos os compostos halogenados do efluente de celulose contém cloro, a medida de AOX é diretamente proporcional à quantidade de organoclorados presentes. Em efluentes industriais, os organoclorados são divididos em alta e baixa massa molecular. Os compostos de baixa massa molecular (<1000 g/mol) apresentam maiores contribuições quanto à mutagenicidade e bioacumulação, uma vez que são capazes de penetrar a membrana celular. Já os compostos de alta massa molecular (mais produzidos no processo de fabricação de celulose) contribuem em menor proporção com a toxicidade, porém são persistentes no meio ambiente (YAN e ALLEN, 1994; OAHN et. al, 1999; SAVANT et. al, 2006).

A presença de TCDD e TCDF nos efluentes de celulose apresenta uma grande preocupação ambiental. Contudo, a substituição completa do cloro elementar por dióxido de cloro nos processos de branqueamento não favorece a formação destes compostos, que são encontradas dentro dos mínimos analíticos. Da mesma forma, compostos fenólicos altamente substituídos (compostos fenólicos tri, tetra e penta clorados) possuem sua formação bastante reduzida pelos processos ECF. Os compostos mono e di clorados são tratados com menos ênfase, uma vez que são ambientalmente menos agressivos e mais suscetíveis a biodegradação. Assim, os compostos dessa classe formados durante o processo de branqueamento (2,6-diclorofenol, 4,6-dicloroguaiacol, 4,5-diclorocatecol, 2-Clorosiringaldeído, 4-clorofenol, 4-clorocatecol, 4-cloroguaiacol, 4,5-dicloroguaiacol, 3,4-diclorocatecol, entre outros) estão sujeitos à remoção pelo sistema de tratamento de efluentes da indústria. Pode-se observar ainda a formação de clorofórmio. Ou seja, embora reduzida, ainda há a formação de compostos organoclorados durante o branqueamento pelo processo ECF. É importante ressaltar que os compostos organoclorados não são os únicos a conferirem toxicidade ao efluente. As resinas ácidas, ácidos graxos, entre outros apontados na tabela 4 também possuem essa característica (OAHN et. al 1999; WIEGAND et. al, 1999).

A presença da lignina e seus derivados no efluente em questão (em sua maior parte vinda da etapa de cozimento) causa altas concentrações de matéria orgânica dissolvida e, por serem dificilmente biodegradadas, contribuem para os altos valores de DQO. Além disso, conforme citado no item 2.1.2, a lignina confere uma cor marrom escura, que é observada no efluente. Os efluentes ainda apresentam sólidos suspensos e nutrientes, que causam eutrofização nos corpos hídricos receptores (DIEZ et. al, 1999; CHANG et. al., 2004; CATALKAYA E KARGI, 2007). A Tabela 5 apresenta características típicas de efluentes de celulose *kraft* branqueada.

Tabela 5. Características típica de efluente de celulose Kraft branqueada. Fonte: Adaptado de DIEZ et. al, 1999.

Parâmetro	Unidade	Faixa
<i>DQO</i>	mg/L	1180 – 1460
<i>Cor</i>	U Pt/Co	1500 – 3220
<i>Sólidos Suspensos</i>	mg/L	196 – 286
<i>DBO</i>	mg/L	400 – 600
<i>Compostos fenólicos</i>	mg/L	294 – 440
<i>Carbono Orgânico Total</i>	mg/L	200 – 750

3.3 Tratamento de efluentes na indústria de celulose

Embora haja uma gama de alternativas para que o processo de fabricação de celulose seja ambientalmente menos agressivo e com menores consumos de água e emissões de efluentes, muitas dessas tecnologias demandam altos custos observados pela modificação do sistema de produção. Além disso, a adoção de circuitos de água fechados pode levar a possibilidade de corrosão de equipamentos devido à presença de compostos clorados; risco de incrustações; aumento de demanda de químicos no branqueamento - como consequência de um aumento de matéria orgânica nas polpas; redução na seletividade de alguns agentes de branqueamento, já que pode haver um aumento na concentração de metais; redução na qualidade da polpa produzida; entre outros,

uma vez que não há ainda a tecnologia necessária que permita este fechamento (SUHR et. al, 2015).

Assim, o fechamento total de circuitos se torna inviável. Ainda que modificações sejam implementadas, há a geração de efluentes contaminados e potencialmente agressivos ao meio ambiente, tanto pela sua elevada quantidade de matéria orgânica oriunda da madeira, quanto pela cor e pelos compostos orgânicos clorados. Desta forma, um sistema de tratamento de efluentes adequado é necessário nesta indústria. A Figura 7 apresenta alguns dos principais processos de tratamento de efluentes na indústria de celulose.

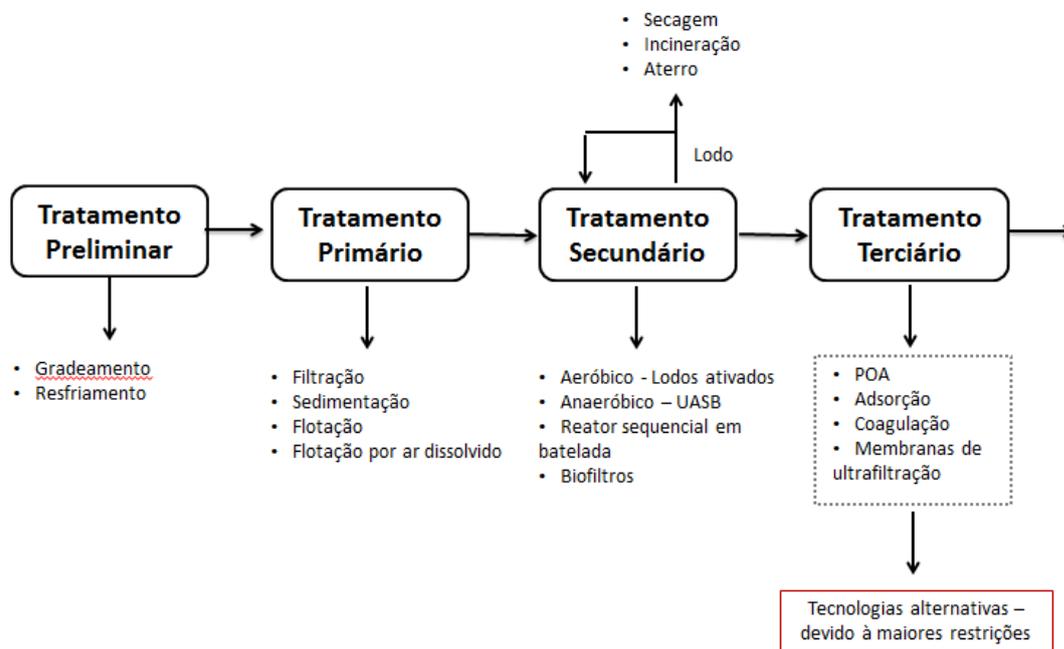


Figura 7. Processos empregados no tratamento de efluentes de indústrias de celulose. Fonte: Adaptado de DOBLE e KUMAR, 2005.

Conforme ilustrado pela Figura 7, o efluente de celulose é tratado em quatro etapas, sendo uma de tratamento preliminar, seguida de clarificação primária e tratamento biológico. O tratamento terciário ou de polimento é raramente aplicado, porém devido a legislações mais restritivas tende a ser mais implementado no futuro (THOMPSON et.al, 2001).

3.3.1 Tratamento Preliminar

Em primeiro lugar, o tratamento preliminar visa à remoção de sólidos grosseiros, através de sistemas de gradeamento. Embora na indústria de celulose

não haja a geração de sólidos grosseiros com diâmetros superiores a cinco centímetros, a eventual presença destes pode ser prejudicial aos equipamentos utilizados durante os tratamentos seguintes e ao sistema de transporte dos efluentes (THOMPSON et. al, 2001; MIELI, 2007).

O resfriamento do efluente é requerido de acordo com o tratamento secundário utilizado. Como as indústrias utilizam o tratamento biológico há uma temperatura ideal necessária para que a atividade microbológica seja garantida. No caso de indústrias que utilizam lagoas aeradas com grande tempo de retenção hidráulica (aeração prolongada) o resfriamento do efluente não é necessário. Já nos casos de necessidade de resfriamento, o mesmo é realizado em torres de resfriamento (THOMPSON et. al, 2001; MIELI, 2007).

A remoção de areia geralmente não é necessária. Conforme citado no item 2.1.1, o efluente que contém areia - gerado na lavagem das toras de madeira - é muito comumente tratado no próprio pátio de madeira por desarenadores ou caixas de areia e reutilizado na lavagem de novas toras. (POKHRE E VIRARAGHAVAN, 2004, MIELI, 2007).

3.3.2 Tratamento Primário

Após a remoção de sólidos grosseiros e o ajuste da temperatura o efluente segue para a etapa de tratamento primário, também chamado de clarificação primária, que visa à remoção dos sólidos em suspensão - na indústria de celulose são compostos basicamente de fibras de celulose. A presença destes no efluente é responsável por problemas estéticos, adsorção de poluentes e formação de lodo no fundo dos corpos d'água. Além disso, o tratamento primário é capaz de uma pequena redução na carga poluente, permitindo um tratamento biológico mais eficiente com menor geração de lamas. Baixas emissões de sólidos suspensos reduzem o lançamento de substâncias orgânicas e nutrientes aos corpos hídricos. Grosseiramente, a emissão de 1mg TSS/L corresponde a de 0,8 - 1,0 mg DQO/L (THOMPSON et. al, 2001; LINDHOLM-LEHTO et. al, 2015; SUHR et. al, 2015).

A remoção de sólidos nesta etapa do tratamento do efluente é realizada mecanicamente. Sedimentação (ou decantação por gravidade) é o

processo mais aplicado nesta etapa, uma vez que promove uma alta remoção dos sólidos em suspensão (>80%). Flotação e flotação por ar dissolvido também se apresentam como uma alternativa na remoção de TSS, embora não sejam os mais utilizados, uma vez que apresentam um maior gasto energético (THOMPSON et. al, 2001; LINDHOLM-LEHTO et. al, 2015; SUHR et. al, 2015).

Para melhorar a clarificação e a separação de certos sólidos e coloides, coagulantes e floculantes podem ser adicionados (SUHR et. al, 2015).

O lodo obtido no tratamento primário normalmente é comercializado para aproveitamento das fibras por produtores de papel de menor escala.

3.3.3 Tratamento Secundário

Após a remoção da matéria sólida de fibras em suspensão, o efluente é encaminhado para a etapa de tratamento secundário, que possui como principal objetivo a remoção da matéria orgânica biodegradável (DBO) e redução de emissão de AOX, fósforo e nitrogênio. Métodos de tratamento biológico envolvem a utilização de micro-organismos, incluindo fungos, bactérias e algas, e também de enzimas. Os poluentes servem então como fonte de alimento para estes micro-organismos aquáticos, que são capazes de sobreviver em baixos valores de oxigênio dissolvido, ao contrário de outros seres presentes na biota aquática (GRADY et. al, 2011; KAMALI E KHODAPARAST, 2015).

Quando comparados com os tratamentos físico-químicos, os tratamentos biológicos são considerados com bom custo-benefício e ambientalmente amigáveis. Os processos de tratamento biológicos podem ser aeróbios ou anaeróbios, sendo o de lodo ativado, lagoas anaeróbias, lagoas de estabilização ou suas modificações os mais utilizados pela indústria de papel e celulose (KAMALI E KHODAPARAST, 2015; GRADY ET. AL, 2011).

3.3.3.1 Tratamento Biológico Anaeróbio

A digestão anaeróbia se trata de um processo no qual a matéria orgânica é convertida em dióxido de carbono e metano (Equação 4).



Na ausência de oxigênio, um grupo de comunidades de bactérias é capaz promover uma fermentação estável, assim, através de uma série de reações a matéria orgânica é biodegradada (Figura 8). A quantidade de metano produzida varia de acordo com a quantidade de matéria orgânica presente e a temperatura de operação do digestor e pode ser energeticamente aproveitada pelo processo industrial (DOBLE e KUMAR, 2005).

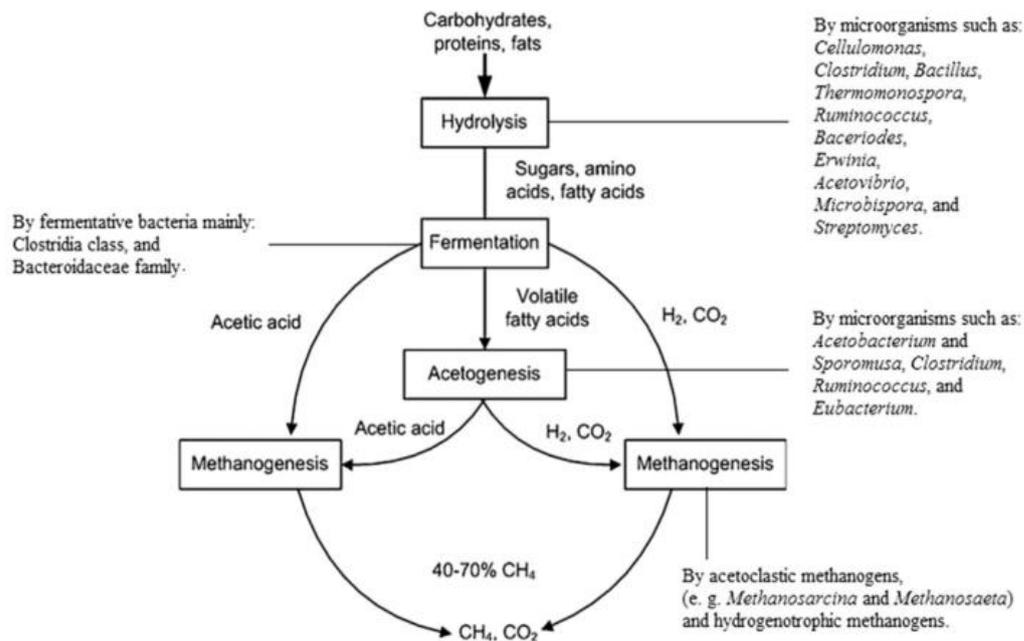


Figura 8. Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.
Fonte: KAMALI et. al, 2015.

Como pode ser visto pela Figura 8, o processo de digestão anaeróbio é dividido em quatro fases: Hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.

Na primeira etapa, a hidrólise, ocorre a transformação de substâncias orgânicas complexas e de alta massa molecular em substâncias de menor massa, pela ação de enzimas hidrolíticas excretadas por diferentes espécies microbianas. As substâncias geradas nessa etapa são então fermentadas, gerando ácidos carboxílicos de cadeia curta (ácido fórmico, acético, propiônico, entre outros), na etapa conhecida como acidogênese. Nas condições da reação, esses ácidos se apresentam na forma dissociada (formiato, acetato, propionato e etc.). Após a formação dos ácidos, um grupo de bactérias chamadas acetogênicas conduzem a etapa seguinte. Na acetogênese, os ácidos de cadeias mais longas são transformados em ácidos de apenas um ou dois átomos de carbono - formiato e

acetato -, com produção de hidrogênio. Na última e mais importante etapa do processo o carbono inicialmente presente na matéria orgânica passa a ser constituindo do gás carbônico ou do metano, ocorrendo, efetivamente, a mineralização da matéria orgânica. A obtenção do metano se faz a partir da descarboxilação do acetato e/ou da redução do CO_2 com H_2 (DEZOTTI, 2008 e SANT'ANNA 2013).

Processos anaeróbios são mais indicados para efluentes concentrados - com maiores fluxos de matéria orgânica, que não podem ser degradados no processo aeróbio - e moderados (cerca de 1000mg/L de DQO), além de efluentes diluídos, uma vez que não necessitam de oxigênio. Quando comparado com o tratamento aeróbio, o anaeróbio é mais simples e de baixo custo, principalmente por consumir menos energia. Em geral os processos são conduzidos em temperaturas entre 35 - 37°C, embora possam ocorrer em temperaturas superiores a 45°C, apresentando uma maior taxa reacional. O processo anaeróbio também necessita de menor espaço e possui menor geração de excesso de biomassa, uma vez que os micro-organismos sobrevivem por longos períodos de tempo. As lagoas anaeróbias são sistemas abertos e desprovidos de agitação mecânica. Apresentam profundidade entre 4 e 5m, impedindo que o oxigênio absorvido da superfície alcance as regiões mais profundas. A Figura 9 representa uma lagoa anaeróbia (GRADY et. al, 2011; LINDHOLM-LEHTO et. al, 2015).

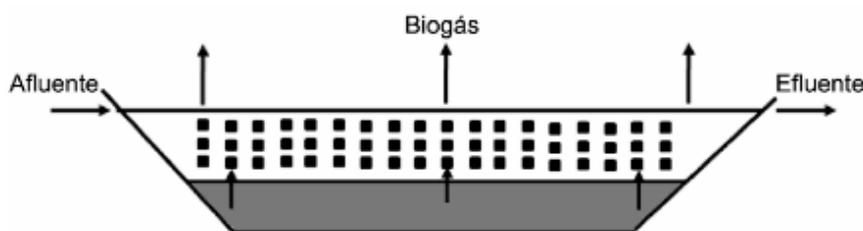


Figura 9. Representação esquemática de lagoa anaeróbia. Fonte: DEZZOTI, 2008

Existem diferentes tipos de reatores anaeróbios, que possuem como propósito comum garantir uma alta concentração de biomassa no seu interior. A alta concentração de biomassa é garantida tanto pela recirculação da biomassa após sua remoção em um separador externo quanto suportando a biomassa em um material no interior do reator (reator de leito fixo) ou ainda pela auto imobilização

produzindo uma biomassa granular (UASB) (Figura 10) (DOBLE e KUMAR, 2005; SUHR et. al, 2015).

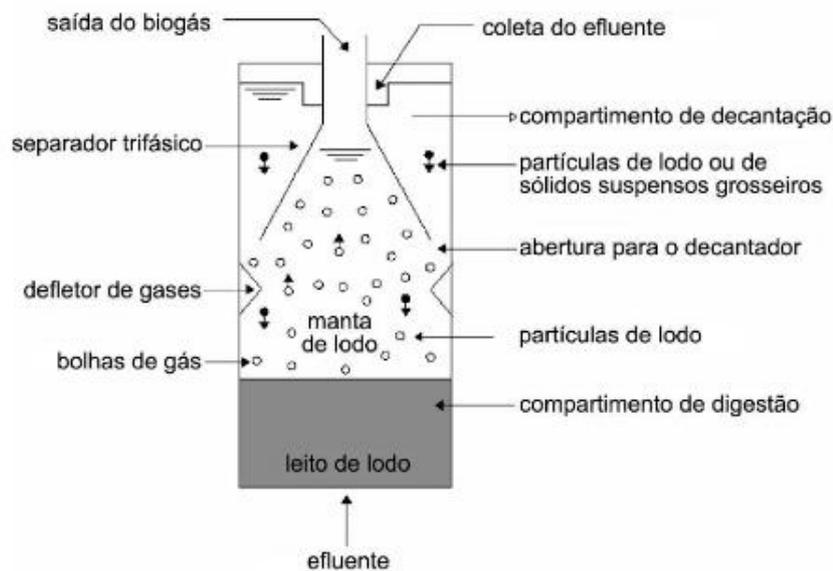
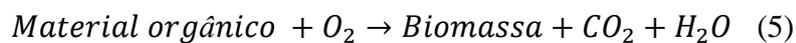


Figura 10. Desenho esquemático de reator UASB. Fonte: DEZOTTI, 2008

3.3.3.2 Tratamento Biológico Aeróbio

O tratamento aeróbio é altamente adequado para o tratamento de efluentes que contenham entre 50 - 4000mg/L de DQO, já que há técnicas de tratamento economicamente mais viáveis para valores de DQO fora dessa faixa. Durante o tratamento biológico aeróbio, a matéria orgânica é biologicamente degradada na presença de oxigênio, sendo transformada em biomassa, dióxido de carbono e água (Figura 11. Equação 5).



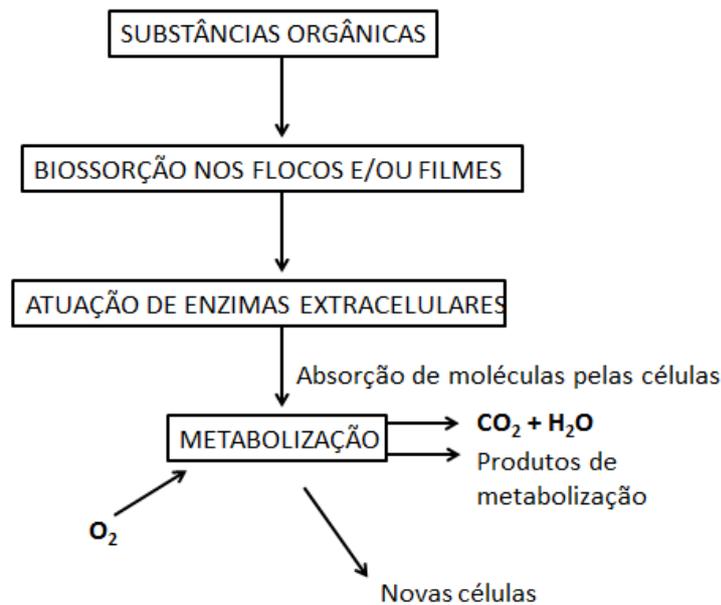


Figura 11. Processo simplificado de degradação aeróbia de substâncias orgânicas. Fonte: DEZOTTI, 2008

Após o tratamento, a biomassa e a água são separadas em sedimentadores. Existem na indústria diferentes processos, sendo estes classificados em duas categorias: sistemas de lodo - Lodos ativados em um ou dois estágios -; e sistemas de biofilme - reatores de leito móvel com biofilme (MBBR) ou biorreatores de membrana (MBR). Os sistemas de lodo ativado são os mais utilizados na indústria de papel e celulose (SUHR et. al, 2015; GRADY et. al, 2011).

Sistema de Lodo Ativado

O sistema de lodos ativados é constituído de duas etapas principais: a bacia de aeração e o sedimentador secundário. Na primeira etapa, o efluente é tratado por uma cultura microbiológica na forma de flocos (lodo ativado) que se encontra em alta concentração e suspensa, devido à energia fornecida pelo equipamento de aeração. O sistema de aeração utilizado no processo pode se dar de diferentes tipos, como aeradores de turbina submersos, aeradores de superfície, entre outros (SUHR et. al, 2015; GRADY et. al, 2011).

Após a etapa de aeração o efluente segue para o sedimentador secundário, onde o lodo é separado do efluente tratado. A maior parte do lodo removido retorna à bacia de aeração, o que é necessário para manter a alta

concentração de micro-organismos, fazendo com que o tempo de retenção hidráulico possa ser significativamente reduzido em comparação a outros tipos de processos biológicos. Uma pequena parte, correspondente ao crescimento líquido, é removida do sistema como excesso (SUHR et. al, 2015; GRADY et. al, 2011). A Figura 12 apresenta um esquema do processo de lodos ativados.

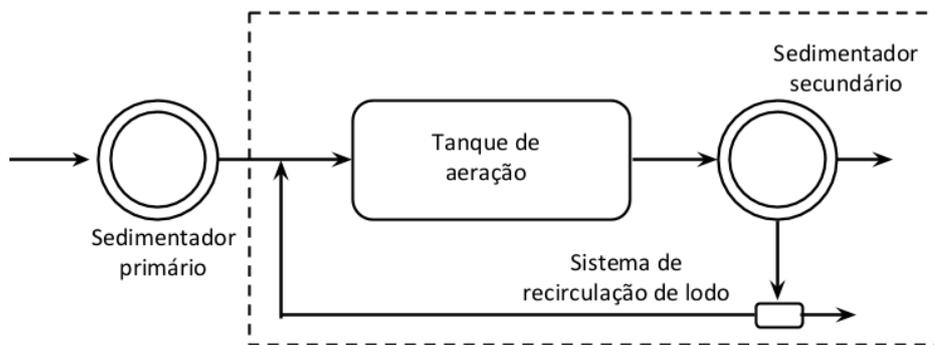


Figura 12. Esquema do processo de lodos ativados convencional. Fonte: DEZOTTI et. al, 2011.

Embora o processo de lodos ativados apresente um maior custo operacional e uma maior geração de lodo, este é um processo bastante utilizado pela indústria, uma vez que o efluente obtido apresenta uma excelente qualidade e são requeridos pequenos volumes, quando comparados com outras formas de tratamento biológico (FONSECA et. al., 2003).

Lagoas aeradas

O termo lagoa se refere a biorreatores de crescimento microbiológico em suspensão que não incluem o reciclo de biomassa após a separação sólido-líquido. Seu nome é devido à sua construção e aparência. A lagoa aerada possui uma grande área e volume, opera com tempos de residência de 3 a 20 dias e a concentração de sólidos alcança valores relativamente baixos (100 a 300 mg/L - em comparação com o tratamento por lodos ativados em que os tempos de residência ficam na faixa entre 6 e 8 horas e a concentração de sólidos de 1,5 a 4,0 g/L). Assim como no sistema de lodos ativados, a aeração feita mecanicamente também proporcionando a agitação necessária para que a cultura microbiológica esteja em suspensão (FONSECA et. al., 2003; GRADY et. al, 2011; SUHR et. al, 2015).

As lagoas aeradas podem ser construídas com ou sem uma zona de sedimentação. No caso de haver essa zona, a extremidade da lagoa é deixada sem agitação, permitindo que os sólidos sedimentem, formando um lodo, separando os sólidos do efluente tratado a ser descartado. Já no segundo caso a sedimentação é feita em um tanque separado. Esse lodo sedimentado é muito raramente removido (de 1 a 10 anos), já que, por ter uma baixa concentração de biomassa no sistema, o volume sedimentado é bastante reduzido (FONSECA et. al., 2003; GRADY et. al, 2011; SUHR et. al, 2015).

O sistema de lodo ativado é geralmente preferido em relação às lagoas aeradas, isso ocorre devido à grande área necessária para a instalação e operação desse tipo de tratamento. Além disso, sua eficiência na remoção dos contaminantes presentes no efluente é mais baixa (GRADY et. al, 2011; SUHR et. al, 2015).

Há também as chamadas lagoas facultativas, onde há a presença de digestão aeróbia e anaeróbia simultaneamente. Nestas, o nível de agitação é menor do que no regime de agitação completa. Dessa forma, os sólidos não são agitados de maneira homogênea, causando um acúmulo no fundo da lagoa. Essa massa de micro-organismos no fundo da lagoa se encontra, muito provavelmente, em regime de escassez de oxigênio, fazendo com que haja uma região de digestão anaeróbia. Esses sólidos são removidos do fundo da lagoa com a frequência de 1 a 6 anos e o tempo de residência dessas lagoas é de cerca de 6 dias (DEZOTTI, 2008). A Figura 13 apresenta um esquema de lagoa facultativa.

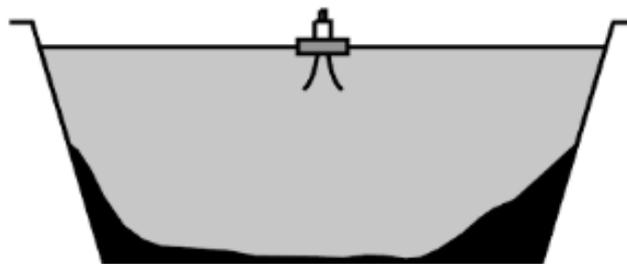


Figura 13. Esquema de lagoa facultativa. Fonte: DEZOTTI, 2008

3.3.4 Tratamento Terciário

Embora o tratamento biológico seja uma alternativa eficaz para a remoção da matéria orgânica biodegradável, apenas este tratamento não é capaz de proporcionar resultados satisfatórios no que diz respeito à remoção da maior parte dos compostos orgânicos (predominantemente refratários) presentes no efluente, como as resinas oriundas da madeira, catecóis, guaicol, lignina - devido ao seu tamanho e complexidade -, clorofenóis e outros compostos orgânicos clorados que conferem cor e DQO.

Dentre as tecnologias biológicas disponíveis, apenas o tratamento anaeróbio é indicado para a remoção de cloro de compostos orgânicos - conforme observado por Welander, 1988, AOX pode ser removido por cultura acidogênica -, sendo esta uma das menos utilizadas quando comparada às opções aeróbias. Ainda assim, os sistemas anaeróbios são instáveis quando expostos às quantidades de AOX emitidas no efluente de celulose - efluente inibe a atividade de bactérias metanogênicas. Além disso, os tratamentos anaeróbios são incapazes de remover as resinas e ácidos graxos que conferem toxicidade, presentes no efluente (THOMPSON et. al, 2001; SAVANT et. al, 2006; CATALKAYA e KARGI, 2007; ESKELINEN et. al., 2010; OLLER et. al, 2011; KAMALI e KHODAPARAST, 2015; LINDHOLM-LEHTO et. al, 2015; BALCIOĞLU et. al, 2017).

Desta forma, um tratamento adicional pode se fazer necessário. O tratamento terciário se apresenta então com o principal objetivo de reduzir a parcela não biodegradável da DQO, toxicidade e cor. Os processos de oxidação avançados aparecem então como uma boa alternativa para o tratamento dos poluentes resistentes ao tratamento biológico, uma vez que são amplamente conhecidos por sua eficiência no tratamento de efluentes recalcitrantes, tanto para sua destruição como para sua transformação em produtos biodegradáveis (POKHRE E VIRARAGHAVAN, 2004; CATALKAYA e KARGI, 2007; COMNINELLIS et. al, 2008; STASINAKIS, 2008; OLLER et. al, 2011; LINDHOLM-LEHTO et. al, 2015; SUHR et. al, 2015).

3.3.4.1 *Processos de oxidação avançada*

Os processos de oxidação avançada podem ser amplamente definidos como métodos de oxidação em fase aquosa baseados no intermédio de espécies altamente reativas, tais como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que conduzem à destruição do poluente alvo. Ou seja, o objetivo final do processo de oxidação de poluentes em água é mineralizá-los - converter seus constituintes em moléculas simples, relativamente inofensivos ao meio ambiente e inorgânicas (dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos) (PARSONS, 2004; COMNINELLIS et. al, 2008).

Os processos oxidativos avançados, embora usem diferentes sistemas reacionais, buscam um objetivo comum: a produção de radicais livres hidroxila. Um radical livre não é uma espécie iônica, mas sim uma espécie formada por uma ruptura na ligação entre dois elétrons (Equação 6) (PARSONS, 2004).

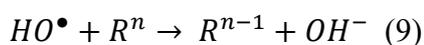
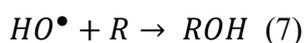


Os radicais hidroxila não possuem carga. Trata-se de um dos mais reativos radicais livres e dos mais fortes oxidantes. Sendo muito instável, e por isso com tempo de vida muito curto, é capaz de promover a oxidação dos poluentes com significativa rapidez ($10^6 - 10^9$ M/s). É ainda pouco seletivo, uma característica bastante atrativa quando se fala em tratamento de efluentes (HUANG et. al, 1993; ANDREOZZI, 2000; PARSONS, 2004). O potencial de oxidação de um oxidante está relacionado com seu potencial de oxirredução, E_h^0 . Um oxidante com um alto E_h^0 é considerado um forte agente oxidante. A Tabela 6 apresenta os potenciais de redução de diferentes espécies.

Tabela 6. Potencial em estado padrão de oxidação de diferentes espécies. Fonte: PARSONS, 2004

<i>Espécies</i>	<i>E_h^o Potencial Padrão de Redução (V)</i>
Flúor	3.03
Radical Hidroxila	2.80
Oxigênio singlete	2.42
Ozônio	2.07
Peróxido de hidrogênio	1.78
Radical hidroperoxila	1.70
Permanganato	1.68
Ácido hipobromoso	1.59
Dióxido de cloro	1.57
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36

Uma vez que os radicais são formados, uma série de simples reações acontecem, podendo atuar sob diversos mecanismos diferentes, com adição nucleofílica (equação 7), abstração de hidrogênio (equação 8) e transferência de elétrons (equação 9). A reação do radical em compostos orgânicos pode ser representada pela equação abaixo (7) (PARSONS, 2004; BRITO e SILVA, 2012).



A taxa de oxidação depende de diversos fatores, como concentração de radicais, concentração de poluente-alvo, pH, temperatura, entre outros. É importante frisar que há a possibilidade de haver sequestrantes de radicais, como por exemplo, íons bicarbonato, o que pode reduzir a concentração de radicais e prejudicar o processo oxidativo (PARSONS, 2004).

Conforme citado acima, existem diferentes processos capazes de gerar os radicais hidroxila, como por exemplo, reações envolvendo ozônio (O₃), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), radiação ultravioleta (UV), dióxido de titânio

(TiO₂), entre outros. Os principais sistemas de POA estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Principais sistemas POA. Fonte: Adaptado de TEIXEIRA e JARDIM, 2004.

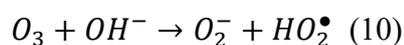
	<i>Com Irradiação</i>	<i>Sem Irradiação</i>
<i>Sistemas Homogêneos</i>	O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH ⁻
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (FENTON)
<i>Sistemas Heterogêneos</i>	TiO ₂ /O ₂ /UV	ELETRO-FENTON
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	

Serão detalhados abaixo os processos mais aplicados na indústria atualmente, sendo eles: Processo Fenton, UV/H₂O₂ e O₃/H₂O₂.

Sistema O₃/H₂O₂

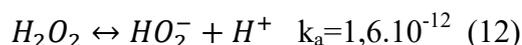
O ozônio é um gás incolor e poderoso agente oxidante ($E_h^0 = 2,07V$). É a forma triatômica do oxigênio e, em fase aquosa, se decompõe rapidamente em oxigênio e espécies radicalares. É capaz de reagir com uma gama de poluentes orgânicos e, por isso, tem sido amplamente estudado para o tratamento de efluentes (GOGATE e PANDIT, 2004; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Existem duas maneiras de o ozônio oxidar moléculas orgânicas. A primeira delas é a direta, onde o ozônio reage diretamente com as moléculas (via adição eletrofílica) e a segunda é de maneira indireta, através de reações com o radical hidroxila formado por sua decomposição, conforme as equações 10 e 11 (FREIRE et. al, 2000).

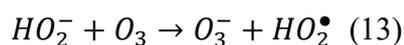


Existem outros mecanismos para a geração de radicais hidroxila pelo ozônio, sendo uma delas a sua interação com o peróxido de hidrogênio (O₃/H₂O₂). O peróxido de hidrogênio pode iniciar a decomposição do ozônio para formar radical hidroxila pela transferência de um elétron, gerando um íon hidroperoxila

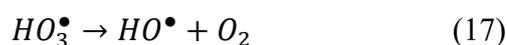
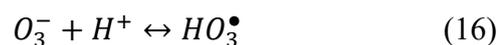
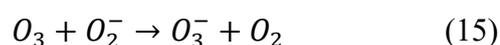
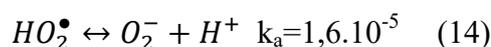
(equação 12). (HUANG et. al, 1993; FREIRE et. al, 2000; BELTRAN, 2003; LOURES et. al, 2013).



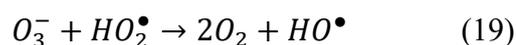
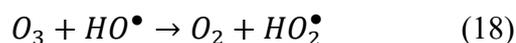
O íon hidroperoxila reage então com o ozônio presente, formando o íon ozonide e um radical hidroperoxila (equação 13).



Estes produtos podem então formar radicais hidroxila a partir do mecanismo abaixo (equações 14 – 17) (HUANG et. al, 1993; LOURES et. al, 2013).



Uma vez que os radicais são formados, radicais são gerados de maneira auto catalítica (equações 18 e 19).



A reação global do processo está representada na equação 20.



Como pode ser observado pelo mecanismo apresentado anteriormente, os radicais hidroxila são gerados pelo consumo de peróxido de hidrogênio e ozônio. Trata-se de um processo de alto custo, capaz de oxidar pequenas quantidades de poluentes orgânicos em curto intervalo de tempo. A razão molar ideal entre peróxido e ozônio é de 2:1. O processo é favorecido pelo aumento do pH, sendo o pH ideal entre 7 e 8 (HUANG et. al, 1993; LOURES et. al, 2013).

Vários trabalhos publicados apresentam a eficiência do uso do peróxido de hidrogênio combinado com o ozônio no tratamento de efluentes de

indústrias de celulose. A Tabela 8 apresenta trabalhos publicados acerca do assunto.

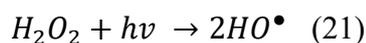
Tabela 8. Trabalhos publicados sobre tratamento de efluente de celulose por peróxido de hidrogênio combinado com ozônio

<i>Referência</i>	<i>Condições experimentais</i>	<i>Resultados</i>
Sevimli, 2005	Tratamento de efluente de indústria de celulose e papelão previamente tratado biologicamente. Escala de bancada e experimentos conduzidos em batelada. Ozônio gerado a partir do ar por um gerador em escala de laboratório. Taxa de fluxo de gás de 1,42L/min. Os estudos de oxidação utilizaram 50 e 100mg/L de H ₂ O ₂ . Foram analisadas DQO, cor e UV ₂₅₄ (representa o grau de aromaticidade e compostos insaturados presentes).	Observou-se uma redução de 61 e 64% de remoção de DQO utilizando 50 e 100mg/L de H ₂ O ₂ , consumindo 210 e 330 mg/L de ozônio, respectivamente, em 50 minutos de oxidação. A remoção de cor foi de 87 e 93% para 50 e 100mg/L de H ₂ O ₂ nos primeiros 15 minutos, com uma remoção total de 96 e 97% após 45 minutos de tratamento. A diminuição de absorbância no UV a 254 nm durante 45 minutos de oxidação foi 83 e 84%, respectivamente para 50 e 100mg/L de peróxido de hidrogênio. A remoção de DQO inferior em comparação com as demais remoções pode ser explicada pela oxidação incompleta dos materiais orgânicos.
Catalkaya & Kargi, 2007	Escala de bancada. Efluente de indústria de celulose tratado biologicamente. Experimentos conduzidos em bateladas. Foram analisados TOC e cor. Ozônio gerado a partir do ar por um gerador em escala de laboratório. O peróxido de hidrogênio foi adicionado ao reator, dando início ao tratamento.	As melhores condições experimentadas foram de pH 11, 5mM de peróxido de hidrogênio e 4,7g/h de ozônio. Nessas condições houve uma redução de 81,2% de cor, 30,9% de TOC e 95% de AOX em 30 minutos de tratamento.

- Freire et. al, 2001
- Tratamento de efluente de extração alcalina de etapa de branqueamento de polpa celulósica. Ozônio gerado a partir de oxigênio puro. Experimentos conduzidos em temperatura ambiente e em pH 11. Concentração de ozônio de 14mg/L e de peróxido de hidrogênio de 0,1 mol/L. Os tratamentos duraram 90 minutos. Foram observados TOC, fenóis totais, cor e toxicidade.
- Observou-se uma remoção de fenol de 65%. O processo não apresentou remoção de TOC em valores significativos. A remoção de cor observada se encontrou abaixo de 30%. O processo não se mostrou muito eficiente nas condições adotadas pelos autores.
- Mounteer, et. al, 2007
- Tratamento de filtrado alcalino de branqueamento de polpa de celulose. Indústria utiliza processo ECF. Ozônio foi produzido a partir de oxigênio puro por um gerador em escala de laboratório. Observou-se a remoção de DQO e aumento de biodegradabilidade. Testou-se diferentes concentrações de ozônio e peróxido de hidrogênio (2, 5, 10, 20mM O₃/0.7, 2, 5, 10 mM H₂O₂).
- O aumento da dose O₃ apresentou um efeito maior do que o aumento de peróxido de hidrogênio na melhoria da biodegradabilidade e na remoção de lignina e cor do que o aumento da dose H₂O₂. Uma dose combinada de oxidante e 5 mM de ozônio e 2 mM de peróxido de hidrogênio resultou em uma remoção de lignina de 75% e de cor de 40%. O processo promoveu um aumento de 68% na biodegradabilidade do efluente (biodegradabilidade inicial de 0,3).

Sistema UV/H₂O₂

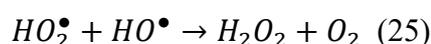
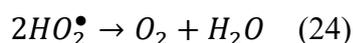
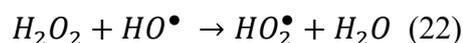
A fotólise do peróxido de hidrogênio pela radiação ultravioleta com comprimento de onda entre 200 - 300nm envolve a cisão da ligação O-O, gerando dois radicais hidroxila por molécula de H₂O₂. A equação abaixo apresenta a formação do radical hidroxila (equação 21) (ANDREOZZI, 1999; FREIRE et. al, 2000; GOGATE e PANDIT, 2004; LOURES et. al, 2013).



O peróxido de hidrogênio em excesso é capaz de capturar os radicais hidroxila. Por esse motivo a dosagem de peróxido de hidrogênio deve ser controlada, já que altas concentrações podem gerar gastos desnecessários com reagentes. Assim, alguns autores sugerem que a adição de H₂O₂ seja em pequenas dosagens, ao longo do experimento. A dosagem ideal de peróxido de oxigênio é

dependente da concentração de poluentes presente no efluente (POYATOS et. al, 2010; LOURES et. al, 2013).

Durante o processo há também a geração do radical hidroperoxila, que também é um consumidor de radicais hidroxila (equações 20-25) (STASINAKIS, 2008; POYATOS et. al, 2010; LOURES et. al, 2013).



A taxa de fotólise é dependente do pH, sendo favorecida por condições mais alcalinas. O processo apresenta ainda estabilidade térmica e é de simples operação, porém apresenta um alto custo. Admite-se que o sistema UV/H₂O₂ apresenta um ótimo desempenho no tratamento de efluentes com espécies recalcitrantes (ANDREOZZI, 1999; LOPES TIBURTIOS et. al, 2004; FIOREZA et. al, 2014).

A Tabela 9 abaixo apresenta um resumo de trabalhos publicados sobre tratamento de efluente de celulose através do processo UV/H₂O₂.

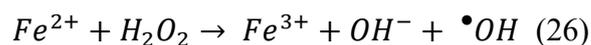
Tabela 9. Trabalhos publicados sobre tratamento de efluente de celulose por peróxido de hidrogênio combinado com UV.

<i>Referência</i>	<i>Condições experimentais</i>	<i>Resultados</i>
Prat et. al, 1988	Tratamento de efluente do estágio de cloração e extração alcalina de branqueamento de polpa de celulose (proporção 2:1). Experimentos realizados em batelada e escala de bancada. Foram testados diferentes valores de pH. Concentração de peróxido de hidrogênio de 0,19 mol. Avaliou-se a remoção de cor.	Observou-se uma oxidação mais rápida dos compostos orgânicos facilmente degradáveis que conferem cor ao efluente em pHs mais elevados. Nos casos mais favoráveis, apenas 40% da cor inicial é facilmente degradável, ou seja, não se observou uma alta eficiência para este tratamento.

- Catalkaya & Kargi, 2007
- Escala de bancada. Efluente de indústria de celulose tratado biologicamente. Experimentos conduzidos em bateladas. Foram analisados TOC e cor. Fonte de UV: Lâmpada de vapor de mercúrio.
- A condição ótima encontrada durante o experimento foi de 50mM de peróxido de hidrogênio e pH 11. Alcançou-se assim uma remoção de 41% de cor e 11% de TOC em 30 minutos de reação.
- Mounteer, et. al, 2007
- Tratamento de filtrado alcalino de branqueamento de polpa de celulose. Indústria utiliza processo ECF. Experimentos em escala de bancada e batelada. UV emitido por lâmpada de lata pressão (125w). pH de operação de 10,7. Testou-se diferentes dosagens de peróxido de hidrogênio (2, 4 a 8 mM). Observou-se a remoção de DQO e aumento de biodegradabilidade. O peróxido de hidrogênio foi adicionado ao reator antes de iniciar a irradiação UV.
- A cor do efluente aumentou em até 28% durante o tratamento em doses baixas de peróxido (2 e 4 mM), mas diminuiu mais de 25% usando a dose mais elevada de peróxido (8 mM). Houve redução na biodegradabilidade do efluente, que pode ser explicada por um aumento na DQO e redução (ou aumento em porcentagem menor) de DBO. Não houve redução significativa de DQO, cor e lignina.
- Jamil et. al, 2011
- Escala de bancada. Efluente bruto de indústria de celulose. Experimentos conduzidos em batelada. UV emitido de lâmpada de mercúrio de pressão média. O peróxido de hidrogênio foi inserido no reator, sendo a reação iniciada ao ligar a lâmpada de UV. Foram analisadas diferentes concentrações de H₂O₂.
- Observou-se uma melhor remoção de DQO com concentrações de H₂O₂ de 5g/L, alcançando remoção de 55,6% de DQO em 75 minutos de tratamento. O processo reduziu a quantidade de sólidos suspensos de 5950 para 600 mg/L. O processo promoveu um pequeno aumento da biodegradabilidade de 0,21 para 0,25.

Processo Fenton

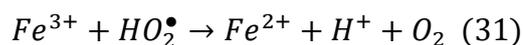
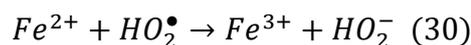
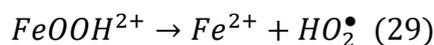
O processo Fenton e seus semelhantes envolvem uma série de reações que contém peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e íons de ferro, para formar espécies ativas de oxigênio capazes de oxidar compostos orgânicos e inorgânicos. O processo foi descoberto por Fenton em 1894. Apenas 40 anos depois foi proposto que o radical hidroxila era a espécie oxidante nesse sistema e que, portanto, o mesmo era classificado como um processo oxidativo avançado. A reação principal que representa o processo Fenton está representada abaixo (equação 26) (PUPO NOGUEIRA et. al, 2007; LOURES et. al, 2013; BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; PAWAR e GAWANDES, 2015).



A equação de Fenton representa a oxidação de íons ferrosos a íons férricos, em meio ácido (pH tipicamente na faixa de 3 a 4), decompondo o peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila. No caso da falta de substrato oxidável, ou na presença de altas concentrações de Fe^{2+} os radicais hidroxila formados podem oxidar outros íons ferrosos em íons férricos (equação 27) (LOURES et. al, 2013; BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; PAWAR e GAWANDES, 2015).

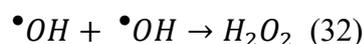


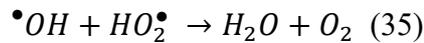
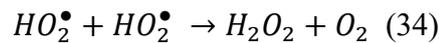
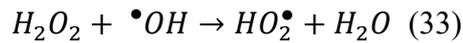
Ainda durante o transcorrer da reação, os íons férricos formados conseguem decompor cataliticamente o peróxido de hidrogênio ainda presente, formando novamente os íons ferrosos e os radicais hidroperoxila. Estes radicais também são capazes de oxidar matéria orgânica, porém com menor eficiência do que os radicais hidroxila, por não terem um tão elevado potencial de oxidação ($E_h^0 = 1.7 \text{ V}$) (LOURES et. al, 2013; PAWAR e GAWANDES, 2015).



Conforme observado pelas equações 28-31, os íons ferrosos agem como catalisador, porém, a redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} possui uma cinética muito mais lenta do que a oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} , por isso, durante a reação os íons férricos se encontram presentes em maior quantidade na solução (ANDREOZZI, 2000; LOURES et. al, 2013).

O peróxido de hidrogênio também pode agir como sequestrante de radicais hidroxila, formando também radicais hidroperoxila, conforme mostrado nas equações (32 - 35) (PAWAR e GAWANDES, 2015).





A reação de Fenton se mostra um poderoso sistema oxidante. Não obstante há algumas espécies orgânicas (tetracloroetano, tricloroetano, n-parafinas, ácido maleico, oxálico, acético, entre outros) que apresentam resistência. A reação pode ser conduzida a temperatura ambiente e pressão atmosférica, além disso, utiliza reagentes de fácil acesso e armazenagem, seguros e que não causam danos ambientais. Entretanto, deve-se atentar para as condições ótimas requeridas pelo processo (concentrações de reagentes e pH), uma vez que excessos podem reduzir a produção de radicais hidroxila e assim a eficiência da reação Fenton (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

A Tabela 10 apresenta um resumo de trabalhos publicados sobre o tratamento de efluente de celulose com o processo Fenton.

Tabela 10. Trabalhos publicados sobre tratamento de efluente de celulose por processos Fenton

<i>Referência</i>	<i>Condições experimentais</i>	<i>Principais Resultados</i>
Jamil et. Al, 2011	Escala de bancada. Efluente bruto de indústria de celulose. Experimentos conduzidos em bateladas. O Ferro foi adicionado de uma única vez no início do experimento. Foram analisados as remoções de DOQ e sólidos suspensos totais.	Melhores resultados obtidos com 0,5g/L de ferro e 2g/L de peróxido de hidrogênio. O processo foi capaz de remover 62,9% da DQO inicial em 75 minutos de reação. Já para remoção de TSS houve uma redução de 5950 mg/L para 250 mg/L pelo processo Fenton com 0,5g/L de Ferro e 2,0g/L de H ₂ O ₂ por 45 minutos.

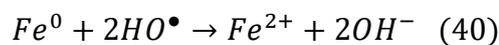
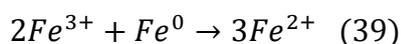
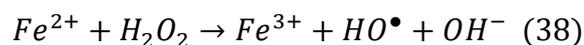
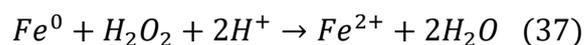
- Catalkaya e Kargi, 2007
- Escala de bancada. Efluente de indústria de celulose tratado biologicamente. Experimentos conduzidos em bateladas. O Ferro e o peróxido de hidrogênio foram adicionados ao efluente em diferentes dosagens e com diferentes pHs, dando início à reação. Foram analisados TOC e cor.
- Melhores resultados foram obtidos com as amostras em pH 5. As concentrações iniciais de ferro de 2,5mM e de peróxido de hidrogênio de 50mM (razão molar H₂O₂/Fe de 20) se mostraram as mais eficientes, com 84,7% de remoção de cor e 87,5% de remoção de TOC em 30 minutos de oxidação.
- Sevimli, 2005
- Tratamento de efluente de indústria de celulose e papelão previamente tratado biologicamente. Escala de bancada e experimentos conduzidos em batelada. Reagentes de reação Fenton foram adicionados, dando início ao tratamento. Foram analisadas DQO, cor e UV₂₅₄ (representa o grau de aromaticidade e compostos insaturados presentes). Experimentos conduzidos em temperatura ambiente.
- Maior eficiência em remoção de cor e DQO se deu em pH 4. A melhor dosagem de peróxido de hidrogênio e Ferro encontrada foi de 100mg/L. Remoções de DQO de 60%, de cor de 90% e de UV₂₅₄ de 85% foram obtidos em um minuto. Remoções de DQO, cor e UV₂₅₄ de 83, 95 e 89% respectivamente, foram alcançadas em 45 minutos de reação nessas condições.
- Lucas et. Al, 2012
- Tratamento de efluente final de estação de tratamento de indústria de celulose que utiliza processo TCF. Experimentos conduzidos em escala de laboratório. Foram testados três diferentes dosagens de Ferro a pH 2,8 e concentração de excesso de peróxido de hidrogênio mantida em 200-300mg/L. Foi observada a remoção de DQO.
- Foram alcançadas remoções de 4%, 18% e 36% com dosagens de Ferro de 1,3, 20 e 50mg/L, respectivamente, em tempos de reação de aproximadamente 250 min.
- Araujo et. Al, 2009
- Tratamento de efluente de indústria de celulose coletado após a etapa de tratamento primário da estação de tratamento de efluentes da fábrica. Experimentos para observar a influência dos fatores razão [DQO]: [H₂O₂] m/m, razão [H₂O₂]: [Fe²⁺] m/m, pH e tempo. Experimentos conduzidos em batelada e temperatura ambiente.
- A melhor remoção de DQO ocorreu nas seguintes condições: razão [DQO]:[H₂O₂] de 1:7,5; razão [H₂O₂]:[Fe²⁺] de 4,0:1; pH 5,0 e tempo de 1 hora. A remoção alcançada foi de cerca de 95%.

Apesar do progresso alcançado acerca da compreensão e utilização dos processos oxidativos avançados, devido aos seus custos, grande parte de sua aplicação ainda se encontra restrita à escala laboratorial e piloto (VOGELPOHL, 2007).

3.4 Processo Fenton-Zero

O processo Fenton se trata de um dos mais promissores processos de oxidação avançada, devido a características como uso de químicos de baixo custo, facilidade de operação e seu bom desempenho. Embora isso seja verdade, o processo apresenta algumas desvantagens, como o uso de grandes quantidades de sais de ferro II e muita geração de lodo. Dessa forma, estudos estão sendo conduzidos com o intuito de melhorar o processo Fenton convencional. Nesse cenário, se encontra como alternativa o processo que utiliza ferro zero valente como substituinte dos sais de ferro II, o que faz com que o processo se torne heterogêneo. Neste sistema, a corrosão do ferro metálico gera íon ferroso, dando início a uma potente reação do tipo Fenton (KALLEL et. al, 2009; CHU et al, 2012).

Durante a reação, o peróxido de hidrogênio causa a corrosão do ferro metálico em condições ácidas, oxidando o Fe^0 a Fe^{2+} . Com a formação do íon Fe^{2+} ocorre uma reação do tipo Fenton ($Fe^{2+} + H_2O_2$), gerando então o radical hidroxila e o íon Fe^{3+} . O Fe^0 por sua vez reduz o Fe^{3+} novamente a Fe^{2+} , dando continuidade ao processo (equações 36-40) (CHAKINALA et.al, 2007; CHU et al, 2012).



As primeiras etapas do processo (equações 36 a 38), promovem um aumento do pH, uma vez que há o consumo de íons H^+ e geração de íon OH^- . Com o aumento da concentração de íons Fe^{2+} e OH^- em solução a precipitação de hidróxidos de ferro é favorecida, fazendo com que haja menos íons livres disponíveis para a reação, assim, os valores de pH elevados não favorecem o processo oxidativo (FU et. al, 2014; LITTER, M. I., & SLODOWICZ, M., 2017).

O ferro zero valente se trata de um bom agente redutor e, por essa razão, o seu uso concomitante com o peróxido de hidrogênio faz com que ocorram dois processos simultaneamente: a oxidação, devido aos radicais hidroxila gerados pelo processo tipo Fenton e a redução, promovida pelo ferro zero valente (PEREIRA e FREIRE, 2005).

Em seu trabalho com efluentes industriais utilizando o processo ferro zero, Chakinala et.al, 2007 observaram que o pH possui grande influência na remoção de carbono orgânico total. Segundo os autores, altos valores de pH prejudicam a corrosão do Fe^0 e consequente concentração de ferro dissolvido disponível para o processo Fenton. Além disso, pH alto favorece a adsorção de compostos orgânicos na superfície do ferro metálico, reduzindo a corrosão do mesmo e consequente produção de radicais hidroxila. Os autores alcançaram uma remoção de 51% do COT em 150 minutos de reação a pH 2,5.

CHU et al, 2012 estudaram o processo utilizando peróxido de hidrogênio e pó de ferro para o tratamento de efluente de coque. Segundo os autores, maiores valores de remoção de DQO foram obtidos com menores valores de pH e maiores concentrações de H_2O_2 . No trabalho foram utilizados pHs próximos da neutralidade, com o objetivo de poupar reagentes. Os autores também observaram uma pequena redução de fenol e COD utilizando apenas o peróxido de hidrogênio ou o Ferro metálico isoladamente. Foram alcançadas com o processo 50% de remoção de DQO e 95% de remoção de fenol.

Teixeira et. al, 2015 investigaram o uso de lã de aço comercial e peróxido de hidrogênio na oxidação de fenol. Segundo os autores, menores valores iniciais de pH causam um menor tempo de dissolução do Ferro e conseqüentemente um menor tempo de indução. Além disso, o aumento na concentração de peróxido de hidrogênio apresentou apenas um pequeno efeito no período de indução, sendo a

concentração estequiométrica suficiente. Quanto à quantidade de lã de aço, aumentos para valores acima de 2,5 g/L não apresentaram benefícios a reação. Os autores obtiveram remoções de fenol acima de 99% em menos de 2 horas de reação.

Segura et. al, 2013 testaram o processo para degradar os compostos orgânicos presentes em efluente farmacêutico. Os autores obtiveram 80% de remoção de COT em uma hora de tratamento utilizando razões molares de 12 e 3,2 de ferro zero valente/COT e H_2O_2 /COT respectivamente. Foram testados pó de ferro comercial e resíduo de ferro de indústria metalúrgica. Os experimentos foram conduzidos em pH 3.

Mohammadi et al, 2015, testaram o Fenton com ferro zero valente no tratamento de efluente sintético contendo para-clorofenol. Os autores observaram que em pH foi obtida a maior remoção do poluente alvo. Variações no pH não favoreceram a reação. O aumento do mesmo prejudica a concentração de íons Fe^{2+} em solução, conforme já citado, enquanto que a redução do pH faz com que a geração de radicais hidroxila seja prejudicada pela maior concentração de íons H^+ . Para a concentração de peróxido de hidrogênio foi observado que os altos valores, conforme previsto, prejudicam a remoção de poluentes, isso por que na ausência de substratos orgânicos o H_2O_2 age como sequestrador de radical hidroxila. No caso estudado, maiores concentrações de ferro favoreceram a remoção de poluentes.

4 Materiais e Métodos

O capítulo que segue apresenta, além dos materiais utilizados, os procedimentos experimentais e analíticos adotados durante os testes realizados ao longo do trabalho de pesquisa.

4.1 Reagentes

Todas as reações foram conduzidas com efluente industrial real bruto, tratado biologicamente e coletado na saída da estação de tratamento de efluentes de uma fábrica de celulose *kraft* branqueada. A Tabela 11 apresenta as características iniciais do efluente.

Tabela 11. Características iniciais do efluente utilizado

Parâmetro	Valor
<i>DBO (mgO₂/L)</i>	168,9
<i>DQO (mgO₂/L)</i>	328,0
<i>Abs 420 nm</i>	0,3
<i>Abs 280 nm</i>	1,6
<i>COT (mg/L)</i>	54,2
<i>pH</i>	7,8

Foi utilizado peróxido de hidrogênio 50% m/m e reagente ALLPER, fornecidos pela Peróxidos do Brasil S.A. (Grupo Solvay). Como fonte de ferro metálico, foi utilizado lã de aço, extraída através da usinagem de arame de aço carbono, da marca BomBril. Para a lavagem da lã de aço utilizou-se detergente neutro da marca Isofar.

Para ajustes de pH foram utilizadas soluções de ácido sulfúrico (H₂SO₄ 0,1M) e hidróxido de sódio (NaOH 0,1M), ambas preparadas em balões volumétrico de vidro e mantidas refrigeradas.

4.2 Procedimentos Analíticos

4.2.1 Determinação de pH e Temperatura

O pH do efluente foi monitorado ao longo de todo o processo. Para isso, utilizou-se de pHmêtro digital com sensor integrado de temperatura da marca HANNA (Eletrodo EDGE). O equipamento foi calibrado semanalmente com soluções padrão de pHs 4, 7 e 10. Além disso, utilizou-se termômetro de álcool para o ajuste de temperatura.

4.2.2 Determinação de Demanda Química de Oxigênio e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DQO e DBO)

A demanda química de oxigênio (DQO) se trata da quantidade de oxigênio consumido durante a oxidação química da matéria orgânica presente no efluente em questão. As análises foram realizadas de acordo com o método colorimétrico de refluxo fechado, descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, o qual verifica a quantidade de dicromato de potássio consumida durante a digestão em refluxo fechado da matéria orgânica contida na amostra.

Já a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é definida como a parcela biodegradável da DQO. O procedimento mede a quantidade de oxigênio necessária para biodegradar a matéria orgânica presente no efluente. A análise se baseia na diferença da concentração de oxigênio dissolvido na amostra antes e após um período de incubação de cinco dias a 20°C. As análises foram conduzidas de acordo com o procedimento descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

As análises de DBO e DQO foram realizadas no laboratório de análises físico-químicas Hidroquímica (grupo Oceanus).

4.2.3 Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)

A análise de carbono orgânico total mede a matéria orgânica - carbonos ligados organicamente a carbonos - presente no efluente, independente de seu estado de oxidação. Os métodos e instrumentos utilizados para a medida de

COT analisam as frações do carbono total presente (CT). Ou seja, o carbono orgânico total é a diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico (CI) - carbonato, bicarbonato e CO₂ dissolvido (Equação 41) (SMEWW).

$$COT = CT - CI \quad (41)$$

As análises realizadas para este estudo foram conduzidas no aparelho TOC-5000A (SHIMADZU). A técnica se baseia na oxidação catalítica da matéria orgânica presente no efluente. Na determinação de carbono total, o equipamento conduz a amostra a um tubo de combustão onde todo o carbono é oxidado a CO₂. Já para a quantificação do carbono inorgânico, a amostra injetada sofre reação com o ácido fosfórico, também transformando o carbono em CO₂. O gás carbônico formado em cada uma das etapas é então quantificado para a determinação do carbono orgânico total.

4.2.4 Determinação de Cor

Para a avaliação do abatimento de cor ao longo do tempo reacional foram realizadas leituras de absorbância no colorímetro DR900 da marca HACH no comprimento de onda 420nm. Para isso, foi realizada uma curva de calibração, com diferentes diluições da amostra de efluente bruto (tabela 12 e figura 14).

Tabela 12. Dados utilizados para curva de calibração a 420nm

<i>Porcentagem de efluente bruto</i>	<i>Abs 420nm</i>
0	0
10	0,026
20	0,059
30	0,093
40	0,127
50	0,155
60	0,187
70	0,225
80	0,258
90	0,293
100	0,324

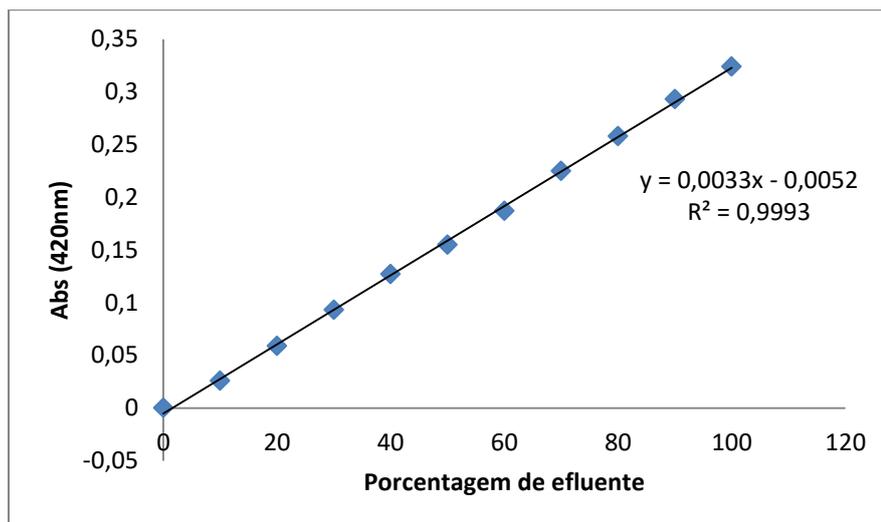


Figura 14. Curva de calibração para o efluente em 420nm

4.2.5 Determinação da Concentração de Peróxido de Hidrogênio

A determinação de peróxido de hidrogênio foi realizada em intervalos de tempo ao longo da reação. Para a quantificação da concentração de H_2O_2 em cada tempo, uma alíquota de 1mL do efluente era recolhida e diluída em água deionizada em balão volumétrico de vidro. Da solução diluída uma alíquota de 10ml era então retirada e inserida na cubeta de vidro, onde acrescentava-se cinco gotas do reagente Allper - mistura de ácido sulfúrico, oxalato duplo de titânio e potássio e água - que confere a solução contendo H_2O_2 uma coloração amarela. A amostra era então inserida no equipamento colorímetro DR900 (HACH) que fazia a leitura em 420nm e fornecia a concentração de peróxido de hidrogênio presente, de acordo com uma curva de calibração salva no equipamento.

4.2.6 Determinação da Concentração de Compostos Lignínicos

Para a determinação de compostos lignínicos foi realizada uma leitura de absorbância em espectrofotômetro UV-1800 da marca Shimadzu. A maior parte dos compostos aromáticos absorve em 254 nm, porém, neste comprimento de onda, pode haver interferência de uma possível presença de peróxido de hidrogênio residual. Desta forma, a leitura para uma medida da aromaticidade foi realizada no comprimento de onda 280nm.

4.2.7 Determinação da concentração final total de ferro em solução

Ao final da reação foi avaliada a quantidade de ferro residual presente no efluente tratado. Para isso, foram realizadas leituras no aparelho analisador de ferro total dissolvido por ICPOES Optima 7300 DV da Perkin Elmer.

4.3 Procedimentos Experimentais

4.3.1 Processo de Oxidação Avançada Fe_0/H_2O_2

O processo de oxidação do efluente de celulose pelo sistema Fenton-Zero foi conduzido em bateladas em equipamento Jar test. Um volume de 1,5L de efluente de celulose recolhido na saída do reator biológico era separado e transferido para o reator. Ajustava-se para os valores desejados a temperatura – o efluente foi mantido refrigerado -, com o auxílio de placa de aquecimento, e o pH, com soluções H_2SO_4 e $NaOH$, sendo estes monitorados ao longo de toda a reação. A dosagem de peróxido de hidrogênio pré-determinada era então acrescentada e o sistema homogeneizado. Posterior a isso, acrescentava-se a quantidade necessária de lã de aço, previamente lavada em detergente neutro e água destilada, disparando o cronômetro e dando início à reação. A lã de aço era mantida em agitação constante a 130 RPM durante todo o processo. As Figura 15 e Figura 16 ilustra o sistema reacional adotado.



Figura 15. Imagem do sistema reacional utilizado

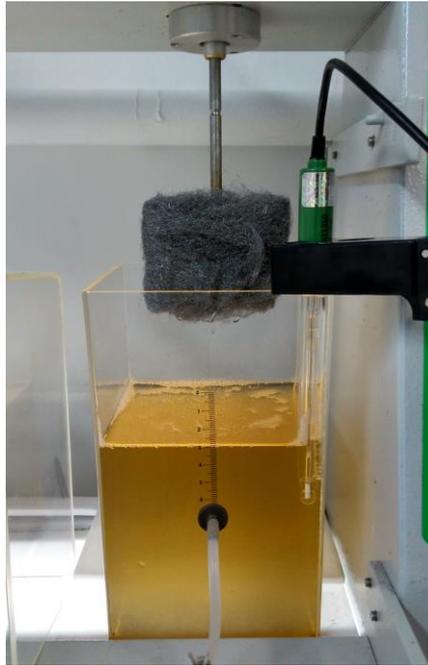


Figura 16. Imagem do sistema reacional utilizado

Alíquotas de 1mL para determinação da concentração de peróxido de hidrogênio, 15mL para análises de Cor e absorvância em 280nm, e 50mL para COT foram retiradas e filtradas em filtros acoplados em seringa de diâmetro de poro 0,45 μ m a cada 15 minutos.

Para as análises de concentração de peróxido de hidrogênio, foram feitas diluições em balão volumétrico, para atender a faixa de detecção do aparelho. Nas alíquotas para as demais análises o peróxido de hidrogênio era abatido com sulfito de sódio, a fim de interromper a reação.

O experimento foi considerado finalizado quando era observado o esgotamento do peróxido de hidrogênio adicionado no início da reação.

Ao final do processo, todo o efluente foi filtrado em sistema de filtração a vácuo (membrana de nitrato de celulose 0,45 μ m) e devidamente armazenado para as análises de DBO e DQO.

4.3.2 Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial de experimentos é aplicado quando se deseja avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis realizando um número reduzido de ensaios. Com o auxílio de programas computacionais (*Statística 10*), o planejamento fatorial permite avaliar se as variáveis são dependentes ou independentes entre si, além de indicar se as mesmas possuem efeito estatisticamente significativo ou não nas variáveis de resposta observadas.

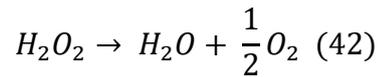
No presente trabalho optou-se por utilizar um planejamento contendo três variáveis - pH, concentração inicial de peróxido de hidrogênio e concentração de lã de aço -, com as mesmas sendo observadas em dois níveis, formando 2^3 experimentos. Além disso, para uma avaliação do erro experimental, foi realizada uma triplicata do ponto central, originando assim um total de 11 experimentos. A Tabela 13 apresenta as condições experimentais adotadas nos experimentos conduzidos.

Tabela 13. Variáveis adotadas no planejamento experimental e seus respectivos níveis

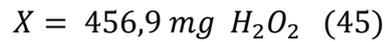
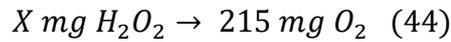
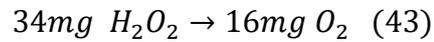
		<i>Níveis</i>		
		-	0	+
<i>Variáveis</i>	<i>pH</i>	5,5	6,5	7,5
	<i>H₂O₂ (mg/L)</i>	456,9	913,7	1370,6
	<i>Lã de aço (g/L)</i>	5	7,5	10

A dosagem do H₂O₂ foi estimada como a quantidade estequiométrica (-), duas vezes a quantidade estequiométrica (0) e três vezes a quantidade estequiométrica (+). Uma vez que o efluente de celulose apresenta uma composição muito complexa, não sendo possível a determinação de uma equação do processo oxidativo com peróxido de hidrogênio, a concentração estequiométrica do oxidante foi estimada a partir de um primeiro valor de DQO, medido logo após o recebimento da amostra. O cálculo realizado está descrito nas equações 42-45, sendo a DQO inicial estimada 215mgO₂/L.

$$\text{DQO: } 215\text{mgO}_2/\text{L}$$



Sendo a quantidade de O_2 igual a DQO.



Com o início dos experimentos foi realizada uma nova análise de DQO na amostra, esta apresentou resultado de 328 mgO₂/L, desta forma, a quantidade estequiométrica de peróxido de hidrogênio calculada preliminarmente – e utilizada nos experimentos – foi na realidade uma quantidade subestequiométrica.

As concentrações de lã de aço foram escolhidas a partir de experimentos preliminares realizados com o efluente, para os quais foram utilizadas concentrações semelhantes as adotadas por TEIXEIRA et. al, 2015. Para o pH optou-se por trabalhar em faixas próximas ao pH natural do efluente ($\approx 7,5$), uma vez que o mesmo apresenta um efeito tampão, necessitando uma grande quantidade de reagente para que seu pH seja modificado. A Tabela 14 apresenta o planejamento experimental completo (Os experimentos de número 9, 10 e 11 correspondem a triplicata do ponto central).

Tabela 14. Planejamento experimental completo

		<i>Condições Experimentais</i>			
		<i>H₂O₂ (mg/L)</i>	<i>Lã de aço (g/L)</i>	<i>pH</i>	
<i>Número do experimento</i>	1	(+) 1370,6	(-) 5,0	(-) 5,5	
	2	(+) 1370,6	(-) 5,0	(+) 7,5	
	3	(+) 1370,6	(+) 10,0	(-) 5,5	
	4	(-) 456,9	(-) 5,0	(-) 5,5	
	5	(-) 456,9	(+) 10,0	(-) 5,5	
	6	(-) 456,9	(-) 5,0	(+) 7,5	
	7	(-) 456,9	(+) 10,0	(+) 7,5	
	8	(+) 1370,6	(+) 10,0	(+) 7,5	
	9	(0) 913,7	(0) 7,5	(0) 6,5	
	10	(0) 913,7	(0) 7,5	(0) 6,5	
	11	(0) 913,7	(0) 7,5	(0) 6,5	

4.3.3 Experimentos Complementares

Para fins de comparação entre a eficiência do processo utilizando ferro zero valente e peróxido de hidrogênio e as demais possíveis condições presentes no sistema, foram realizados experimentos extras. São estes: Processo apenas com lã de aço, processo apenas com peróxido de hidrogênio, Fenton convencional e coagulação férrica. Estes experimentos foram conduzidos nas condições de ponto central.

Para a dosagem de FeSO₄ no processo Fenton convencional optou-se por utilizar uma relação H₂O₂:Fe de 10:1, chegando assim a um valor de sulfato ferroso de acordo com os cálculos apresentados nas equações 46 a 50.

$$913,7 \frac{mg}{L} \text{ de } H_2O_2 - 91,37 \text{ mg/L de Ferro} \quad (46)$$

$$\text{Em } 1,5 \text{ L} - 1,5 * 91,37 - 137,061 \text{ mg de Ferro} \quad (47)$$

$$1 \text{ mol de } FeSO_4 - 278,02 \text{ mg } Fe SO_4 - 55,84 \text{ mg de Ferro} \quad (48)$$

$$x \text{ mg } Fe SO_4 - 137,061 \text{ mg de Ferro} \quad (49)$$

$$x = 682,40 \text{ mg de } Fe SO_4 \quad (50)$$

Para o caso da coagulação fêrrica, desejava-se utilizar a mesma dosagem de Ferro aplicada no processo Fenton convencional. Os cálculos aplicados se encontram a seguir (equações 51 – 55).

$$91,37 \text{ mg/L de Ferro} \quad (51)$$

$$\text{Em } 1,5 \text{ L} - 1,5 * 91,37 - 137,061 \text{ mg de Ferro} \quad (52)$$

$$1 \text{ mol de } Fe_2(SO_4)_3 - 399,9 \text{ mg } Fe_2(SO_4)_3 - 111,68 \text{ mg de Ferro} \quad (53)$$

$$x \text{ mg } Fe_2(SO_4)_3 - 137,061 \text{ mg de Ferro} \quad (54)$$

$$x = 490,78 \text{ mg de } Fe SO_4 \quad (55)$$

Todos os experimentos foram também conduzidos em batelada no equipamento Jar Test.

A Tabela 15 apresenta as condições adotadas nos experimentos complementares.

Tabela 15. Condições experimentais utilizadas nos experimentos complementares

<i>Condições experimentais</i>					
<i>Tipo de exp.</i>	<i>H₂O₂</i> (mg/L)	<i>Lã de aço</i> (g/L)	<i>pH</i>	<i>H₂O₂:Fe</i> (FeSO ₄)	<i>Fe₂(SO₄)₃</i> (mg/L)
Fenton Convencional	913,7	0	6,5	10:01	0
Lã de aço	0	7,5	6,5	0	0
Peróxido de hidrogênio	913,7	0	6,5	0	0
Coagulação Fêrrica	0	0	6,5	0	490,78

4.3.4 Processo UV/H₂O₂

Os experimentos realizados para avaliar o sistema UV/H₂O₂ foram também conduzidos em batelada em um reator tubular horizontal. O reator continha uma lâmpada de vapor de mercúrio emitindo em 264nm e potência 60W, de uso comum como germicida fabricada pela Germetec-RJ (Figura 17).



Figura 17. Reator UV utilizado durante os experimentos

Um volume de 1,1L de efluente de celulose recolhido na saída do reator biológico era separado e transferido para um Becker de vidro de 2L. A esse volume a dosagem de peróxido de hidrogênio era acrescentada, sendo a solução homogeneizada em placa de agitação. O efluente com a dose de H_2O_2 era então transferido para o reator e a radiação UV ligada, dando início a reação.

As condições experimentais utilizadas estão descritas na Tabela 16.

Tabela 16. Condições experimentais utilizadas nos experimentos com o sistema UV/ H_2O_2

H_2O_2 (mg/L)	pH	T inicial (°C)
4000	7,5	25
5000	7,5	25
6000	7,5	25

As concentrações de peróxido de hidrogênio foram escolhidas para apresentarem um grande excesso, de forma que ao final do processo ainda haja um alto residual do reagente. Uma vez que a indústria de celulose utiliza H_2O_2 durante o processo de branqueamento, o efluente de saída deste sistema de oxidação (UV/ H_2O_2) poderia ser reusado nesta etapa de branqueamento, aproveitando tanto o efluente que seria descartado quanto o residual do oxidante peróxido de hidrogênio.

Assim como foi descrito no capítulo 4.3.2, o pH utilizado em todos os experimentos foi o natural do efluente ($\approx 7,5$), com o objetivo de poupar os reagentes utilizados para a variação do mesmo.

Durante os experimentos foi observada a variação da temperatura do efluente, uma vez que a energia emitida pela lâmpada é capaz de aumentar a temperatura do mesmo.

5 Resultados e Discussões

5.1 Resultados Processo Fenton Zero

5.1.1 Resultados do Planejamento Experimental e análise estatística dos dados obtidos

Conforme descrito no capítulo 4.3.2 os experimentos foram conduzidos seguindo um planejamento experimental de três variáveis em dois níveis e triplicata do ponto central, sendo um total de 11 experimentos. Após a execução dos experimentos nas diferentes condições experimentais, os resultados foram analisados utilizando o programa *Statística 10*. Nas **Erro! Fonte de referência não encontrada.** 18 e 19 estão apresentados os resultados obtidos nos experimentos do planejamento. Na figura 18 encontram-se os resultados dos percentuais de remoção de DQO, DBO, COT, Abs 420 nm e Abs 280 nm ao final de cada experimento.

Tabela 17. Resultados obtidos nos experimentos do planejamento experimental – parte 1

	DQO inicial (mgO ₂ /L)	DBO inicial (mgO ₂ /L)
<i>Efluente conforme recebido</i>	328,0	168,9
<i>Após filtração em 0,45 µm</i>	140,0	29,0

	<i>Condições experimentais</i>			<i>Resultados das análises</i>	
	<i>H₂O₂ (mg/L)</i>	<i>Lã de aço (g/L)</i>	<i>pH</i>	<i>DQO Final (mgO₂/L)</i>	<i>DBO Final (mgO₂/L)</i>
1	(+) 1370,6	(-) 5	(-) 5,5	45,00	8,60
2	(+) 1370,6	(-) 5	(+) 7,5	50,00	12,05
3	(+) 1370,6	(+) 10	(-) 5,5	41,00	10,26
4	(-) 456,9	(-) 5	(-) 5,5	82,00	6,53
5	(-) 456,9	(+) 10	(-) 5,5	56,00	7,00
6	(-) 456,9	(-) 5	(+) 7,5	94,00	5,33
7	(-) 456,9	(+) 10	(+) 7,5	128,00	10,67
8	(+) 1370,6	(+) 10	(+) 7,5	40,00	10,63
9	(0) 913,7	(0) 7,5	(0) 6,5	53,00	8,80
10	(0) 913,7	(0) 7,5	(0) 6,5	40,00	12,90
11	(0) 913,7	(0) 7,5	(0) 6,5	32,00	11,98

Tabela 18. Resultados obtidos nos experimentos do planejamento experimental – parte 2

<i>Resultados das análises</i>																				
<i>COR (Abs 420nm)</i>							<i>COT</i>							<i>Compostos lignínicos (Abs 280nm)</i>						
<i>t0</i>	<i>t1</i>	<i>t2</i>	<i>t3</i>	<i>t4</i>	<i>t5</i>	<i>t6</i>	<i>t0</i>	<i>t1</i>	<i>t2</i>	<i>t3</i>	<i>t4</i>	<i>t5</i>	<i>t6</i>	<i>t0</i>	<i>t1</i>	<i>t2</i>	<i>t3</i>	<i>t4</i>	<i>t5</i>	<i>t6</i>
0,33	0,17	0,08	0,05	0,02	---	---	51,9	43,6	34,0	40,3	29,2	---	---	1,6	0,9	0,5	0,4	0,1	---	---
0,3	0,21	0,12	0,08	0,06	0,05	---	40,7	35,2	30,2	22,7	29,1	29,4	---	1,6	1,5	1,1	0,8	0,5	0,4	---
0,3	0,07	0,06	0,01	---	---	---	40,7	31,6	29,6	17,3	---	---	---	1,6	0,7	0,3	0,1	---	---	---
0,3	0,42	0,27	0,06	0,03	---	---	48,7	50,5	40,1	24,8	14,2	---	---	1,6	1,7	0,7	0,4	0,2	---	---
0,3	0,41	0,06	0,02	---	---	---	48,7	44,8	20,7	14,4	---	---	---	1,6	2,2	0,3	0,2	---	---	---
0,26	0,3	0,26	0,13	0,1	0,06	---	78,1	47,3	44,9	33,8	68,0	26,2	---	1,6	1,7	1,5	1,0	0,6	0,5	---
0,33	0,39	0,19	0,07	---	---	---	67,4	46,7	97,6	38,1	---	---	---	1,6	1,8	1,1	0,5	---	---	---
0,33	0,35	0,2	0,1	0,04	0,02	---	67,4	66,1	53,7	44,5	30,4	30,3	---	1,6	1,6	1,1	0,6	0,4	0,2	---
0,31	0,39	0,19	0,09	0,05	0,02	---	54,2	54,9	44,6	39,0	36,3	38,6	---	1,6	1,4	1,1	0,6	0,4	0,2	---
0,31	0,36	0,33	0,15	0,1	0,05	0,02	54,2	48,1	39,8	39,4	23,8	32,4	19,7	1,6	1,6	1,4	0,8	0,6	0,4	0,2
0,31	0,35	0,35	0,13	0,1	0,06	0,03	44,0	55,1	46,9	21,1	20,2	17,6	15,0	1,5	1,5	1,5	0,7	0,5	0,3	0,2

Os resultados apresentados no tempo zero representam as características do efluente de celulose recolhido na saída do reator biológico filtrado em membrana 0,45 μ m, antes de ser submetido ao tratamento Fenton zero. Não obstante, todos os experimentos cinéticos foram realizados com o efluente como recebido, sem filtrar.

Tabela 19. Resultados obtidos nos experimentos do planejamento experimental – parte 3

	<i>Condições Experimentais</i>					<i>Resultados das análises</i>		
	<i>H₂O₂</i> <i>(mg/L)</i>	<i>Lã de</i> <i>aço</i> <i>(g/L)</i>		<i>pH</i>		<i>Tempo</i> <i>meia vida</i> <i>Cor (min)</i>	<i>Tempo meia vida</i> <i>Compostos Lignínicos</i> <i>(min)</i>	
1	(+)	1370,6	(-)	5,0	(-)	5,5	15,2	17,7
2	(+)	1370,6	(-)	5,0	(+)	7,5	21,5	45,6
3	(+)	1370,6	(+)	10,0	(-)	5,5	11,1	12,8
4	(-)	456,9	(-)	5,0	(-)	5,5	23,9	14,2
5	(-)	456,9	(+)	10,0	(-)	5,5	9,5	9,2
6	(-)	456,9	(-)	5,0	(+)	7,5	32,5	37,5
7	(-)	456,9	(+)	10,0	(+)	7,5	18,1	21,8
8	(+)	1370,6	(+)	10,0	(+)	7,5	20,8	24,3
9	(0)	913,7	(0)	7,5	(0)	6,5	21,1	25,0
10	(0)	913,7	(0)	7,5	(0)	6,5	29,6	30,9
11	(0)	913,7	(0)	7,5	(0)	6,5	28,2	28,5

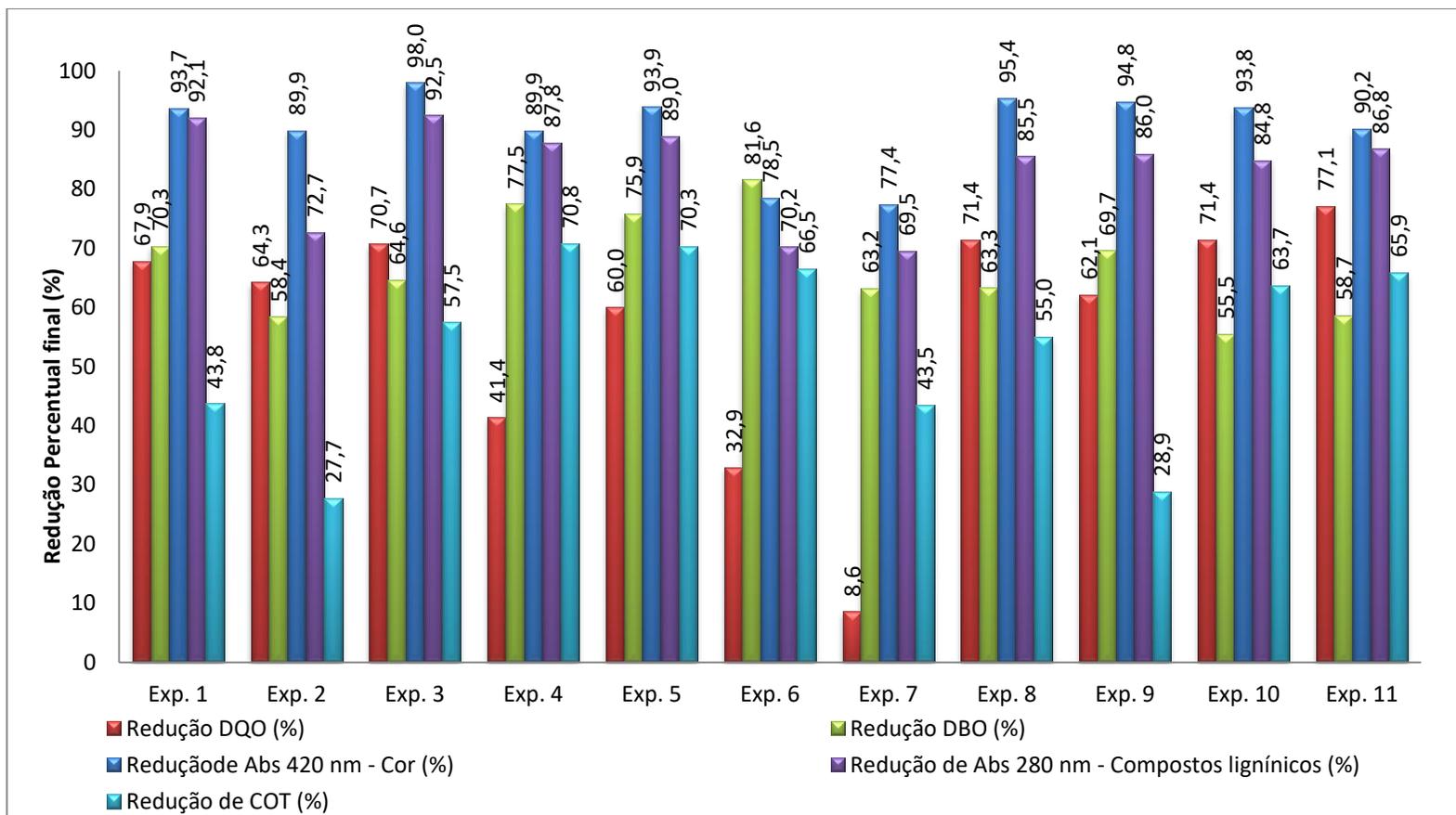


Figura 18. Resultados de redução percentual de cada parâmetro nos experimentos do planejamento experimental

As reduções percentuais de cada uma das variáveis de resposta foram calculadas da seguinte forma (Equação 56):

$$\text{Redução \%} = \left(\frac{V_i - V_f}{V_i} \right) * 100 \quad (56)$$

Sendo V_i o valor da variável no tempo zero e V_f o valor da variável no tempo final. O tempo final foi considerado como o término da reação, ou seja, as alíquotas utilizadas para as análises foram as retiradas após o esgotamento do peróxido de hidrogênio fornecido no início da reação.

Para o cálculo dos tempos de meia vida, cada intervalo de tempo utilizado nos experimentos foi considerado como segmento de reta. A partir da equação da reta do intervalo que continha a remoção de 50% da cor (abs 420 nm) e dos compostos lignínicos foi calculado o tempo de meia vida destas variáveis de resposta (equações 57 a 59).

$$Y = ax + b \quad (57)$$

Sendo Y a remoção em porcentagem e x o tempo em minutos.

$$x = \frac{(Y-b)}{a} \quad (58)$$

Sendo a remoção igual a 50% no tempo de meia vida:

$$x = \frac{(50-b)}{a} \quad (59)$$

Após a obtenção das variáveis de resposta (ou variáveis dependentes), os resultados foram interpretados a partir de uma análise estatística. A análise realizada é capaz de definir quais variáveis independentes – ou interações entre as variáveis independentes - são significativas, dentro de uma margem (erro experimental) e da faixa de variação de cada variável. No caso do planejamento tratado no presente trabalho, as variáveis independentes analisadas foram, como dito anteriormente, a dosagem inicial de peróxido de hidrogênio (1), a quantidade de lã de aço fornecida ao processo (2) e o pH inicial (3) e as variáveis de resposta, ou variáveis dependentes, foram as reduções percentuais de DQO, DBO, Cor (abs 420 nm), Compostos lignínicos, COT e tempos de meia vida de cor (abs 420 nm)

e compostos lignínicos. A Tabela 20 apresenta os efeitos calculados de cada variável em relação às variáveis de resposta com nível de significância de 95%.

Tabela 20. Efeitos das variáveis independentes e suas interações nas variáveis dependentes - calculadas pelo programa *Statística 10*

<i>Variável ou interação entre variáveis</i>	<i>Efeitos calculados para cada variável dependente</i>						
	<i>Redução da DQO</i>	<i>Redução de DBO</i>	<i>Redução de Cor</i>	<i>Redução de Compostos lignínicos</i>	<i>Redução de COT</i>	<i>Tempo meia vida Cor</i>	<i>Tempo meia vida Compostos Lignínicos</i>
<i>Média</i>	57,1	67,2	90,5	83,4	54	21	24,3
1 [H ₂ O ₂]	32,9	-10,4	-2,3	-6,7	-16,8	-3,8	4,4
2 [Lã de aço]	1,1	-5,2	1,2	2,8	4,4	-8,4	-11,7
3 (pH)	-15,7	-5,4	-6,5	-7,7	-12,4	8,3	18,8
1 – 2	3,9	4,8	7,3	12,4	16,1	6	-1,4
1 – 3	14,3	-1,2	3,6	5,3	3,2	-0,3	0,9
2 – 3	-9,6	-1,5	-1	-4,9	-2,3	0,8	-6,8
1 - 2 – 3	11,8	6,9	9,4	5	9	0,9	-1,4
<i>Std. Error</i>	11,8	6,5	2,4	2,2	12	5,1	3,6

Grau de confiança = 95 %

Uma análise dos resultados apresentados na Tabela 20 permite afirmar que, dentro do nível de significância adotado, nenhuma variável ou interação entre variáveis implicam em um efeito na redução da DQO e da DBO do efluente estudado, ou seja, a manipulação isoladamente das variáveis independentes não influencia significativamente na redução desses parâmetros. Da mesma forma, as variáveis dependentes utilizadas, nos níveis escolhidos, não influenciam significativamente na redução de COT.

Para a redução de cor (abs 420 nm) e tempo de meia vida de cor (abs 420 nm), observa-se que a interação entre as três variáveis independentes apresenta efeito significativo positivo na primeira variável de resposta enquanto nenhuma variável ou interação entre variáveis interfere no tempo de meia vida (velocidade

de remoção de Abs 420nm - cor (abs 420 nm)). A remoção dos compostos lignínicos e tempo de meia vida de compostos lignínicos (Abs 280nm) foram as variáveis que apresentaram o maior número de variáveis, ou interações entre as variáveis, significativas. Para a remoção dos compostos lignínicos o aumento do pH possui influência negativa, ou seja, quanto maior o pH, menor a redução da variável. Além disso, a interação entre as variáveis dosagem inicial de peróxido de hidrogênio e concentração de lã de aço é significativa. Para o tempo de meia vida dos compostos lignínicos, o pH apresentou efeito significativo positivo, ou seja quanto maior o pH, maior o tempo de meia vida (condizente com o observado na remoção dos compostos lignínicos). Além disso, a concentração inicial de lã de aço também apresentou efeito significativo, de modo que quanto maior a concentração, menor o tempo de meia vida, ou seja, mais rápida é a reação.

Como pode ser visto, a interação entre a concentração de lã de aço e o pH e a concentração inicial de peróxido de hidrogênio e pH, nas faixa estudadas, não foram variáveis significativas para nenhuma das variáveis de resposta estudadas.

Uma análise dos resultados obtidos sugere que seria mais indicado trabalhar com valores menores de pH, uma vez que o aumento do mesmo apresenta efeito negativo na redução das variáveis e efeito positivo nos tempos de meia vida. A faixa de concentração de peróxido de hidrogênio poderia ser reduzida, já que ainda que não tenha efeito significativo em nenhuma variável de resposta, a análise indica que seu efeito é negativo em praticamente todas elas, ou seja, o aumento de sua concentração desfavorece as reduções percentuais. Quanto a lã de aço, a análise dos dados indica que as maiores concentrações são mais favoráveis ao processo, já que seu efeito é positivo na maior parte das reduções percentuais e negativo nos tempos de meia vida (quanto maior a concentração de lã de aço maior as reduções percentuais e menores os tempos de meia vida).

5.1.2 Efeito da concentração inicial de Peróxido de Hidrogênio

A concentração inicial de peróxido de hidrogênio, agente oxidante utilizado na reação de Fenton, se trata de uma importante variável independente do processo. Sua dosagem deve ser feita de modo a se ter condições ótimas, já que a superdosagem pode ser responsável pelo sequestro de radicais hidroxila formados,

produzindo o radical hidroperoxila, com potencial de oxidação inferior (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

Os tópicos seguintes avaliam a influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio nas variáveis dependentes tratadas no presente trabalho.

5.1.2.1 Redução de COT

A observação do decaimento de carbono orgânico total permite uma avaliação sobre a eficiência da oxidação dos compostos orgânicos presentes no efluente. Isso se dá, uma vez que a redução do COT indica a mineralização das moléculas orgânicas em CO_2 e água, promovida pelo radical hidroxila. As figuras 19 a 22 apresentam a influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na redução de carbono orgânico total com o tempo.

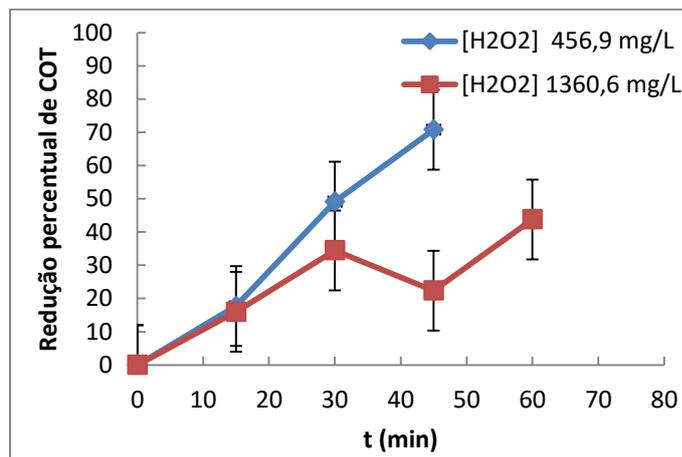


Figura 19. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio - [Lã de aço] 5g/L e pHo 5,5 – Na redução percentual de COT com o tempo

Pelo que pode ser visto na Figura 19 a menor dosagem de peróxido de hidrogênio influencia positivamente na velocidade da reação, fazendo com que a mesma possua maiores valores do que a reação com maior dosagem de H_2O_2 a partir dos 15 minutos de processo oxidativo. Além da influência na velocidade reacional, pode-se perceber uma maior redução final de COT com uma menor dosagem inicial do oxidante, sendo esta de 70,8% em 45 minutos, enquanto que a outra promove uma mineralização de apenas 43,8% em 60 minutos.

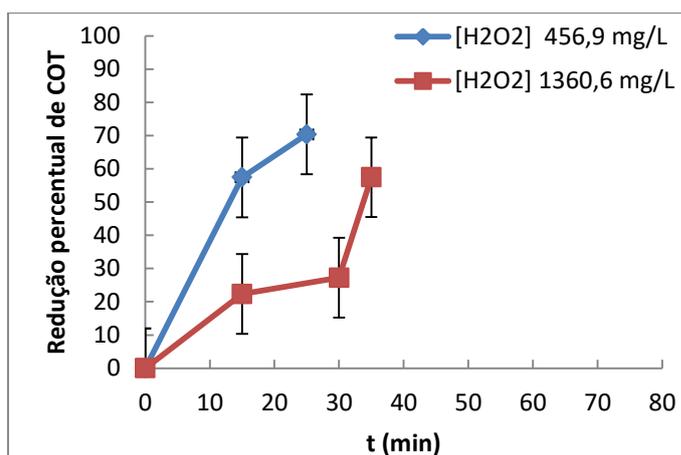


Figura 20. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio - [Lã de aço] 10g/L e pHo 5,5 – Na redução percentual de COT

A velocidade da redução de COT nas condições da Figura 20 se apresenta maior para a menor dosagem de peróxido de hidrogênio. Embora isso ocorra, observa-se que a remoção final de COT não apresenta valores muito distintos (diferença se encontra dentro da faixa de erro experimental) sendo de 70,4% na menor dosagem de oxidante em 25 minutos e 57,5% na maior dosagem de oxidante em 35 minutos.

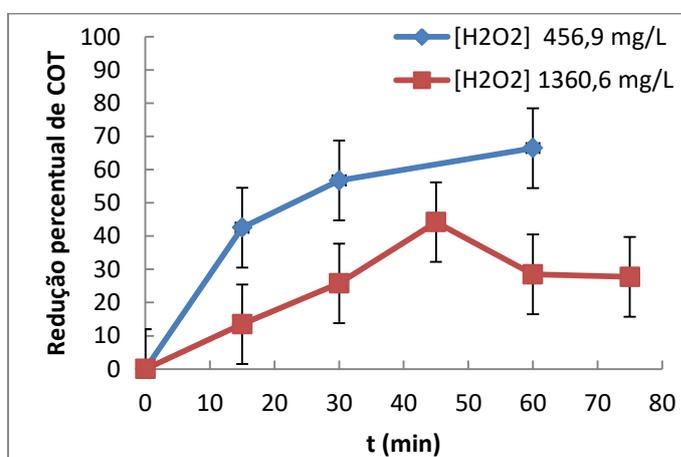


Figura 21. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio - [Lã de aço] 5g/L e pHo 7,5 – Na redução percentual de COT com o tempo

Pelas curvas apresentadas na figura 21, o experimento com 456,9 mg/L de peróxido de hidrogênio apresenta maior do velocidade até os trinta minutos de reação, quando este apresenta 56,7% de redução de COT enquanto o experimento com 1370,6 mg/L de H₂O₂ 25,8% de mineralização. Após esse período, o experimento com menor dosagem de oxidante apresenta uma queda na velocidade da reação, enquanto o experimento com 1370,9 mg/L de peróxido de

hidrogênio permanece com o mesmo perfil. Ao final dos experimentos a condição de menor dosagem de peróxido de hidrogênio apresentou mineralização 38,8% maior do que o outro nas mesmas condições de concentração de lã de aço e pH.

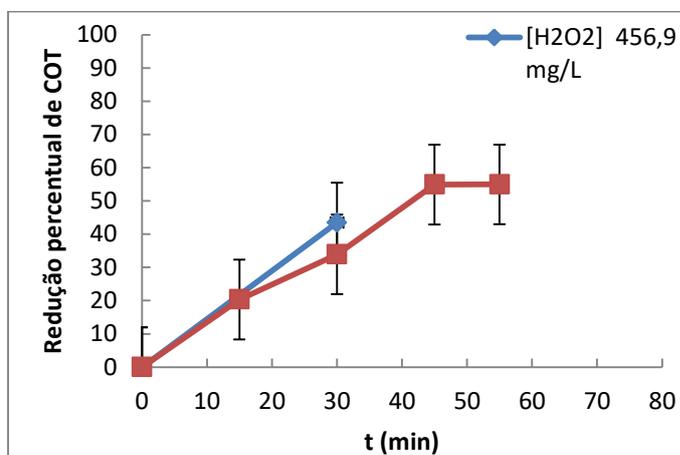


Figura 22. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio - [Lã de aço] 10g/L e pHo 7,5 - Na redução percentual de COT com o tempo

Pela figura 22, pode-se ver que com 456,9 mg/L de peróxido de hidrogênio o valor do COT apresenta um decaimento de 43,5% em 30 minutos (valor próximo ao alcançado pela maior dosagem de H_2O_2 no mesmo tempo). Já o experimento com 1370,6 mg/L de oxidante apresenta um decaimento mais lento, promovendo uma remoção final de 55,0% em 55 minutos de reação.

A partir de uma análise das figuras 19 a 22 pode-se dizer que o aumento na dosagem de H_2O_2 (nos processos que possuem como objetivo a geração de radicais hidroxila) promove uma redução na velocidade de mineralização dos compostos orgânicos presentes no efluente em questão, efeito previsto pela literatura. Diversos autores já citaram que o excesso de peróxido de hidrogênio pode causar o sequestro dos radicais hidroxila formados, além de favorecer a formação dos radicais hidroperoxila, que possuem velocidade mais lenta (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; PAWAR e GAWANDES, 2015).

Além da questão da velocidade de reação, foi analisada a eficiência da mineralização da matéria orgânica. Nesta, foi possível observar que a dosagem de peróxido de hidrogênio não apresenta influência, conforme previsto na análise estatística dos experimentos.

5.1.2.2 Redução de Cor (abs 420 nm) e Compostos Lignínicos (Abs 280nm)

As figuras 23 a 26 apresentam os resultados de redução de Abs 420 nm (redução de cor) e 280 nm (redução de compostos lignínicos) para as diferentes condições experimentais adotadas. Cada par de gráficos a seguir se encontra em uma mesma condição de pH inicial e concentração de lã de aço e diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio.

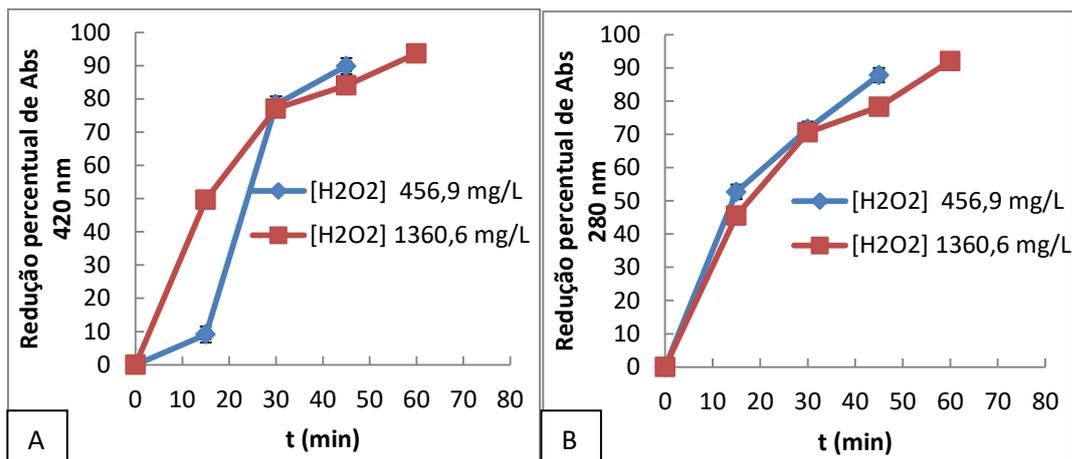


Figura 23. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio - [Lã de aço] 5g/L e pH_o 5,5 – A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo

Para as condições adotadas nos experimentos expressos na figura 23 - A, pode-se observar que o efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio possui maior influência na primeira metade da reação, o que pode ser visto pelo tempo de meia vida (15,16 e 23,85 minutos nos experimentos com maior e menor dosagem inicial de H₂O₂ respectivamente). Após os primeiros quinze minutos de reação observa-se que a cor (abs 420 nm) decai mais rapidamente para a concentração de H₂O₂ de 456,9mg/L, de forma que, em determinado ponto da reação – próximo dos 30 minutos - , a absorvância em 420nm é praticamente a mesma para ambos os experimentos da figura. Ao final das reações observa-se uma redução de 93,7% na cor (abs 420 nm) para o experimento com maior dosagem de oxidante (em 1h) e de 89,9% para o experimento com menor dosagem de oxidante (em 45minutos) - diferença de 3,8%, que se encontra dentro do erro experimental. Analisando a figura 23-B pode-se ver que, ao contrário do que ocorre na remoção de cor (abs 420 nm), a remoção de compostos lignínicos segue um perfil semelhante para as duas dosagens iniciais de H₂O₂. Observa-se

que o experimento com 456,9mg/L H_2O_2 apresenta uma velocidade suavemente mais acelerada, apresentado um tempo de meia vida de 17,7 min no experimento com maior dosagem de peróxido de hidrogênio e de 14,2 no outro experimento. Comparando as reações em seus respectivos tempos finais, observa-se uma diferença de 4,3% na remoção de compostos lignínicos, sendo o experimento com 1370,6 mg/L de oxidante o que promove a maior remoção, embora em um maior tempo reacional. Ainda assim, essa diferença se encontra dentro do erro experimental. Assim, pode-se dizer que, nas condições adotadas, a dosagem inicial de peróxido de hidrogênio não apresenta influência muito significativa na remoção final de cor (abs 420 nm) e de compostos lignínicos.

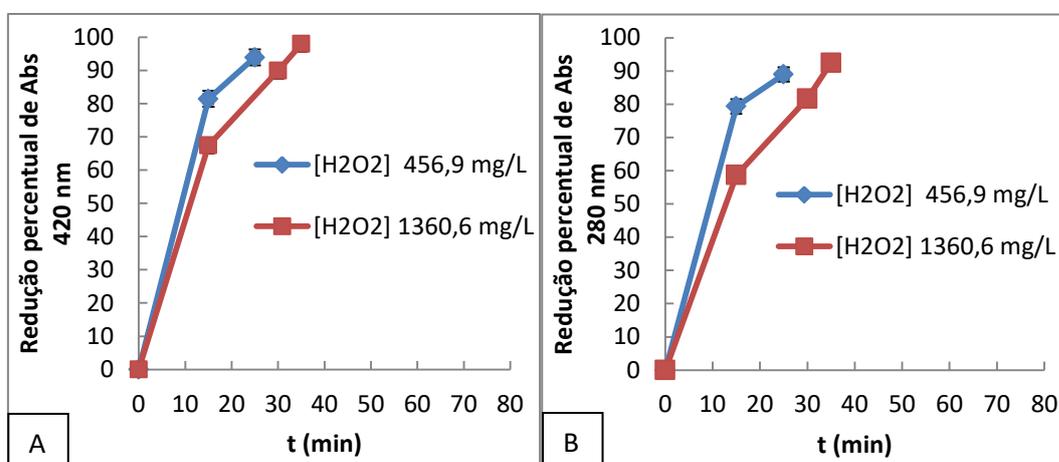


Figura 24. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio - [Lã de aço] 10g/L e pHo 5,5 – A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos

Pela figura 24 (A e B) pode-se observar que as curvas de redução de cor (abs 420 nm) e de redução de compostos lignínicos apresentam perfis muito semelhantes. Em ambos os casos a velocidade da reação é maior na condição que adota uma menor concentração inicial de peróxido de hidrogênio, o que pode ser visto pelos tempos de meia vida das reações: Para remoção de cor (abs 420 nm), 9,5 minutos no experimento com 456,9 mg/L de dosagem de oxidante e 11,2 minutos para o experimento com 1370,6mg/L de H_2O_2 ; para a remoção de compostos lignínicos, 9,2 minutos e 12,8 minutos para os experimentos com menor e maior dosagem de oxidante respectivamente. Como pode ser visto, a reação com maior dosagem de peróxido de hidrogênio apresenta cerca de dez minutos a mais de reação, fazendo com que a remoção tanto de cor (abs 420 nm) quanto de compostos lignínicos seja um pouco mais elevada (4,1% maior para cor

(abs 420 nm) e 3,5% maior para compostos lignínicos). Ainda assim, essa diferença se encontra dentro do erro experimental, desta forma, pode-se dizer que a concentração inicial de peróxido de hidrogênio não influencia na remoção de cor (abs 420 nm) e compostos lignínicos nestas condições.

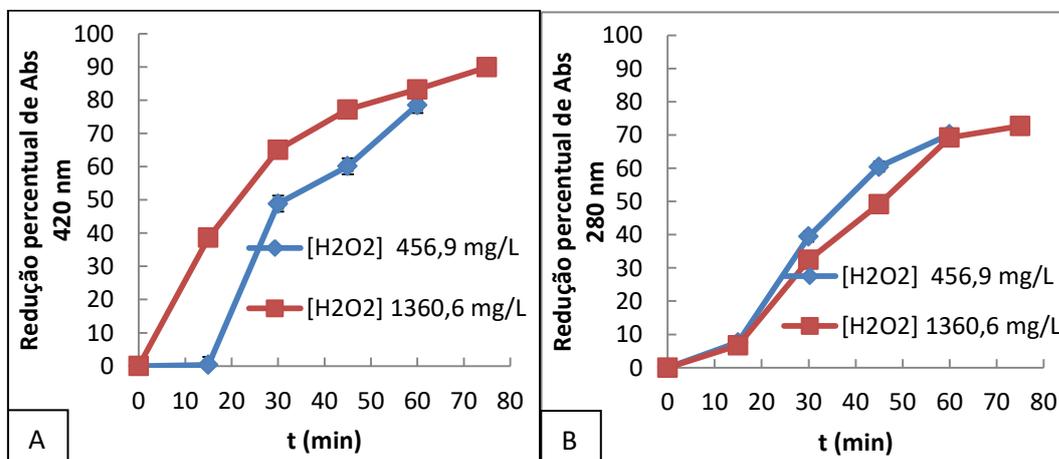


Figura 25. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio - [Lã de aço] 5g/L e pHO 7,5 – A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo

As condições adotadas nos experimentos da Figura 25 mostram um comportamento semelhante ao observado na figura 23. Na figura 25-A o experimento que adota a menor dosagem de H₂O₂ apresenta o que pode ser chamado de tempo de indução, que se trata do período inicial da reação com uma velocidade de reação lenta, levando a um tempo de meia vida de 32,5 minutos (tempo de meia vida do experimento com 1370,6 mg/L de peróxido de hidrogênio é 21,5). A remoção de cor (abs 420 nm) final nos dois experimentos apresenta valores próximos, com uma diferença de 11,4%, sendo a maior remoção no experimento com maior dosagem de peróxido de hidrogênio, que possuiu 15 minutos a mais de reação.

A Figura 25-B mostra uma velocidade mais acelerada na remoção de compostos lignínicos até os 45 minutos para a condição de menor dosagem inicial de peróxido de hidrogênio (tempo de meia vida de 37,2 min contra 45,6 min do experimento com 1370,6 mg/L), ponto no qual os valores de remoção são 60,5% (456,9 mg/L H₂O₂) e 49,2% (1370,6mg/L H₂O₂). Essa diferença se encontra dentro do erro experimental, podendo ser desprezada. Após os 45 minutos a velocidade do experimento com 456,9 mg/L de oxidante diminui, gerando uma

redução percentual final de 70,2 - mesma do experimento com 1370,6 mg/L de H_2O_2 no mesmo tempo (60min). A reação com maior dosagem de peróxido de hidrogênio dura 75 minutos, causando uma redução total de compostos lignínicos de 72,7%.

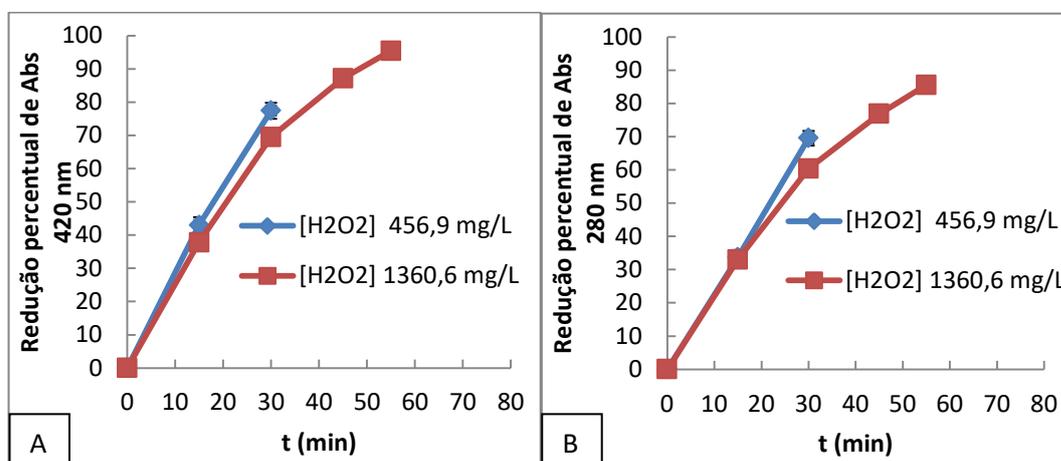


Figura 26. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio - [Lã de aço] 10g/L e pHo 7,5 - A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo

No que diz respeito às Figura 26 A e B, pode-se dizer que a redução de cor (abs 420 nm) e de compostos lignínicos apresentam o mesmo comportamento. Tanto na figura A quanto na B pode-se perceber uma velocidade de reação levemente maior no caso de menor dosagem inicial de H_2O_2 . Ainda assim, os tempos de meia vida se encontram com valores muito parecidos (figura A: [H_2O_2] 456,9 mg/L – 18,1 min, [H_2O_2] 1370,6 mg/L 20,8 min; figura B: [H_2O_2] 456,9 mg/L – 21,8 min, [H_2O_2] 1370,6 mg/L 24,3 min). Como se pode ver, o experimento com maior dosagem de oxidante termina depois, levando a uma redução de cor (abs 420 nm) e de compostos lignínicos maior (diferenças de 18,0% e 16,0% respectivamente). Assim, nas condições adotadas, o aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio não causa uma grande diferença no perfil cinético das reações, embora a maior concentração inicial de H_2O_2 , leve a maiores remoções.

Observando as figuras 23 a 26, pode-se ver que, condizente com o previsto pela análise estatística dos dados, a concentração inicial de peróxido de hidrogênio, nas dosagens aplicadas, não possui influência significativa na remoção de cor (abs 420 nm) e compostos lignínicos, já que, na maior parte dos

casos, cada figura apresenta curvas com comportamentos semelhantes. Os experimentos com dosagem inicial de peróxido de hidrogênio 1370,6 mg/L apresentam maior tempo reacional, causando uma maior remoção de cor (abs 420 nm) e compostos lignínicos nessas condições. Porém, ao comparar as remoções alcançadas com as diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio no instante do término da reação com dosagem de H₂O₂ de 456,9 mg/L, observa-se que a diferença entre os resultados não tem valores significativos.

Embora a remoção final não sofra interferência da concentração inicial de H₂O₂ observou-se uma pequena influência desta variável na velocidade da reação, fazendo com que os experimentos que utilizaram menores concentrações de oxidante, tenham uma velocidade levemente mais acelerada, embora essa diferença não seja significativa estatisticamente, conforme visto na tabela 18. Uma justificativa para este fenômeno pode ser o fato de que grandes quantidades de peróxido de hidrogênio podem agir como sequestrantes de radicais hidroxila, causando o efeito de redução na velocidade reacional - conforme descrito pela equação 15 (capítulo 3.3.4.1).

5.1.2.3 *Redução percentual final de DBO_{5,20}*

A figura 27 apresenta os resultados de redução percentual de DBO_{5,20} nas diferentes condições experimentais adotadas. Cada par de colunas abaixo representa os resultados nas mesmas condições de pH inicial e concentração de lã de aço e diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio.

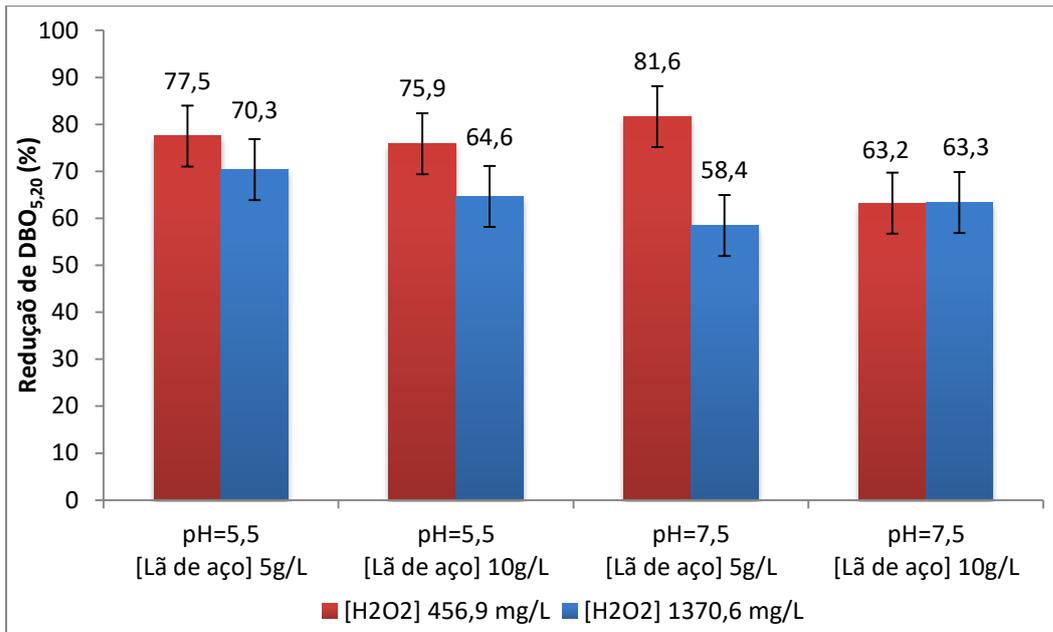


Figura 27. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na redução percentual de DBO_{5,20}

O gráfico da Figura 27 mostra a influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na redução percentual final de DBO. Uma comparação dos resultados em cada uma das condições experimentais mostra que, os experimentos que adotaram uma menor dosagem de H₂O₂ forneceram melhores resultados de remoção de matéria orgânica biodegradável. Este resultado estaria condizente com o esperado, uma vez que o excesso deste oxidante pode prejudicar a reação, agindo como sequestrante de radicais hidroxila, conforme já citado acima. Mesmo que haja essa diferença entre as remoções de DBO com 456,9 mg/L e 1370,6 mg/L de peróxido de hidrogênio, exceto no caso do pH 7,5 e concentração de lã de aço 10g/L, as mesmas se encontram dentro da faixa de erro experimental, o que faz com que possam ser consideradas uma mesma remoção final de DBO. Assim, como dito na análise estatística de experimentos, a concentração inicial de peróxido de hidrogênio não influencia significativamente nesta variável dependente.

5.1.2.4 Redução percentual final de DQO

A figura 28 apresenta os resultados de redução percentual de DQO nas diferentes condições experimentais adotadas. Cada par de colunas abaixo representa os resultados nas mesmas condições de pH inicial e concentração de lã de aço e diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio.

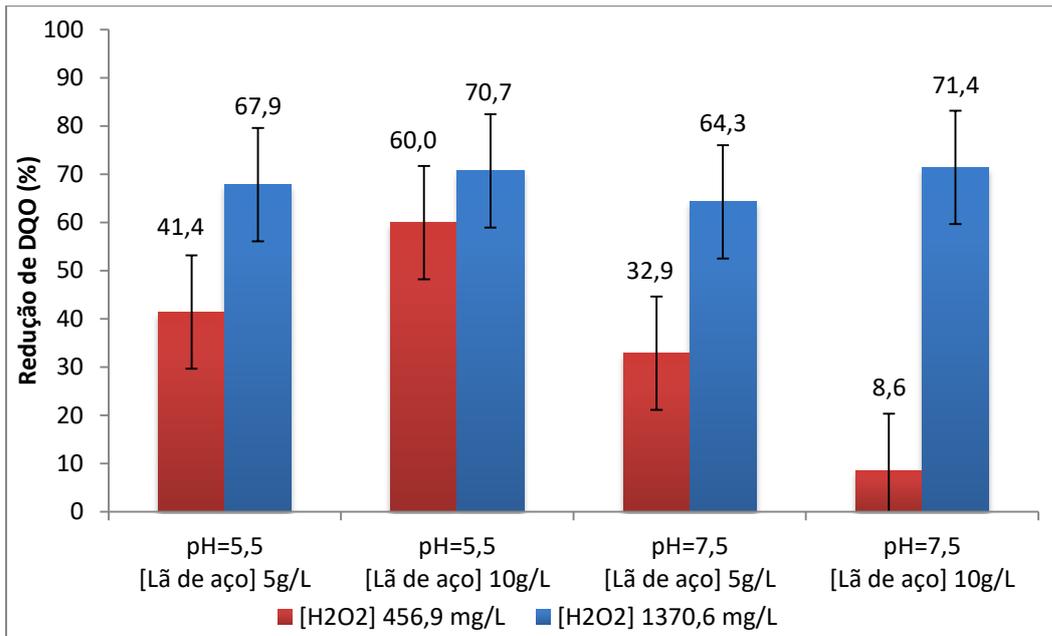


Figura 28. Influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na redução percentual de DQO

Analisando a figura 28 pode-se perceber que nas condições de pH 7,5 e concentração de lã de aço de 5g/L e 10g/L a concentração inicial de peróxido de hidrogênio interfere no resultado de remoção de DQO. Nessas condições, a maior dosagem de H₂O₂ gera resultados até 62,8% maiores do que com a menor dosagem (observa-se que, nessas condições com concentração de peróxido de hidrogênio de 456,9 mg/L a redução de DQO apresenta fortes indícios de inconsistência). Ainda assim, os demais experimentos não apresentam uma diferença significativa na remoção de DQO com a mudança na dosagem de oxidante. Observando na Tabela 20 o efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na variável de resposta DQO, pode-se ver que o mesmo apresenta um valor relativamente alto, o que pode ser justificado pelos experimentos nas condições de pH e concentração de lã de aço citados acima, porém, levando em consideração o erro experimental, este efeito passa a não ser mais significativo.

Assim, pode-se dizer que há uma tendência de que maiores concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio levem a maiores remoções de DQO. Ainda assim, esse é um efeito que não possui significância estatística.

5.1.3 Efeito da Concentração de Lã de aço

O segundo reagente de reação de Fenton é o Fe^{2+} . No caso do processo Fenton-Zero com lã de aço, esta é responsável por fornecer a quantidade de ferro necessária para a reação de oxidação. Uma dosagem ideal de Ferro é interessante uma vez que, assim como no caso do peróxido de hidrogênio, quantidades elevadas de íons ferroso na solução fazem com que a reação de captura dos radicais hidroxila para a produção do íon férrico seja favorecida, podendo levar a um efeito de coagulação férrica. Assim, prejudicando o processo de oxidação da matéria orgânica (NEYENS, E., & BAEYENS, J., 2003; BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

Os itens seguintes apresentam a influência da quantidade inicial de lã de aço na variação das variáveis de resposta investigadas.

5.1.3.1 Redução de COT

As figuras 29 a 32 apresentam a influência da concentração inicial de lã de aço na redução de carbono orgânico total com o tempo.

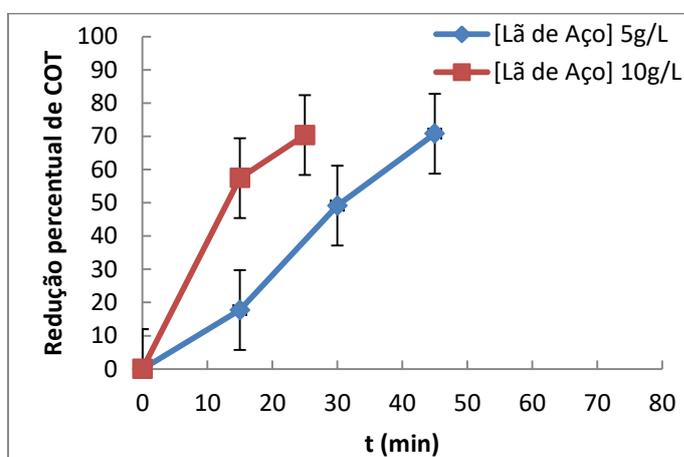


Figura 29. Influência da concentração de lã de aço - $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 456,9mg/L e pHo 5,5 - Na redução percentual de COT com o tempo

Uma análise da Figura 29 mostra que, nas condições adotadas nos experimentos em questão, a concentração de lã de aço de 10 g/L implica em uma maior velocidade de mineralização, reduzindo 50% do COT inicial em 13 minutos, enquanto com 5 g/L de lã de aço são necessários 30,6 minutos para essa mesma remoção. Ainda assim, as remoções finais de COT apresentam valores bastante próximos (70,4% em 25 minutos para 10g/L de lã de aço e 70,8% em 45

minutos para 5g/L de lã de aço), cor (abs 420 nm) corroborando com o fato da concentração inicial de lã de aço não ser variável significativa na remoção de COT.

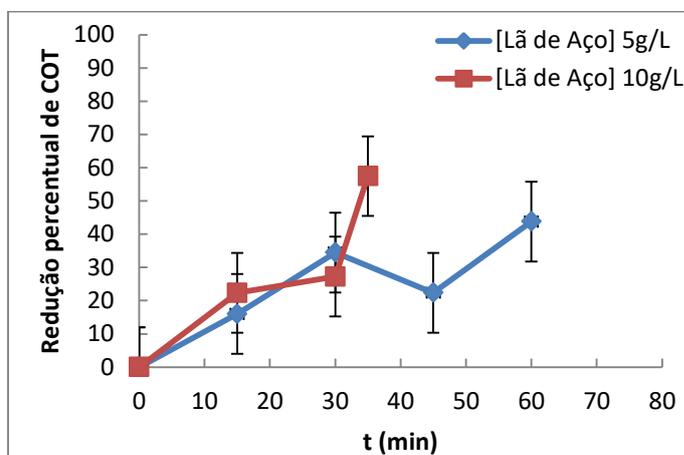


Figura 30. Influência da concentração de lã de aço - $[H_2O_2]$ 1370,6 mg/L e pHo 5,5 - Na redução percentual de COT com o tempo

Pela Figura 30 observa-se que ambas as concentrações de lã de aço apresentam uma cinética de mineralização semelhante até os 30 minutos tempo no qual a diferença de redução de COT é de apenas 7% (diferença dentro do erro experimental). Após esse período a velocidade aumenta para a maior concentração de COT, levando a uma mineralização de 57,5% em 35 minutos. Já o experimento com 5 g/L de lã de aço durou até os 60 minutos, tendo como resultado final um redução de 43,8% no COT inicial. A diferença entre as remoções finais foi de 13,7%, sendo a condição de 10g/L de lã de aço a mais eficiente, ainda que essa diferença se encontre dentro do erro experimental.

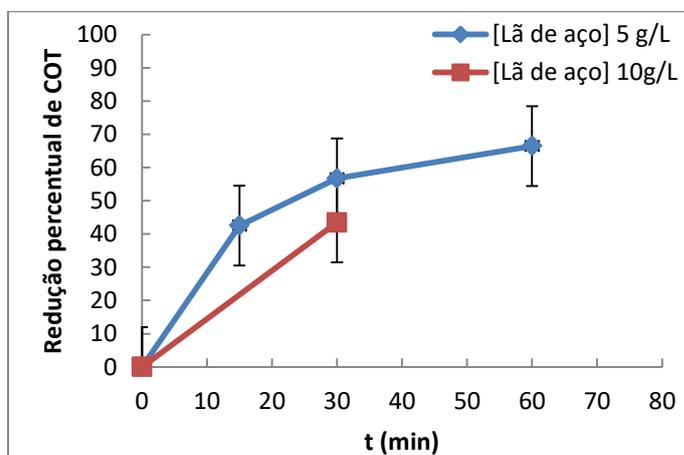


Figura 31. Influência da concentração de lã de aço - $[H_2O_2]$ 456,9mg/L e pHo 7,5 - Na redução percentual de COT com o tempo

Pode-se ver pela Figura 31 que com 10 g/L de lã de aço o valor do COT alcança uma remoção final de 43,5% em 30 minutos. Já o experimento com 5 g/L de lã de aço apresenta uma queda no COT até os trinta minutos, com remoção de 56,7% na COT, após esse período o carbono orgânico total apresenta uma queda na velocidade da reação, chegando a uma mineralização final de 66,5% em 60 minutos. No caso das condições adotadas a menor concentração de lã de aço apresentou a tendência de uma menor eficiência na mineralização da matéria orgânica, embora essa diferença se encontre dentro do erro experimental.

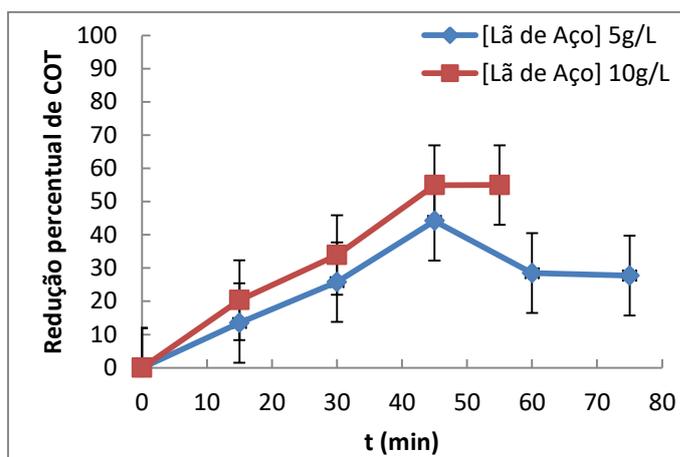


Figura 32. Influência da concentração de lã de aço - [H₂O₂] 1370,6 mg/L e pHo 7,5 - Na redução percentual de COT com o tempo

Pela Figura 32 pode-se observar que o experimento com maior concentração inicial de lã de aço apresenta uma maior velocidade, chegando a remoção de 50% do carbono orgânico presente inicialmente em 41,5 minutos de reação, enquanto que o experimento com 5 g/L não alcança essa porcentagem de mineralização nos 75 minutos de experimento. Assim, pode-se dizer também que a remoção final de COT apresenta a tendência de ser maior com 10 g/L de lã de aço (27,2% maior – estando dentro do erro experimental).

A partir de uma análise das figuras 29 a 32 pode-se dizer que o aumento na concentração de lã de aço de 5 g/L para 10 g/L promove um aumento na velocidade de mineralização dos compostos orgânicos presentes no efluente em questão. Uma justificativa para este fenômeno pode ser o fato de que uma maior concentração de lã de aço possui maior área superficial e, conseqüentemente, maior superfície de contato entre o efluente e o ferro zero valente, facilitando a passagem de Fe⁰ para solução e a geração de íons Fe²⁺ e Fe³⁺, assim, com mais

íons disponíveis para a reação com o peróxido de hidrogênio e geração de radicais hidroxila. No que diz respeito à remoção final de COT (mineralização da matéria orgânica) a maior parte dos casos não apresenta diferenças significativas (quando considerado o erro experimental) com 5 g/L e 10 g/L de lã de aço, assim, esta variável independente não influencia significativamente na mineralização do efluente.

5.1.3.2 Redução de Cor (abs 420 nm) e Compostos Lignínicos (Abs 280nm)

As figuras 33 a 36 apresentam os resultados de redução de Abs 420 nm (redução de cor) e 280 nm (redução de compostos lignínicos) para as diferentes condições experimentais adotadas. Cada par de gráficos a seguir se encontra em uma mesma condição de pH inicial e concentração inicial de peróxido de hidrogênio e diferentes concentrações lã de aço.

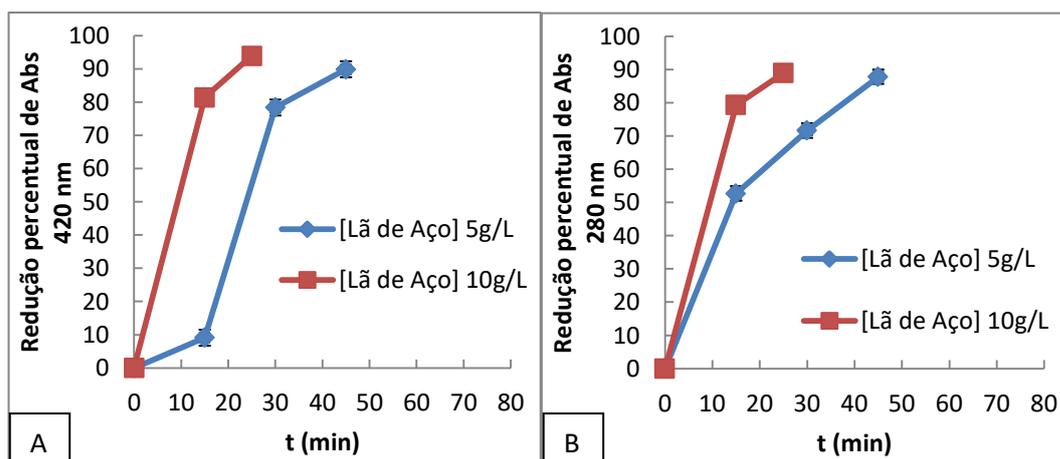


Figura 33. Influência da concentração de lã de aço - $[H_2O_2]$ 456,9mg/L e pHo 5,5 - A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo

A partir da Figura 33 (A e B), é possível observar que a remoção de cor (abs 420 nm) e a remoção de compostos lignínicos apresentam o mesmo comportamento no caso da concentração inicial de lã de aço de 10g/L, tendo seus tempos de meia vida próximos (9,5 minutos para redução de cor (abs 420 nm) e 9,2 para redução de compostos lignínicos). Para o caso da menor concentração de lã de aço, a curva da redução de cor (abs 420 nm) apresenta uma velocidade um pouco mais baixa em relação à redução de compostos lignínicos nos primeiros 15 minutos, o que pode ser comprovado pelos tempos de meia vida – 23,9 minutos para remoção de cor (abs 420 nm) e 14,2 minutos para remoção de compostos lignínicos. Pode-se ver que tanto na remoção de cor (abs 420 nm) quanto na

remoção de compostos lignínicos a curva referente à 5g/L de lã de aço apresenta velocidade menor. Ainda que a cinética das reações com 5 e 10 g/L de lã de aço seja diferente, a remoção final de cor (abs 420 nm) e compostos lignínicos não apresenta valores significativamente diferentes (4,1% de diferença no caso da cor (abs 420 nm) e 1,2% no caso dos compostos lignínicos), o que indica que, a concentração inicial de lã de aço, nas condições destes experimentos, não influencia significativamente na redução final de cor (abs 420 nm) e de compostos lignínicos.

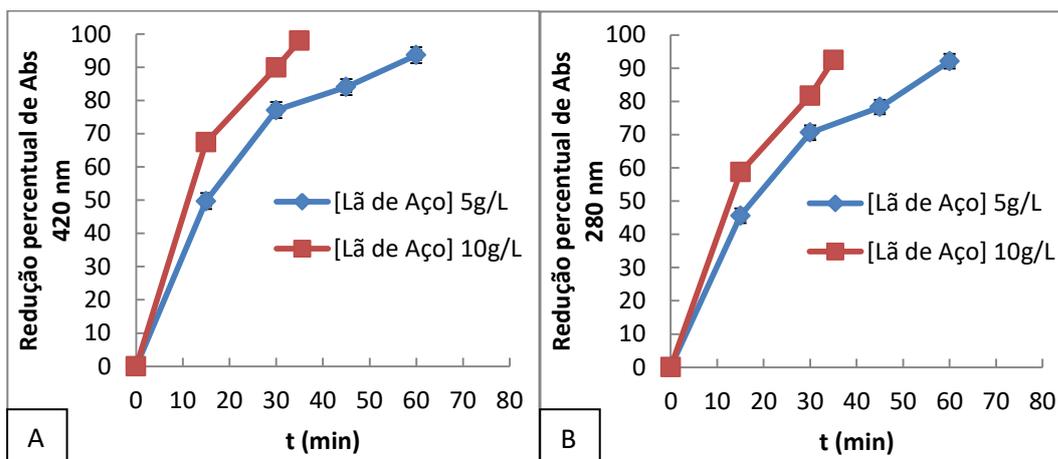


Figura 34. Influência da concentração de lã de aço - [H₂O₂] 1370,6 mg/L e pH 5,5 - A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo

Pela Figura 34 A e B, pode-se dizer que a redução de cor (abs 420 nm) e de compostos lignínicos apresentam o mesmo comportamento. Tanto na figura A quanto na B pode-se perceber uma velocidade de reação maior no caso da concentração inicial de lã de aço de 10 g/L, o que pode ser visto pelos tempos de meia vida (figura A: [Lã de aço] 5 g/L 15,2 minutos, [Lã de aço] 10 g/L 11,1 minutos; figura B: [Lã de aço] 5 g/L – 17,7 minutos, [Lã de aço] 10 g/L 12,8 minutos). Como se pode ver a remoção final de Abs 420 nm não apresenta resultados significativamente diferentes. Da mesma maneira, a remoção de compostos lignínicos apresenta valores praticamente iguais ao final das reações (92,1% para 5g/L de lã de aço e 92,5% para 10 g/L de lã de aço).

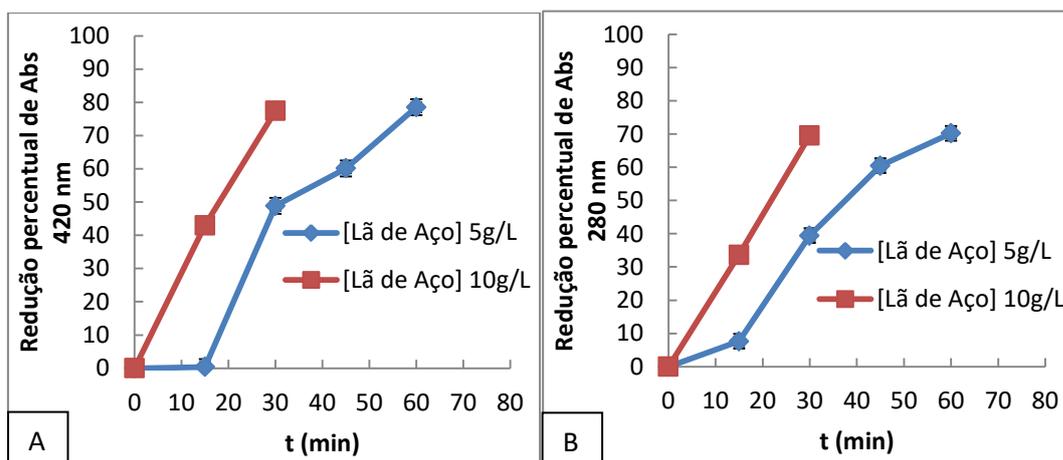


Figura 35. Influência da concentração de lã de aço - $[H_2O_2]$ 456,9mg/L e pHo 7,5 - A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo

Os experimentos apresentados na Figura 35 (A e B), assim como os anteriores, apresentam uma maior velocidade na condição de concentração de lã de aço de 10 g/L. As curvas de remoção de cor (abs 420 nm) e compostos lignínicos para esta concentração apresentam perfil igual, com tempos de meia vida de 18,1 minutos na remoção de cor (abs 420 nm) e 21,8 minutos na remoção de compostos lignínicos. Já o experimento com 5g/L de lã de aço apresenta tempos de meia vida maiores (32,5 minutos para a remoção de cor (abs 420 nm) e 37,5 minutos para remoção de compostos lignínicos), uma vez que suas curvas demonstram um perfil de velocidade mais lento. Ainda que a cinética das reações seja diferente, os dois experimentos representados pela figura apresentam a mesma remoção final tanto de cor (abs 420 nm) (próximo a 78%) quanto de compostos lignínicos (70%).

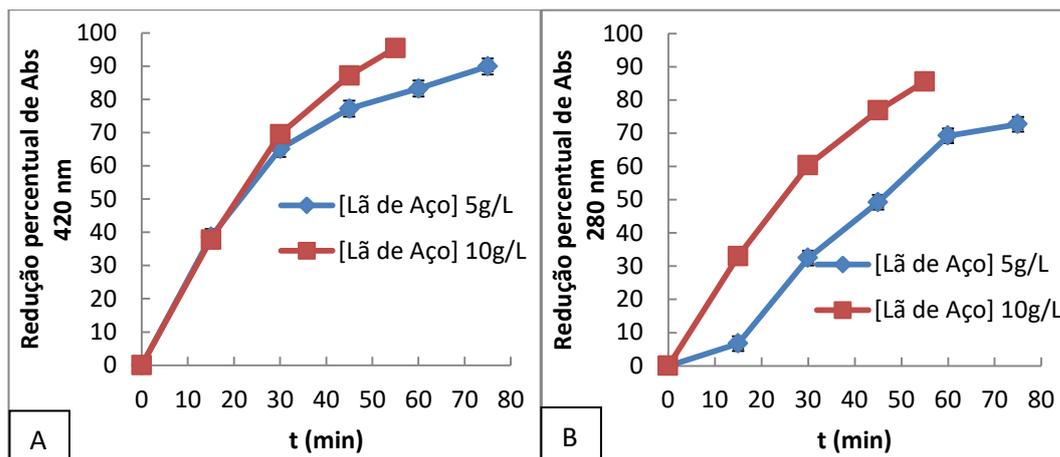


Figura 36. Influência da concentração de lã de aço - $[H_2O_2]$ 1370,6 mg/L e pHo 7,5 - A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo

Pela Figura 36, é possível observar um comportamento diferente na remoção de cor (abs 420 nm) em relação à remoção de compostos lignínicos para 5 g/L de lã de aço. Neste experimento a velocidade de remoção de cor (abs 420 nm) é mais elevada do que a de remoção de compostos lignínicos, o que fica evidenciado ao se comparar os tempos de meia vida de ambas as reações – 21,5 minutos para a remoção de cor (abs 420 nm) e 45,6 minutos para remoção de compostos lignínicos. Já o experimento com 10g/L de lã de aço apresenta o mesmo perfil cinético tanto para a remoção de cor (abs 420 nm) quanto para a remoção de compostos lignínicos, com tempos de meia vida de 20,8 minutos e 24,3 minutos respectivamente. No que diz respeito à remoção final dos parâmetros, observa-se uma remoção igual, considerando o erro experimental, da cor (abs 420 nm) nas duas condições (5,5% de diferença) e uma diferença maior, na remoção de compostos lignínicos (12,8%).

Uma análise dos gráficos das figuras 33 a 36 permite dizer que, a concentração inicial de lã de aço possui uma maior influência na cinética das reações de remoção de cor (abs 420 nm) e de compostos lignínicos, sendo a mesma significativa no caso da remoção de compostos lignínicos. Conforme mostrado na análise estatística dos resultados obtidos, a análise gráfica confirma que o aumento da concentração de lã de aço de 5 g/L para 10 g/L acelera a reação, reduzindo seu tempo de meia vida. Isso pode se dar já que quanto maior a quantidade inicial de lã de aço, maior a superfície de ferro zero exposta à solução, assim, espera-se que uma maior concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} seja gerada, estando

portando mais íons disponíveis para reagirem com o H_2O_2 no processo Fenton. Ainda que a cinética reacional sofra interferência desta variável independente, nas condições testadas, a mesma não influencia significativamente nas remoções finais de cor (abs 420 nm) e compostos lignínicos, que se mantêm com valores muitos próximos nas duas condições de concentração de lã de aço estudadas.

5.1.3.3 Redução Percentual final de $DBO_{5,20}$

A figura 37 apresenta os resultados de redução percentual de $DBO_{5,20}$ nas diferentes condições experimentais adotadas. Cada par de colunas abaixo representa os resultados nas mesmas condições de pH inicial e concentração inicial de peróxido de hidrogênio e diferentes concentrações de lã de aço.

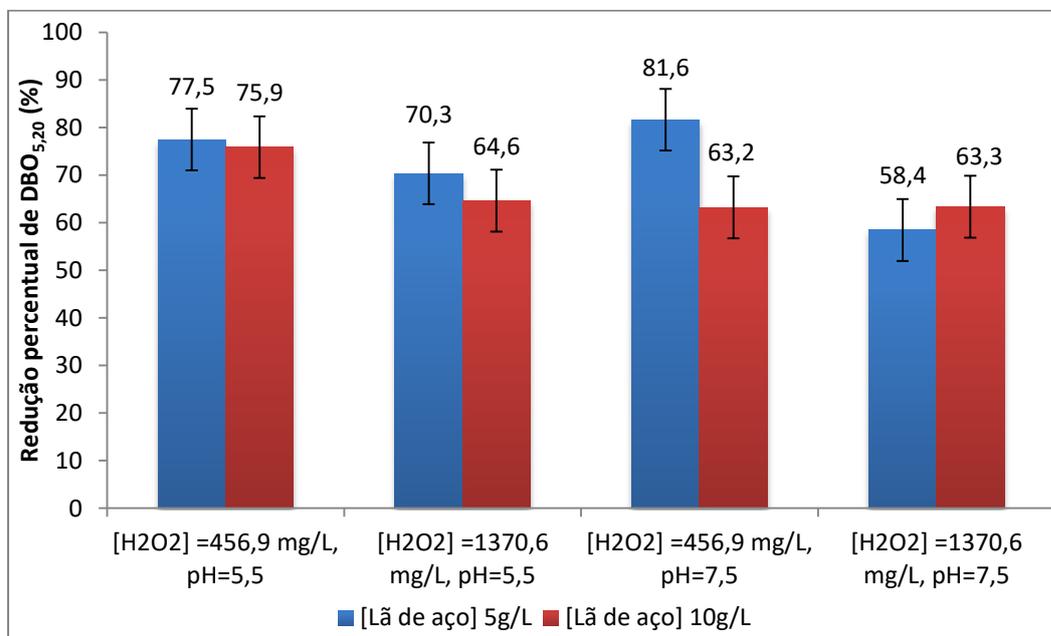


Figura 37. Influência da concentração de lã de aço na redução percentual de $DBO_{5,20}$

Conforme pode ser visto na Figura 37, comparando a remoção percentual em cada condição com as duas diferentes concentrações de lã de aço percebe-se que não há uma diferença significativa. As diferenças percentuais entre as remoções com 5g/L de lã de aço e 10 g/L de lã de aço se encontram dentro da faixa de erro, desta forma, as remoções podem ser consideradas iguais. Assim, cor (abs 420 nm) corroborando o que foi encontrado na análise estatística dos dados, a lã de aço, nas concentrações estudadas, não influencia na remoção de DBO. Ainda assim, em 3 das 4 condições observadas pode-se ver que existe a tendência de

que as menores concentrações de lã de aço promovem uma maior redução percentual final de DBO.

5.1.3.4 Redução Percentual final de DQO

A figura 38 apresenta os resultados de redução percentual de DQO nas diferentes condições experimentais adotadas. Cada par de colunas abaixo representa os resultados nas mesmas condições de pH inicial e concentração inicial de peróxido de hidrogênio e diferentes concentrações de lã de aço.

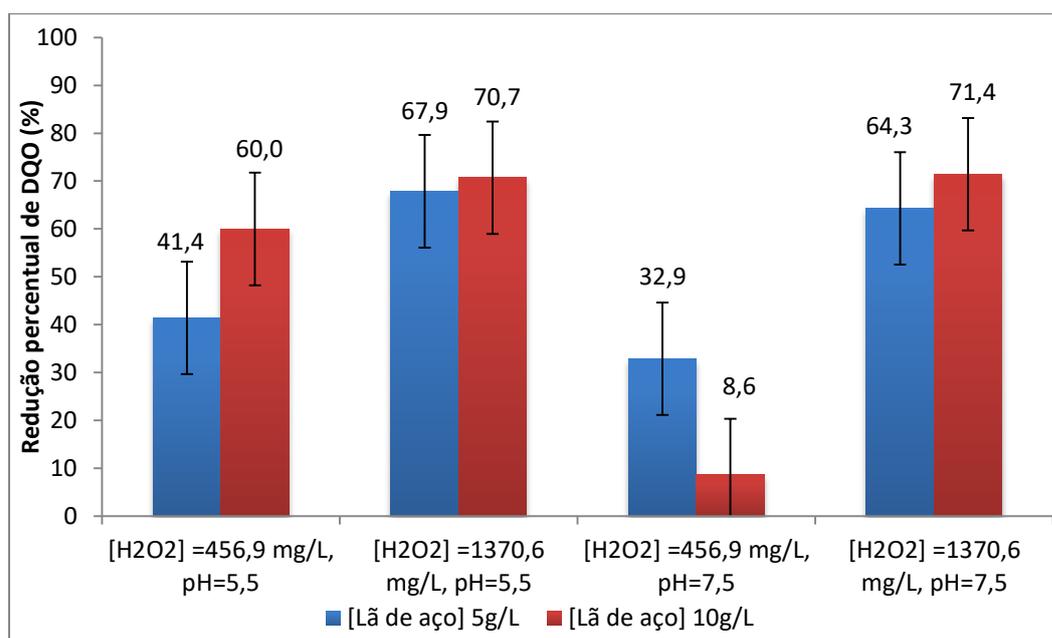


Figura 38. Influência da concentração de lã de aço na redução percentual de DQO

Da mesma forma que na remoção da DBO, uma comparação da redução percentual de DQO (Figura 38) também mostra que a concentração de lã de aço não interfere para diferenças na medida. Conforme pode ser observado, as diferenças nas remoções encontradas para cada condição com 5 e 10g/L de Lã de aço estão dentro da faixa de erro, assim, podendo ser consideradas iguais. Observando o gráfico, pode-se ver que, desconsiderando o erro experimental, a maior concentração de lã de aço apresenta a tendência de promover maiores reduções de DQO, o que seria previsto, uma vez que neste caso haveria uma maior área superficial de Fe^0 exposta, disponível para o processo oxidativo.

5.1.4 Efeito do pH inicial

Conforme já citado anteriormente, o pH é um parâmetro importante quando se trata de reações do tipo Fenton. É consenso na literatura que a geração de radicais hidroxila nos processos do tipo Fenton é favorecida em pHs na faixa ácida (entre 3,5 e 4) evitando a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. (LOURES et. al, 2013; PAWAR e GAWANDES, 2015; KWON et. al, 1999; NEYENS, E., & BAEYENS, J., 2003).

Os itens seguintes apresentam a influência do pH inicial adotado em cada um dos experimentos nas variáveis de resposta investigadas.

5.1.4.1 Redução de COT

As figuras 39 a 42 apresentam a influência do pH inicial na redução de carbono orgânico total com o tempo.

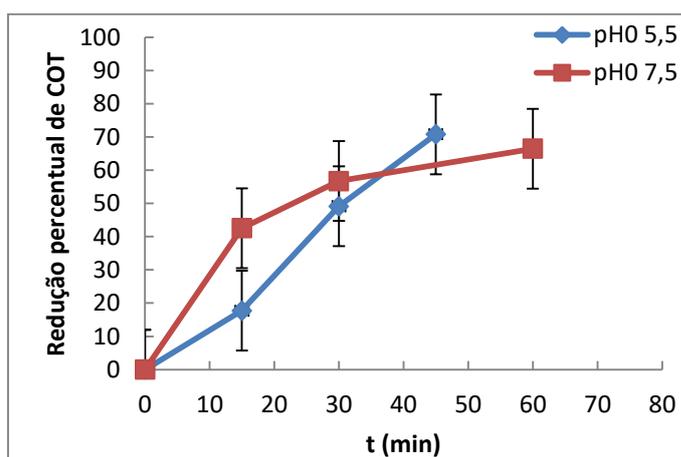


Figura 39. Influência do pH inicial - $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 456,9mg/L e $[\text{Lã de aço}]$ 5g/L - Na redução percentual de COT com o tempo

Analisando a Figura 39, pode-se ver que a reação com pH 7,5 apresenta uma maior velocidade nos primeiros 30 minutos de reação, o que é indicado pela remoção de 49,1% do COT neste tempo em pH 5,5 e 56,7% em pH 7,5. Após esse período a curva apresenta uma redução na sua velocidade, até o final da reação. A remoção final de COT não apresenta valores significativamente diferentes, sendo de 70,8% em pH 5,5 e 66,5% em pH 7,5. Os resultados expostos nesse gráfico indicam que o pH inicial não interfere na mineralização final do efluente, conforme sugerido pelo planejamento experimental realizado.

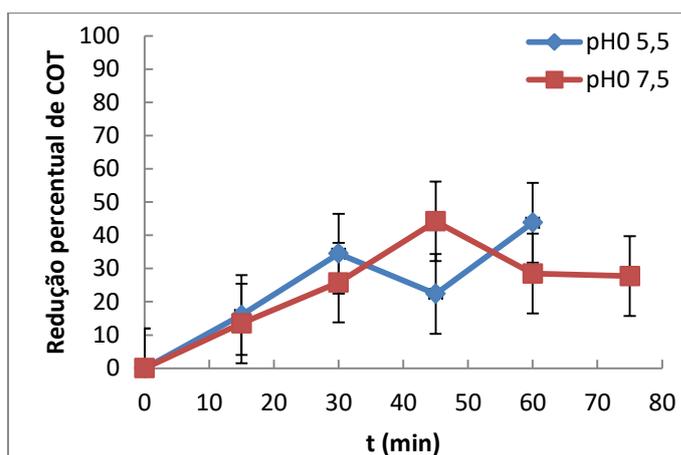


Figura 40. Influência do pH inicial - $[H_2O_2]$ 1370,6 mg/L e [Lã de aço] 5g/L - Na redução percentual de COT com o tempo

A Figura 40 indica que nas condições de 1370,6 mg/L e 5 g/L de lã de aço a redução de COT possui uma velocidade um pouco maior no caso de pH inicial de 5,5 até os 30 minutos, quando a redução percentual de COT com pH 5,5 é de 34,5% enquanto com pH 7,5 é 25,8%. Após esse período, a influência do pH aparenta ser maior, gerando perfis diferentes nas curvas. Ao final da reação, o pH inicial 5,5 apresentou-se mais eficiente, mineralizando 43,8% do efluente, 16,1% a mais do que o mineralizado com pH inicial 7,5 (que possui 15 minutos a mais de reação). Ainda assim, essa diferença se encontra dentro do erro experimental, podendo ser desconsiderada.

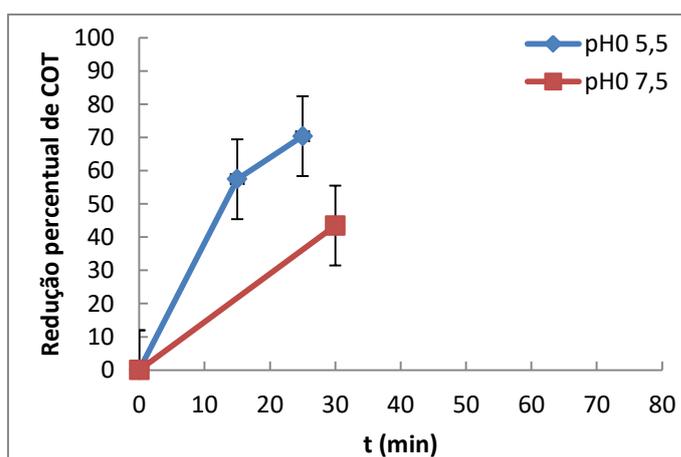


Figura 41. Influência do pH inicial - $[H_2O_2]$ 456,9 mg/L e [Lã de aço] 10g/L - Na redução percentual de COT com o tempo

Conforme pode ser observado, a Figura 41 mostra que nas condições de 456,9 mg/L de peróxido de hidrogênio e 10 g/L de lã de aço os experimentos com pH 5,5 e 7,5 apresentam um perfil semelhante ao longo da reação. Em pH 7,5

o COT do efluente decai em 30 minutos, alcançando 43,47% de mineralização. Já em pH 5,5 o decaimento até os 15 minutos possui uma velocidade, aparentemente, maior do que o experimento em pH 7,5, decaindo 57,5% nesta primeira etapa. Ao final, a reação em pH 5,5 causa uma mineralização de 70,4% na matéria orgânica presente inicialmente no efluente.

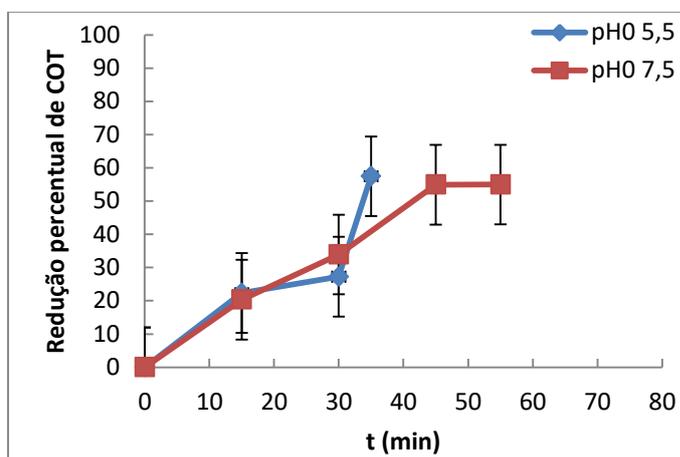


Figura 42. Influência do pH inicial - [H₂O₂] 1370,6 mg/L e [Lã de aço] 10g/L - Na redução percentual de COT com o tempo

As curvas apresentadas na Figura 42 indicam que a velocidade de reação nos dois valores de pH investigados é muito semelhante nos primeiros 30 minutos. Nesta primeira etapa, a diferença entre os percentuais de mineralização é de apenas 6,7%. Após esse período, observa-se uma leve mudança no comportamento das reações, na qual a velocidade da reação com pH 5,5 é acelerada, levando a uma redução final de COT de 57,5% em 35 minutos. Já no caso do processo com pH 7,5, a velocidade decai após os 30 minutos iniciais, resultando em uma mineralização de 55,0% em 55 minutos de reação, valor apenas 2,5% menor do que no outro caso.

Como pode ser visto pelas figuras 39 a 42 o pH, nas faixas estudadas, não aparenta causar um efeito significativo na mineralização dos compostos orgânicos presentes no efluente estudado.

5.1.4.2 Redução de Cor (abs 420 nm) e Compostos Lignínicos (Abs 280nm)

As figuras 43 a 46 apresentam os resultados de redução de Abs 420 nm (redução de cor) e 280 nm (redução de compostos lignínicos) para as diferentes condições experimentais adotadas. Cada par de gráficos a seguir se encontra em

uma mesma condição de concentração de lã de aço e concentração inicial de peróxido de hidrogênio e diferentes valores de pH inicial.

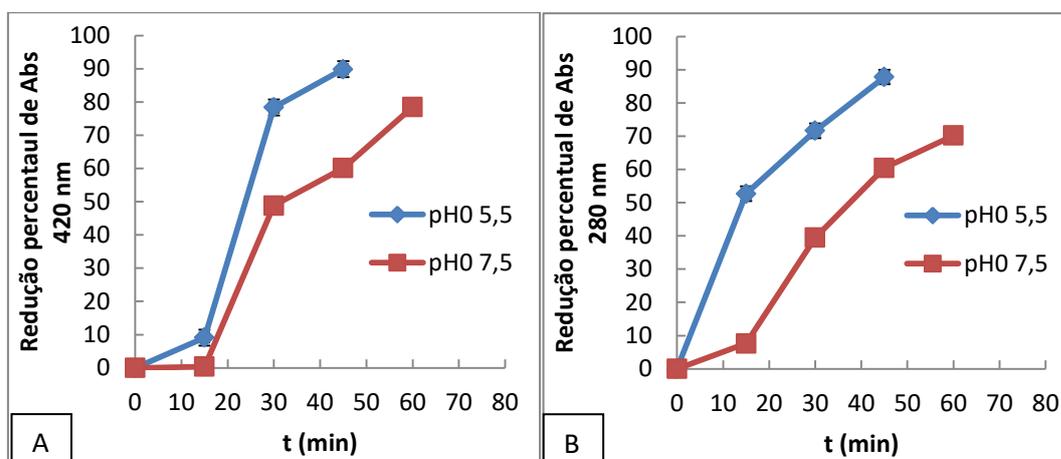


Figura 43. Influência do pH inicial - [H₂O₂] 456,9mg/L e [Lã de aço] 5g/L - A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo

Ao contrário do que ocorre para a maioria dos casos na influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio e da concentração inicial de lã de aço, os gráficos da Figura 43 não apresentam perfis muito semelhantes. Para o caso da remoção da cor (abs 420 nm) (Figura 43- A), pode-se observar que nos dois diferentes pHs aplicados, nas condições do experimento, a remoção de cor (abs 420 nm) apresenta, nos primeiros quinze minutos, um período de cinética mais lenta (período de indução). Após esse período, as velocidades das reações aumentam, de maneira que a reação de pH 5,5, que possuía velocidade menor no início, passa a ter uma velocidade maior do que a do experimento com pH 7,5. A maior velocidade no experimento com pH 5,5 pode ser vista pela comparação dos tempos de meia vida (28,9 minutos para pH 5,5 e 32,5 minutos para pH 7,5). Além da maior velocidade de reação, o experimento com pH 5,5 também apresenta maior remoção final de cor (abs 420 nm), 89,9%, enquanto o experimento com pH 7,5 removeu apenas 78,5%.

No caso da figura 43-B, pode-se perceber que, para a reação de remoção de compostos lignínicos, a velocidade da reação com pH 5,5 é superior durante todo o experimento. Esta grande diferença nas cinéticas reacionais se refletem no tempo de meia vida, que possui valor 14,2 minutos para pH 5,5 e 37,5 minutos em pH 7,5. Assim como no caso da remoção da cor (abs 420 nm), o experimento com

pH 5,5 também obteve maior remoção de compostos lignínicos, sendo a remoção deste 17,6% maior do que a do experimento com pH 7,5.

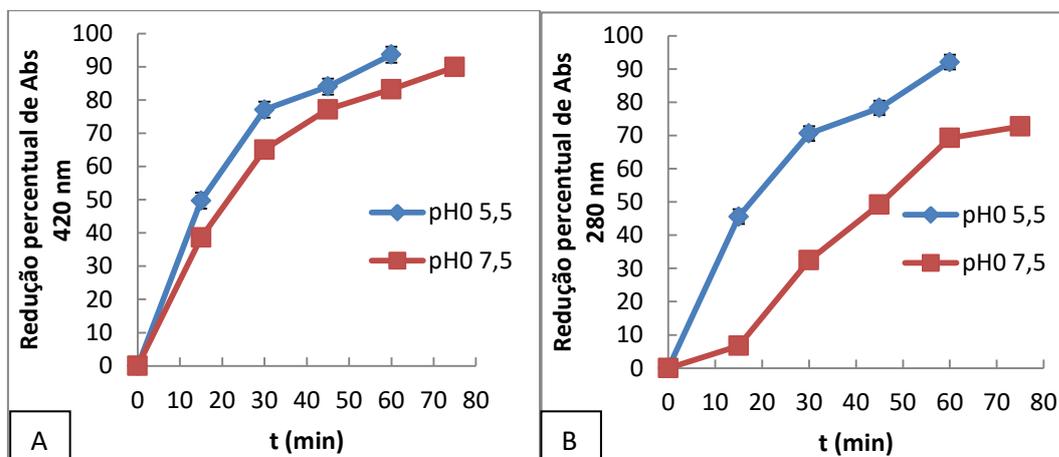


Figura 44. Influência do pH inicial - - [H₂O₂] 1370,6 mg/L e [Lã de aço] 5g/L - A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo

Pela Figura 44-A, pode-se observar que os perfis das curvas com os dois valores de pH são semelhantes. Uma análise dessa imagem permite dizer que a mudança no pH não causa um efeito significativo na remoção da cor (abs 420 nm) nas condições adotadas, com remoção de 50% em 15,2 minutos para pH 5,5 e em 21,5 minutos para pH 7,5. As remoções finais de cor (abs 420 nm) também não apresentam diferenças significativas (3,7%).

Ao contrário do ocorrido na remoção de cor (abs 420 nm), a Figura 44-B indica uma grande diferença na cinética da reação da remoção de compostos lignínicos. Como pode ser observado, a reação com pH 5,5 apresenta maior velocidade, com tempo de meia vida de 17,7 minutos, enquanto a reação com pH 7,5 tem tempo de meia vida de 45,6 minutos. Além disso, a redução do pH também favorece a remoção final de compostos lignínicos, o que é evidenciado pela diferença de quase 20%.

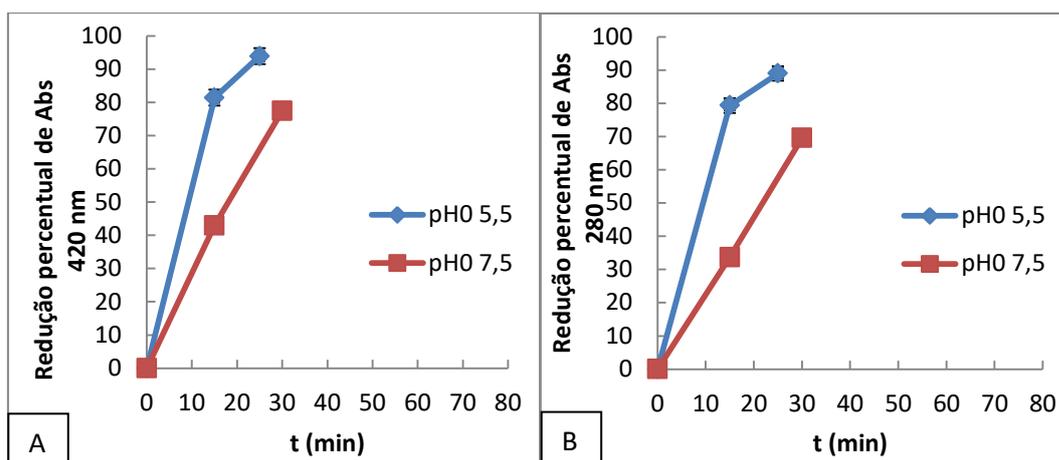


Figura 45. Influência do pH inicial - [H₂O₂] 456,9 mg/L e [Lã de aço] 10g/L - A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo

Pela Figura 45 A e B, pode-se dizer que a redução de cor (abs 420 nm) e de compostos lignínicos apresentam o mesmo comportamento. Tanto na figura A quanto na B pode-se perceber uma velocidade de reação maior no caso do pH inicial 5,5, o que pode ser visto pelos tempos de meia vida (figura A: pH 5,5 9,5 minutos; pH 7,5 18,1 minutos; figura B: pH 5,5 9,2 minutos; pH 7,5 21,8 minutos). Além da diferença na cinética, a redução no pH também contribui para um aumento na redução de cor (abs 420 nm) e compostos lignínicos nessas condições. Assim, a remoção final de cor (abs 420 nm) em pH 5,5 é 16,5% maior do que em pH 7,5, assim como a redução de compostos lignínicos é, aproximadamente 20% maior nesta condição de pH.

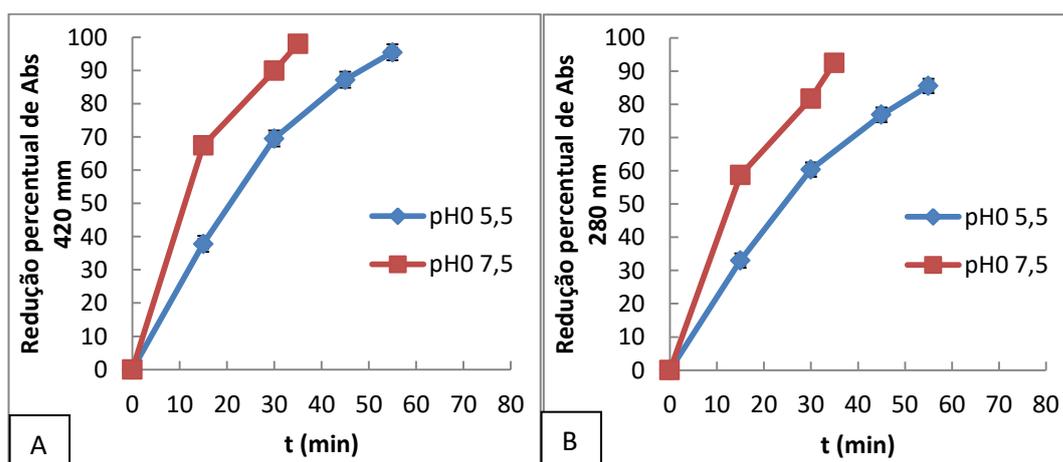


Figura 46. Influência do pH inicial - [H₂O₂] 1370,6 mg/L e [Lã de aço] 10g/L - A: Na redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Na redução de compostos lignínicos com o tempo

Da mesma maneira que o ocorrido na Figura 46, os experimentos ilustrados na Figura 46 apresentam o mesmo perfil tanto na redução de cor (abs

420 nm) quanto na redução de compostos lignínicos. Para as duas variáveis, a redução do pH favorece a cinética, aumentando a velocidade reacional. Essa diferença cinética é comprovada pelo tempo de decaimento de 50% da cor (abs 420 nm) inicial – 11,1 minutos para pH 5,5 e 20,8 minutos para 7,5 minutos - e dos compostos lignínicos iniciais – 12,8 minutos para pH 5,5 e 24,3 minutos para pH 7,5. Quanto a remoção final, a redução do pH gerou uma diferença de apenas 2,6%. Já para a remoção de compostos lignínicos, essa diferença foi um pouco mais alta, com valor de 7%. Ambas a diferenças são desprezíveis, quando levado em consideração o erro experimental.

Observando as figuras 43 a 46 em conjunto, é possível afirmar que a redução no pH não causa efeito muito significativo nem na remoção final de cor (abs 420 nm) e nem na cinética da remoção de cor (abs 420 nm). Já para os compostos lignínicos, a adoção de um pH mais baixo apresentou um efeito positivo, acelerando a velocidade da reação e influenciando na remoção final desta variável. Esse efeito causado pela mudança do pH já era esperado, uma vez que a oxidação do ferro metálico em pH na faixa ácida é mais rápida do que em pHs maiores. Além disso, por se tratar de uma reação do tipo Fenton, é sabido que o processo é favorecido em pH baixo (LOURES et. al, 2013; PAWAR e GAWANDES, 2015; KWON et. al, 1999; NEYENS, E., & BAEYENS, J., 2003).

5.1.4.3 **Redução Percentual final de $DBO_{5,20}$**

A figura 47 apresenta os resultados de redução percentual de $DBO_{5,20}$ nas diferentes condições experimentais adotadas. Cada par de colunas abaixo representa os resultados nas mesmas condições de concentração de lã de aço e concentração inicial de peróxido de hidrogênio e diferentes valores de pH inicial.

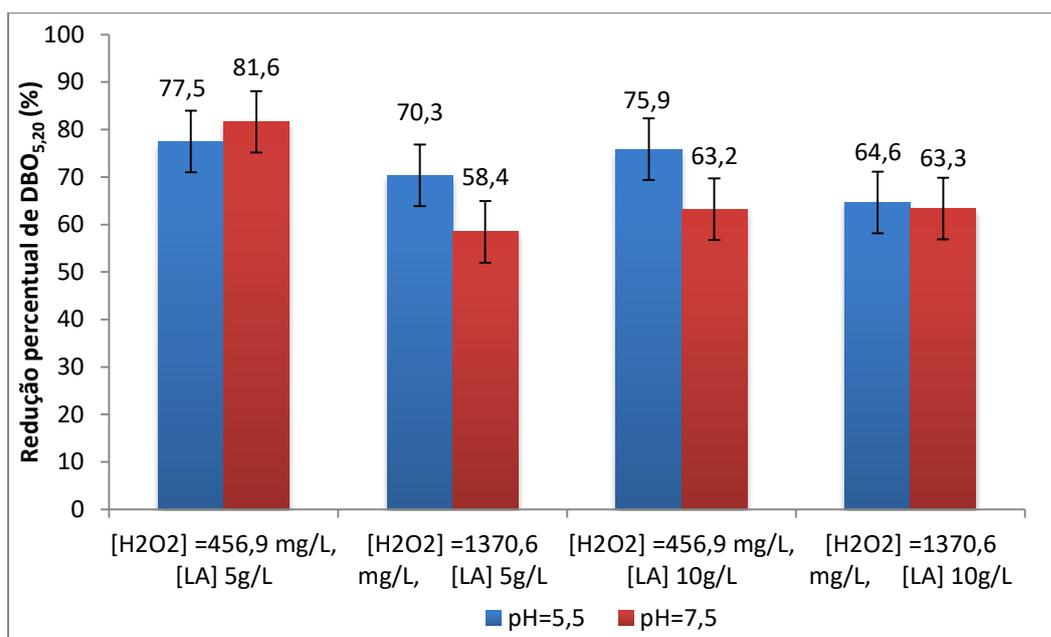


Figura 47. Influência do pH inicial na redução percentual de DBO_{5,20}

A Figura 47 mostra a influência do pH inicial na redução percentual final de DBO. Comparando os resultados em cada uma das condições experimentais pode-se ver que a remoção final de DBO em cada condição com pH 5,5 e pH 7,5 possui valores bastante próximos, estando a diferença dentro da faixa de erro experimental. Assim, é possível afirmar que, nos níveis escolhidos para compor o planejamento experimental, o pH não possui influência significativa na remoção de matéria biodegradável, ainda que seja observada uma tendência de menores valores de pH serem mais eficientes na redução de DBO.

5.1.4.4 Redução Percentual final de DQO

A figura 48 apresenta os resultados de redução percentual de DQO nas diferentes condições experimentais adotadas. Cada par de colunas abaixo representa os resultados nas mesmas condições de concentração de lã de aço e concentração inicial de peróxido de hidrogênio e diferentes valores de pH inicial.

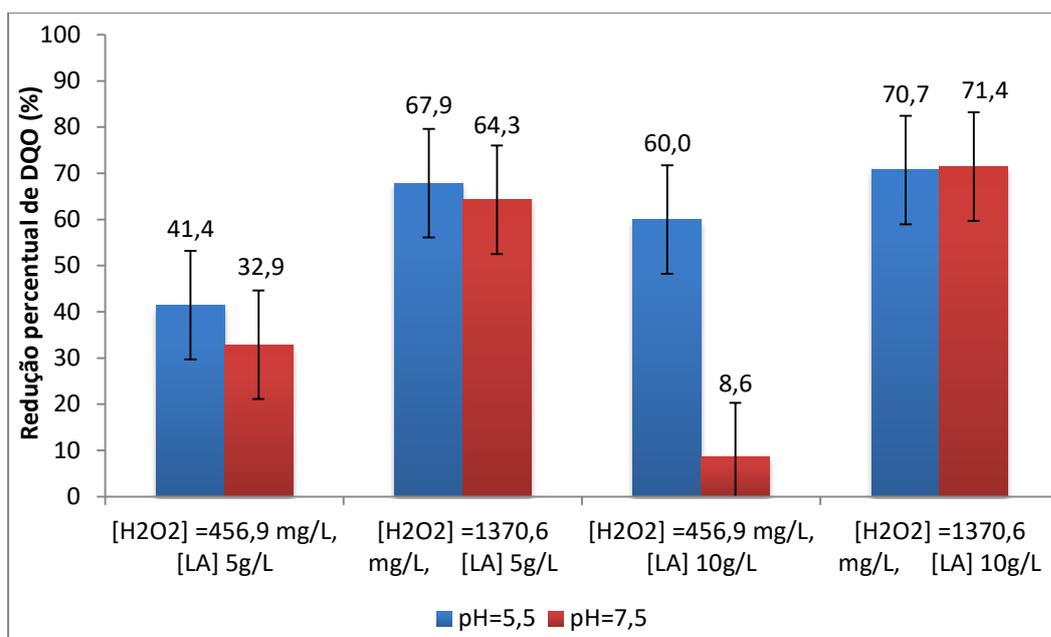


Figura 48. Influência do pH inicial na redução percentual de DQO

Uma comparação dos resultados presentes no gráfico da Figura 48 em cada uma das condições experimentais, mostra que, apenas na condição de concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 456,9 mg/L e 10g/L de lã de aço a mudança do pH de 5,5 para 7,5 apresenta uma diferença na remoção de DQO com valor maior do que o erro experimental, embora, conforme já citado acima, este ponto em pH 7,5 apresente indícios de inconsistência. Nessas condições o experimento com pH 5,5 apresentou uma maior eficiência, conforme seria o esperado, uma vez que o processo Fenton é mais eficaz em pH mais ácidos. Ainda que os experimentos nas condições citadas acima tenham apresentado diferenças nos resultados finais, os demais indicam que o pH nesta faixa de operação não apresenta um efeito significativo na remoção de DQO, já que as diferenças se encontram dentro da faixa de erro experimental.

Uma comparação entre os resultados obtidos permite dizer que nem sempre a remoção de cor (abs 420 nm) e compostos lignínicos está diretamente ligada à mineralização da matéria orgânica presente no efluente. A reação do processo Fenton zero pode promover apenas a fragmentação de algumas moléculas presentes, sem transformá-la em CO₂ e água. Ainda assim, essa variação nas moléculas presentes pode causar a redução na cor (abs 420 nm) do

efluente, já que a mudança na estrutura química pode remover os compostos cromóforos presentes inicialmente.

Pode-se citar também a relação entre a remoção de cor (abs 420 nm) e de compostos lignínicos, tendo casos nos quais uma maior remoção de cor (abs 420 nm) não significa uma maior remoção de compostos lignínicos, e vice versa. Isso pode se dar já que os compostos lignínicos podem não estar sofrendo mineralização, mas sim se transformando em outros compostos que absorvem no mesmo comprimento de onda utilizado (causando aumento na cor (abs 420 nm)), ou mesmo formando compostos lignínicos que não absorvem no comprimento de onda utilizado (caso no qual a cor (abs 420 nm) reduz mais do que os compostos lignínicos).

5.1.5 Consumo de H_2O_2 ao longo da reação

Durante todos os experimentos a concentração de peróxido de hidrogênio foi acompanhada, sendo medida em diferentes instantes de tempo. O gráfico da Figura 49 mostra a curva de concentração de peróxido de hidrogênio ao longo do tempo em um dos experimentos do ponto central. Os gráficos com a redução da concentração de peróxido de hidrogênio ao longo do tempo para os demais experimentos do planejamento experimental se encontram no Apêndice 2.

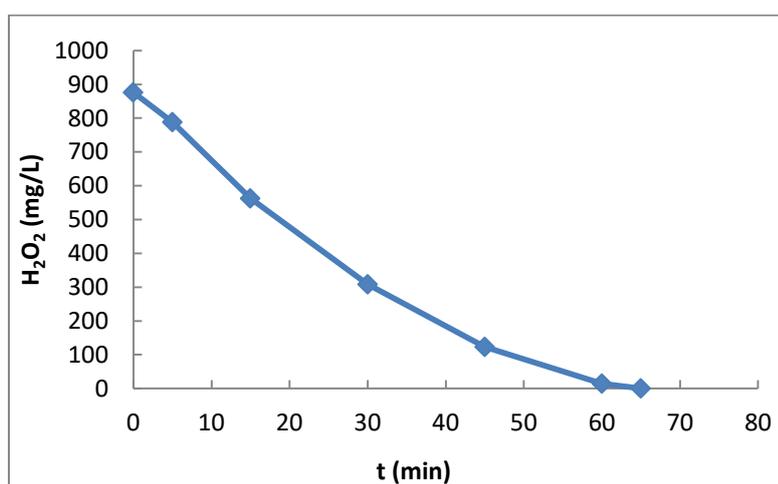
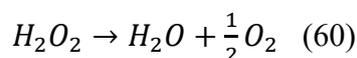


Figura 49. Decaimento da concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo durante o processo Fenton zero - pH 6,5, [H₂O₂] 913,7 mg/L e [Lã de aço] 7,5 g/L

Conforme pode ser observado, neste experimento selecionado, o decaimento do peróxido de hidrogênio ocorre com maior velocidade no início da reação, sendo 50% consumido nos primeiros 22 minutos de reação. A partir dos

30 minutos de reação, a velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio reduz gradativamente, até que o mesmo seja esgotado, em 65 minutos de reação.

Embora seja observado um comportamento semelhante nos demais experimentos que compõe este trabalho, o consumo de peróxido de hidrogênio durante o processo tratado se deve ao conjunto de reações que envolvem o processo Fenton zero, tanto na corrosão do ferro zero valente para a formação dos íons Fe^{2+} quanto para a reação com íon ferroso, responsável por formar o radical hidroxila desejado (equações 36 e 38 do capítulo 3.4). Além disso, o peróxido de hidrogênio também pode sofrer autodecomposição, em água é oxigênio (equação 60).



Desta forma, o consumo do peróxido de hidrogênio durante o processo de tratamento do efluente pelo sistema Fenton zero se trata de um sistema cinético complexo, cuja investigação detalhada foge do escopo deste projeto.

5.1.6 Variação de pH ao longo da reação

Conforme citado anteriormente, o pH da solução durante o processo Fenton zero tende a sofrer variações, como sua elevação no início do processo causada pelo consumo dos íons H^+ e geração de íons OH^- . Com a finalidade de observar as mudanças no pH ao longo do processo, o mesmo foi monitorado durante todos os experimentos, tendo sido tiradas medidas a cada cinco minutos. O gráfico da Figura 50 mostra a variação do pH ao longo do tempo reacional em um dos experimentos do ponto central. Os gráficos com o acompanhamento do pH ao longo do tempo para os demais experimentos do planejamento experimental se encontram no apêndice 1.

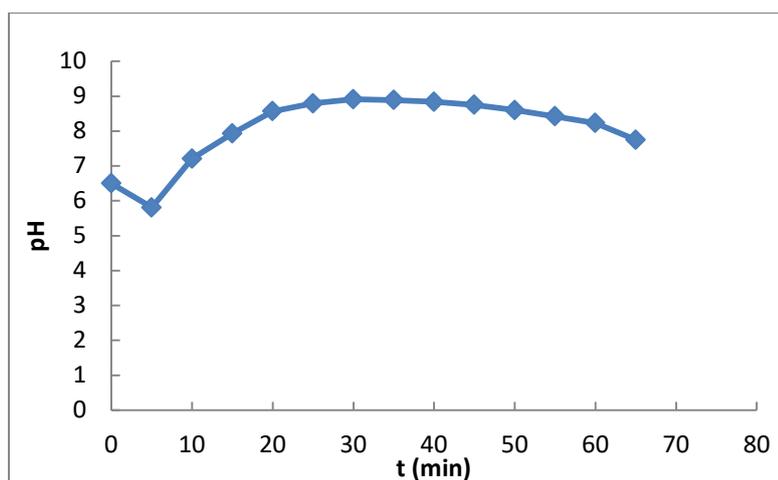


Figura 50. Acompanhamento do pH com o tempo durante o processo Fenton zero - pH 6,5, [H₂O₂] 913,7 mg/L e [Lã de aço] 7,5 g/L

Conforme pode ser visto, o pH do efluente apresenta uma leve queda nos primeiros 5 minutos de reação, isso se dá uma vez que, a adição do H₂O₂ causa uma pequena redução do pH. Com a introdução da lã de aço começa a haver o consumo dos íons H⁺ presentes e geração de íons OH⁻ - conforme citado acima - assim, observa-se o aumento do pH. No caso do experimento com pH inicial de 6,5, o pH aumentou até próximo de 9, voltando então a decair.

Teixeira et. al, (2015) observaram em seus experimentos de degradação de fenol com Fenton zero utilizando lã de aço comercial que, quando o pH inicial se encontra entre 5 e 7, o pH sofre um aumento nos primeiros 10 minutos de reação. Em seguida, o mesmo sofre uma queda até valores próximos de 3, voltando a subir até valores próximos da neutralidade. Em seus experimentos, Teixeira et. al utilizaram tempos muito superiores aos estudados no presente trabalho (reações de 300 minutos). Possivelmente, com o tempo reacional de 60 minutos não foi possível observar esse efeito do pH ao longo do tempo.

5.1.7 Concentração residual de ferro no efluente

A resolução 430 do CONAMA determina as condições padrão de lançamento de efluentes industriais em corpos d'água receptores. A resolução restringe a 15,0 mg/L a concentração de Ferro dissolvido a ser lançada. Uma vez que um dos reagentes do processo Fenton é o ferro, ao final de todos os experimentos o efluente foi filtrado e posteriormente analisado para determinar a

concentração de ferro dissolvido. Os resultados obtidos se encontram na Figura 51.

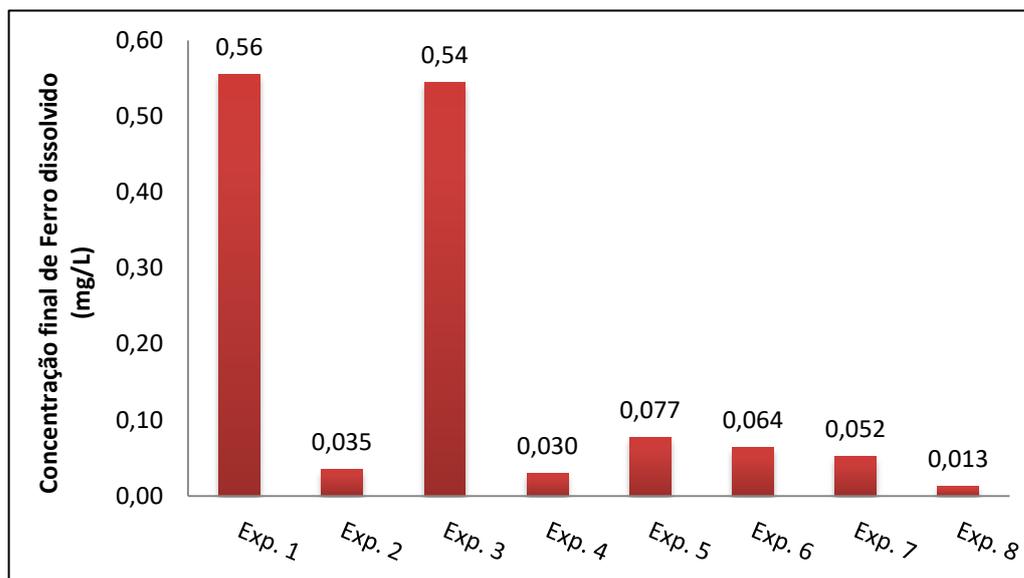


Figura 51. Concentração de ferro dissolvido total no efluente final filtrado.

Conforme pode ser visto na Figura 51, em todos os experimentos a concentração final de ferro dissolvido se encontrou com valores menores do que o exigido pela legislação, o que indica que, nesse parâmetro, o efluente estaria enquadrado nas normas para lançamento.

Esses resultados, muito provavelmente, são devido ao fato do pH de operação ao longo do processo estar acima de 3. Como já citado anteriormente, em valores de pH acima desse valor o ferro forma hidróxidos que precipitam e dessa forma são removidos durante o processo de filtração do efluente final.

5.1.8 Experimentos Complementares

5.1.8.1 Tratamento do efluente com Peróxido de Hidrogênio

Para fins de comparação, foi realizado um experimento, nas condições de ponto central, utilizando apenas o peróxido de hidrogênio como oxidante sem a presença de catalizador. A Figura 52 apresenta os resultados de remoção de COT com o tempo.

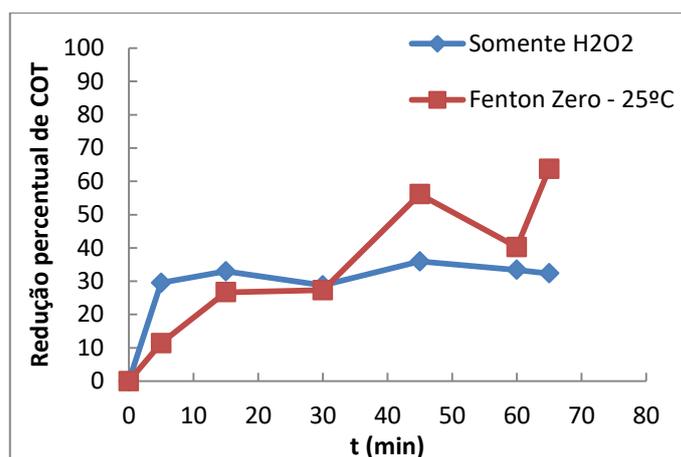


Figura 52. Comparação entre os processos Fenton Zero e Oxidação com peróxido de hidrogênio na redução de COT com o tempo - pH 6,5, [Lã de aço] 7,5 g/L e [H₂O₂] 913,7 mg/L

Conforme pode ser observado na figura acima, pode-se ver que nos primeiros quinze minutos de reação o processo utilizando apenas o peróxido de hidrogênio apresente maior velocidade de reação do que o processo Fenton zero. Esse fenômeno pode ser explicado pelo tempo de indução existente no processo Fenton zero, período no qual o ferro ainda está sendo transferido para solução para então começar a formar os primeiros radicais hidroxila responsáveis pela oxidação. Após esses primeiros 15 minutos, a remoção de COT causada pelo uso de peróxido de hidrogênio se mantém praticamente constante em uma média de 32,6% de mineralização. Já o processo com Fenton zero segue com a mineralização da matéria orgânica, alcançando uma redução final de COT de 63,7%, valor equivalente a quase o dobro do alcançado utilizando apenas o peróxido de hidrogênio.

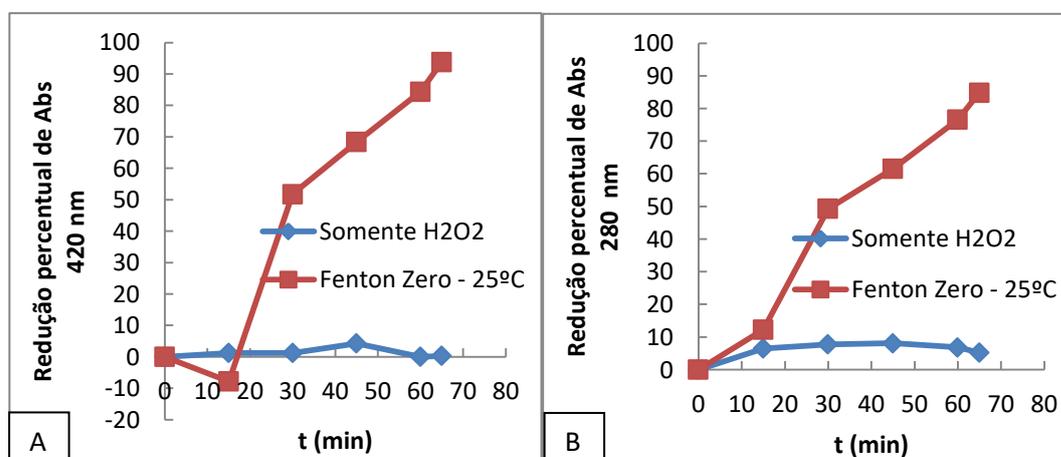


Figura 53. Comparação entre os processos Fenton Zero e Oxidação com peróxido de hidrogênio - A: Redução de cor com o tempo e B: Redução de compostos lignínicos com o tempo - pH 6,5, [Lã de aço] 7,5 g/L e [H₂O₂]

Conforme pode ser observado na Figura 53, o processo apenas com o peróxido de hidrogênio não se apresenta como muito eficiente. Comparando os dois processos, a remoção de cor (abs 420 nm) utilizando o processo Fenton zero é 93,5% maior do que apenas com o peróxido de hidrogênio. Os compostos lignínicos possuem uma remoção pouco maior do que a cor (abs 420 nm), porém, ainda assim, o processo Fenton zero é 79,7% mais eficiente do que o oxidante sem a presença do catalizador ferro.

Uma análise dos resultados permite afirmar que o processo Fenton zero se apresenta mais eficiente tanto na remoção de cor (abs 420 nm) e compostos lignínicos quanto na mineralização da matéria orgânica presente inicialmente no efluente. Uma justificativa para estes resultados é que o peróxido de hidrogênio sem um catalizador não é capaz de formar radicais hidroxila, que possuem potencial de oxidação muito superior ao do H_2O_2 (2,80V e 1,78V respectivamente), não sendo capaz, neste tempo, de oxidar de maneira eficiente a matéria orgânica presente no efluente (BRITTO e RANGEL, 2008).

5.1.8.2 Tratamento do efluente com Lã de aço

Ainda com o mesmo intuito do tratamento do efluente apenas com o peróxido de hidrogênio, foi realizado um teste apenas com a presença da lã de aço, assim, foi possível observar qual o comportamento da reação apenas com o ferro metálico. Para tal, foram utilizadas as condições do ponto central – pH 6,5 e concentração de lã de aço 7,5g/L. Os resultados de remoção de carbono orgânico total se encontram na Figura 54.

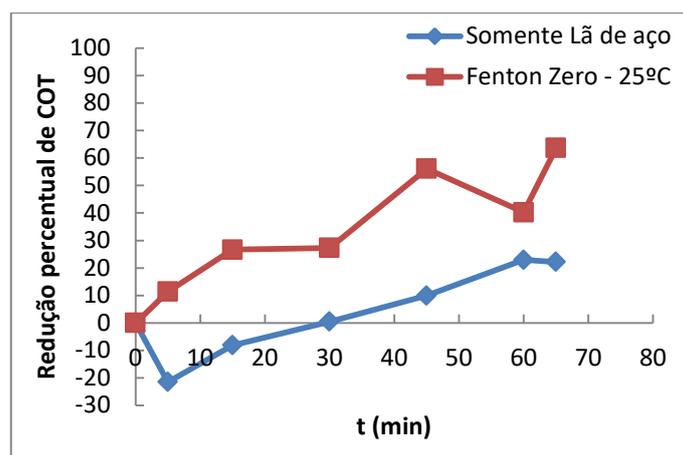


Figura 54. Comparação entre os processos Fenton Zero e tratamento apenas com lã de aço na redução de COT com o tempo - pH 6,5, [Lã de aço] 7,5 g/L e [H₂O₂] 913,7 mg/L

Como pode ser observada, a redução de COT com o processo Fenton zero se apresenta de maneira mais efetiva do que no caso do tratamento apenas com lã de aço. Como se sabe, o tratamento utilizando apenas lã de aço (ferro metálico) se trata de um processo redutivo, embora possa haver uma parcela de contribuição oxidativa - muito pequena quando comparada ao tratamento Fenton zero – o que faz com que sejam necessários maiores tempos reacionais para uma degradação da matéria orgânica presente no efluente. No caso tratado na figura 54, foi alcançada uma mineralização de 22,2% utilizando apenas a lã de aço e 63,7% com o processo Fenton zero.

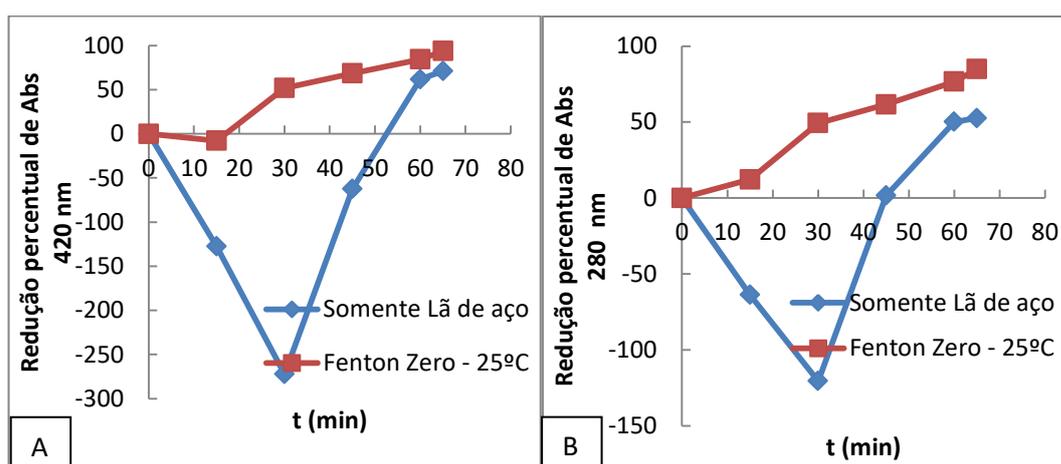


Figura 55. Comparação entre os processos Fenton Zero e Lã de aço - A: Redução de cor com o tempo e B: Redução de compostos lignínicos com o tempo - pH 6,5, [Lã de aço] 7,5 g/L e [H₂O₂] 913,7mg/L

No que diz respeito a redução de cor (abs 420 nm) e de compostos lignínicos, pode-se ver pela Figura 55 que, o processo apenas com lã de aço

apresenta um pico tanto na cor (abs 420 nm) quando nos compostos lignínicos. Esse aumento da cor (abs 420 nm) pode se dar uma vez que, como dito anteriormente, ao contrário do radical hidroxila formado durante o processo combinado lã de aço/peróxido de hidrogênio, a lã de aço pura atua como um redutor eletroquímico, desta forma, pode haver a formação de diferentes compostos intermediários ao longo da reação, que podem ter conferido esse acréscimo na coloração do efluente ao longo do tratamento. Além disso, podem ter sido gerados precipitados de ferro finos o bastante para não serem retidos durante a filtração (dissolução do ferro). Embora tenha sido feito o possível para que não tivesse interferência do ferro nas medidas de cor (abs 420 nm), o ferro absorve nos mesmos comprimentos de onda do efluente e, por isso, a impossibilidade de impedir totalmente essa interferência. Da mesma maneira, Lei et. al observou em seu trabalho de tratamento de diferentes tipos de efluente de celulose remoções de cores superiores a 90%, utilizando apenas o ferro zero valente.

Observando a velocidade da reação, pode-se ver que há diferenças consideráveis entre os dois processos tratados nos experimentos da imagem. Embora essa diferença ocorra, a remoção final tanto de cor (abs 420 nm) quanto de compostos lignínicos nos dois processos apresentaram valores relativamente próximos (diferença de 23,8% na remoção da cor (abs 420 nm) e 33,4% na remoção de compostos lignínicos). Assim, pode-se dizer que o processo apenas com lã de aço apresenta uma boa remoção de cor (abs 420 nm) e compostos lignínicos, que pode contribuir para a eficiência do processo combinado do ferro zero com peróxido de hidrogênio. Embora isso seja verdade, comparando estes resultados com a redução de COT, constata-se que essa redução na cor (abs 420 nm) e nos compostos lignínicos não estão relacionadas à mineralização da matéria orgânica, ou seja, com o uso apenas da lã de aço estão sendo formados subprodutos que não possuem características de lignínicos e não conferem cor (abs 420 nm) ao efluente.

5.1.8.3 Tratamento do efluente com Fenton Convencional

O tratamento do efluente de celulose com Fenton convencional é um assunto já bastante estudado. O experimento complementar com esse processo

visa comparar a eficiência do processo Fenton Zero frente ao Fenton convencional, que já possui algumas variáveis de processo razoavelmente definidos.

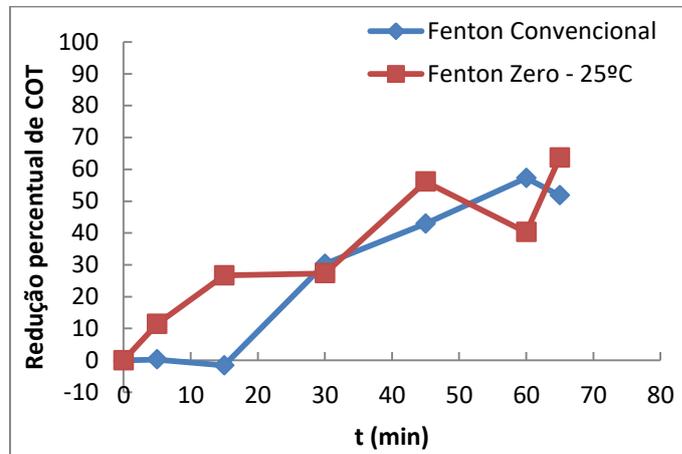


Figura 56. Comparação entre os processos Fenton Zero e Fenton Convencional na redução de COT com o tempo - pH 6,5, [Lã de aço] 7,5 g/L e [H₂O₂] 913,7mg/L e [FeSO₄] 454,53 mg/L

Conforme pode ser observado na Figura 56, o decaimento do COT ao longo da reação apresenta um perfil parecido em ambos os casos. Ainda assim, o tratamento com o Fenton zero apresenta uma velocidade um pouco mais elevada, removendo 50% do COT em aproximadamente 41,8 minutos, enquanto o Fenton convencional necessita de 52,4 minutos para essa mesma redução. No que diz respeito à mineralização final, o processo com lã de aço apresentou eficiência 11,9% maior.

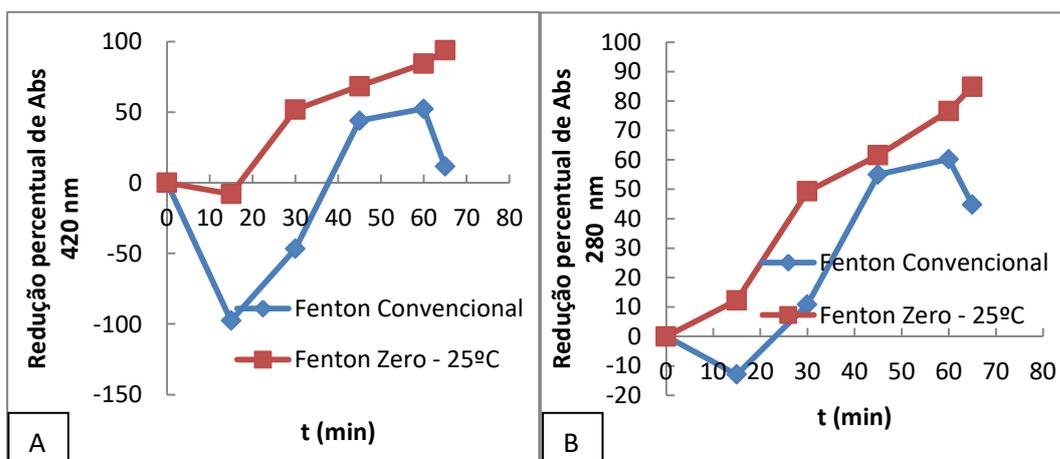


Figura 57. Comparação entre os processos Fenton Zero e Fenton Convencional - A: Redução de cor com o tempo e B: Redução de compostos lignínicos com o tempo - pH 6,5, [Lã de aço] 7,5 g/L e [H₂O₂] 913,7mg/L e [FeSO₄] 454,53 mg/L

Para o caso de remoção de cor (abs 420 nm) e compostos lignínicos, as curvas expostas na Figura 57 A e B indicam que a velocidade de reação no tratamento com ferro zero valente é maior do que no Fenton convencional. Além disso, o processo modificado também se mostrou mais eficaz na remoção final dessas duas variáveis, tendo diferenças de 82,1% na remoção de cor (abs 420 nm) e 40,0% na remoção de compostos lignínicos.

Catalkaya e Kargi, 2007, obtiveram melhores resultados dos que os observados neste tratamento com Fenton convencional - 84,7% de remoção de cor e 85,4% de remoção de COT em trinta minutos -, utilizando condições experimentais diferentes (pH mais baixo e menores dosagens de ferro e peróxido de hidrogênio). Desconsiderando o tempo reacional, o processo com lã de aço apresentou melhor redução de cor (93,8%) porém uma menor mineralização (63,7%).

Da mesma forma, Sevimli, 2005, também obteve bons resultados com o processo Fenton em pH reduzindo 95% de cor e 89% de compostos lignínicos.

5.1.8.4 Tratamento com Coagulação Férrica

Sabe-se que o ferro forma, com facilidade, complexos e hidróxidos quando operado em soluções de pH acima de 3. Tais compostos podem precipitar, causando uma contribuição de coagulação ao processo oxidativo. Com o intuito de verificar a eficiência da coagulação nas condições experimentais adotadas no tratamento com lã de aço e peróxido de hidrogênio, foi realizado um experimento de coagulação férrica. Os resultados obtidos estão apresentados nas figuras 58 e 59.

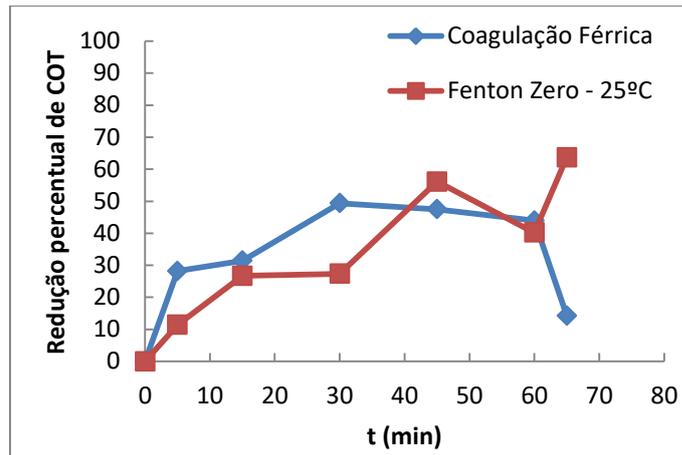


Figura 58. Comparação entre os processos Fenton Zero e coagulação férrica na redução de COT com o tempo - pH 6,5, [Lã de aço] 7,5 g/L e [H₂O₂] 913,7mg/L e [Fe₂(SO₄)₃] 654,3 mg/L

Analisando a Figura 58, a redução de COT apresenta perfil cinético semelhante para ambos os processos até os 60 minutos, onde se encontram com, praticamente, o mesmo percentual de remoção de COT (diferença de apenas 3,7%). Nos últimos minutos, essa diferença aumenta, levando a uma remoção de final de 63,7% de COT com o processo Fenton zero e de apenas 14,2% com o processo de coagulação férrica. Assim, o processo Fenton Zero se apresenta mais eficiente na remoção final de COT.

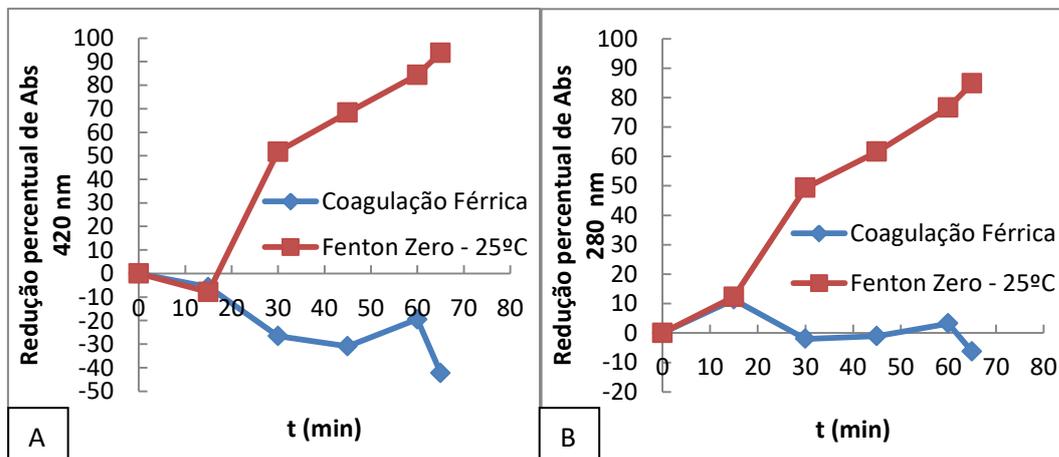


Figura 59. Comparação entre os processos Fenton Zero e coagulação férrica - A: Redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Redução de compostos lignínicos com o tempo - pH 6,5, [Lã de aço] 7,5 g/L e [H₂O₂] 913,7mg/L e [Fe₂(SO₄)₃] 654,3 mg/L

Diferente das curvas de redução de COT, figura 59 indica que os dois diferentes processos apresentam uma cinética semelhante apenas nos primeiros 15 minutos de reação, tanto para a redução de cor (abs 420 nm), quanto para redução de compostos lignínicos. Após os quinze minutos iniciais o processo oxidativo

apresenta ainda uma queda nas absorvâncias, enquanto o tratamento com coagulação férrica se mostra praticamente constante até o final da reação. Desta forma, o processo oxidativo Fenton zero se mostrou mais eficiente para a remoção de cor (abs 420 nm) e de compostos lignínicos.

5.1.8.5 *Influência da Temperatura*

O processo que, na indústria, seria anterior ao tratamento aqui testado é o biológico. Neste tipo de tratamento o efluente de saída apresenta temperaturas de, aproximadamente 38°C. Para se ter uma maior noção acerca do que aconteceria na indústria no caso de aplicação do processo Fenton zero com lã de aço realizou-se um experimento na temperatura de saída do tratamento biológico, ou seja, em 38°C.

A partir da cinética das reações químicas, sabe-se que a constante de velocidade (ou constante cinética) é variável com temperatura – velocidade de reação duplica a cada aumento de 10°C na temperatura. A variação da constante de velocidade com a temperatura é dada pela equação de Arrhenius (equações 61 e 62).

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (61)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (62)$$

Onde k é uma constante que depende das condições reacionais, E_a é a energia de ativação da reação, R a constante dos gases e T a temperatura.

Sendo A uma constante, o logaritmo da constante de velocidade pode ser escrito em função de $1/T$. A reta que representa a equação possui coeficiente angular negativo ($-E_a/R$), sendo o eixo y o logaritmo de k e no eixo x o inverso da temperatura. Desta forma, pode-se ver que em se tratando de uma curva decrescente, a constante de velocidade é maior em menores valores de $1/T$ – logo com maiores condições de temperatura.

As figuras 60 e 61 apresentam a comparação entre os resultados obtidos no experimento a 25°C e a 38°C.

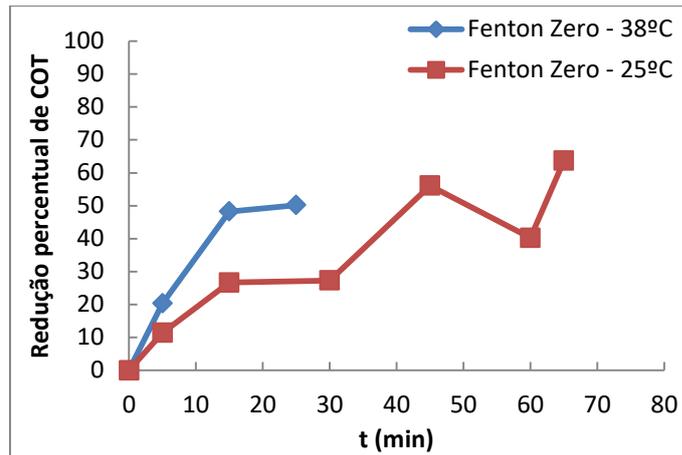


Figura 60. Comparação entre os processos Fenton Zero em duas diferentes temperaturas na redução de COT com o tempo - pH 6,5, [Lã de aço] 7,5 g/L e [H₂O₂] 913,7mg/L

Conforme o esperado, a velocidade da reação é maior no experimento a 38°C. Neste experimento o COT teve uma redução de 48,3% em apenas 15 minutos de reação, enquanto no experimento a 25°C foi removido apenas 26,7% no COT neste mesmo tempo. A reação com 38°C teve uma queda na velocidade após os 15 minutos iniciais, tendo o esgotamento completo do peróxido de hidrogênio em 25 minutos, onde se teve 50,21% de remoção de COT. Já o experimento com 25°C levou 65 minutos para o término, e obteve redução de 63,7% no COT, uma diferença de 13,5%.

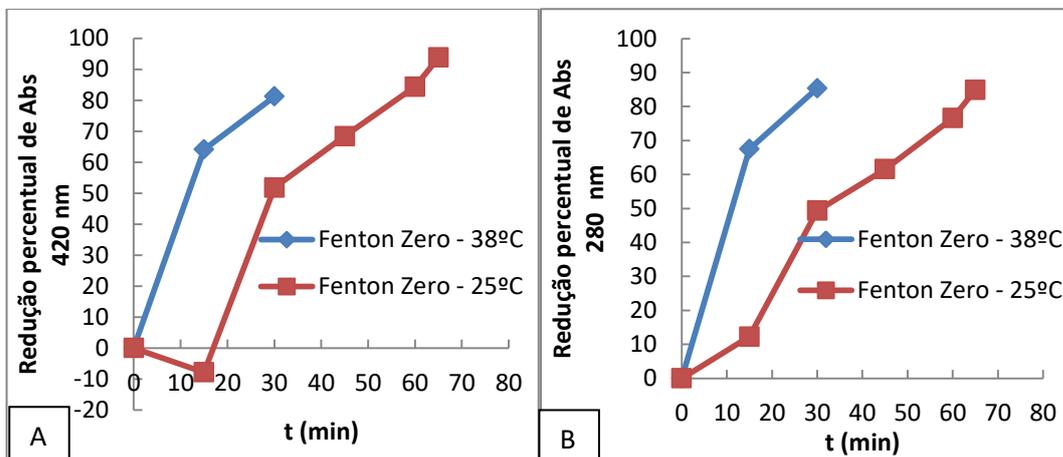


Figura 61. Comparação entre os processos Fenton Zero em duas diferentes temperaturas - A: Redução de cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Redução de compostos lignínicos com o tempo - pH 6,5, [Lã de aço] 7,5 g/L e [H₂O₂] 913,7mg/L

Da mesma maneira, na Figura 61 a velocidade das reações de redução de cor (abs 420 nm) e compostos lignínicos em 38°C se apresentou maior do que em 25°C, reduzindo 50% da cor (abs 420 nm) inicial em 13,9 minutos e dos compostos lignínicos em 12,9 minutos (o experimento em 25°C reduziu 50% da

cor (abs 420 nm) e dos compostos lignínicos em 29,6 minutos e 30,9 minutos respectivamente). Quanto à remoção final, o experimento em 25°C apresentou maior eficiência na remoção de cor (abs 420 nm), com diferença de 12,61%. Já para os compostos lignínicos os dois processos apresentaram a mesma eficiência, com redução de aproximadamente 85%.

5.2 Resultados dos Experimentos Utilizando o Sistema UV/H₂O₂

Com o intuito de verificar a eficiência do processo oxidativo UV/H₂O₂ na redução, principalmente, de cor (abs 420 nm) do efluente, para um possível reuso na etapa de branqueamento do processo, foram realizados experimentos em três diferentes dosagens de peróxido de hidrogênio (4 g/L, 5 g/L e 6 g/L). O tratamento foi conduzido em pH natural – 7,5 -, uma vez que desta maneira é possível que se reduza custos com reagentes. Os resultados obtidos nos experimentos se encontram nas figuras 62 e 63.

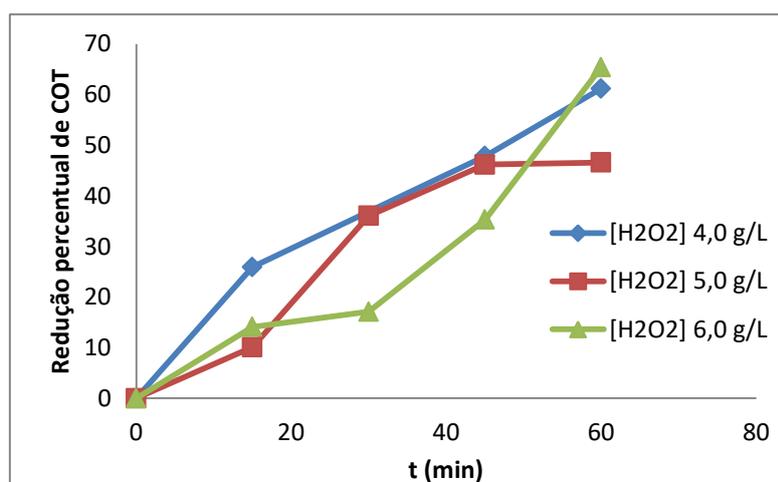


Figura 62. Redução de COT com o tempo no processo UV/H₂O₂ em diferentes dosagens de H₂O₂ – pH 7,5 e T 25°C

Como pode ser observado na Figura 62, os experimentos nas três diferentes dosagens de peróxido de hidrogênio não apresentaram grandes diferenças na remoção de COT com o tempo. O experimento com 5 g/L apresentou uma menor mineralização, reduzindo 46,6% do COT nos 60 minutos de reação. Já os experimentos com 4g/L e 6 g/L de H₂O₂ apresentaram praticamente os mesmos valores de mineralização, sendo estes 61,1% em 4 g/L e 65,4% em 6 g/L.

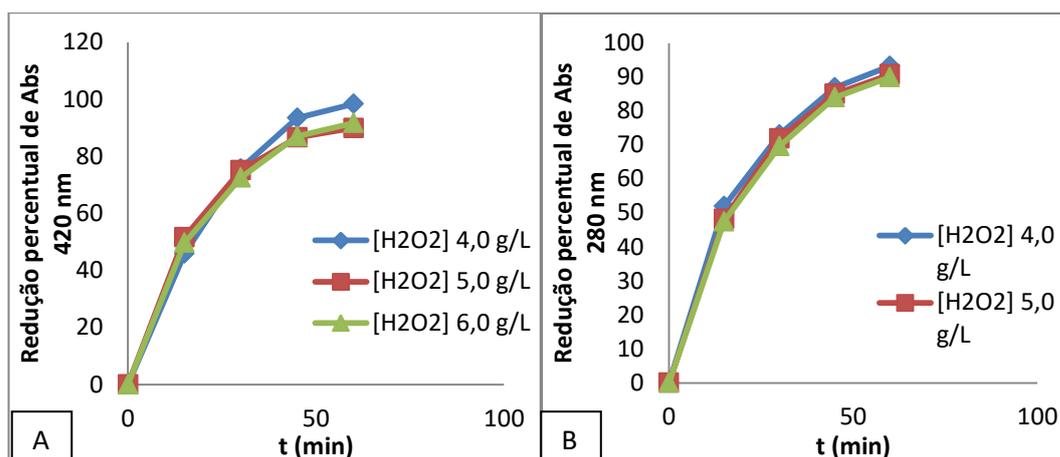


Figura 63. Redução de A: Cor (abs 420 nm) com o tempo e B: Compostos lignínicos com o tempo no processo UV/H₂O₂ em diferentes dosagens de H₂O₂ – pH 7,5 e T 25°C

Da mesma maneira que o observado para a mineralização da matéria orgânica presente no efluente inicialmente, os perfis das curvas de redução de cor (abs 420 nm) e de compostos lignínicos (Figura 63 A e B) são muito semelhantes. Ainda assim, o experimento com menor dosagem inicial de peróxido de hidrogênio se apresentou mais eficiente na remoção de cor (abs 420 nm), apresentando valor 98,4% menor do que o inicial. Já os experimentos com 5 e 6 g/L de H₂O₂ levaram a uma mesma redução percentual, sendo esta de 90,0%.

Na redução dos compostos lignínicos o experimento com 4 g/L de oxidante mais uma vez se apresentou mais eficiente, levando a redução de 93,3%, enquanto os demais reduziram 90%.

De acordo com o esperado, o experimento com menor dosagem de peróxido de hidrogênio apresentou maior eficiência na redução de cor (abs 420 nm) do efluente. Isso uma vez que, na ausência de substrato orgânico suficiente, o peróxido de hidrogênio tende a agir como capturados de radicais hidroxila, diminuindo a eficiência da reação de oxidação.

As médias de remoções alcançadas foram de 57,7% de COT, 93,3% de cor (abs 420 nm) e 91,3% de compostos lignínicos (abs 280 nm).

Catalkaya & Kargi, 2007 utilizaram o processo no tratamento de efluente de celulose tratado biologicamente, e obteve 41% de redução de cor 11% de COT em 30 minutos de reação, em pH 11 e 50mM de peróxido de hidrogênio.

Mounteer, et. al, 2007, aplicaram o tratamento no efluente de filtrado alcalino de branqueamento e abateu 28% de cor com 8mM de H_2O_2 e pH 10,7.

A concentração de peróxido de hidrogênio foi observada ao longo de todo o tempo reacional. O decaimento do mesmo ao longo do tempo se encontra na Figura 64.

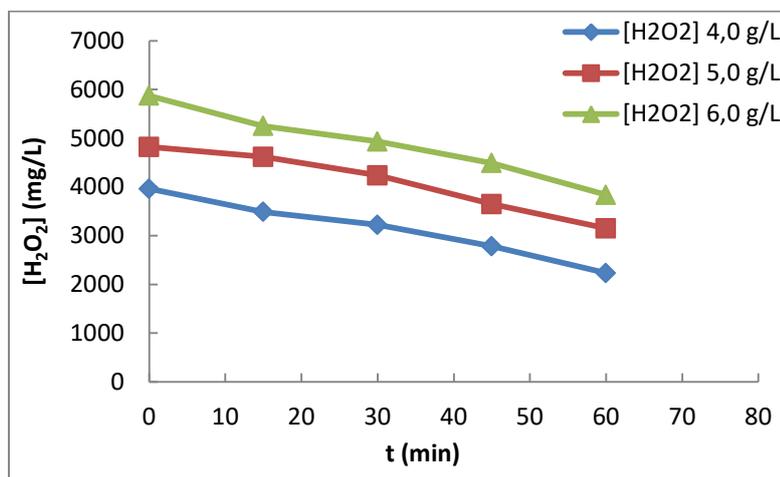


Figura 64. Acompanhamento do peróxido de hidrogênio ao longo do tempo no processo UV/ H_2O_2

O peróxido de hidrogênio decaiu de maneira semelhante nos três experimentos realizados, restando um residual de 2200 mg/L, 3150 mg/L e 3830 mg/L para os experimentos com 4,0; 5,0 e 6,0 g/L de peróxido de hidrogênio respectivamente, que poderiam ser reaproveitados na etapa de branqueamento do processo de fabricação de celulose no caso de um possível reuso.

No caso do processo UV/ H_2O_2 a redução do H_2O_2 se dá por duas vias principais: a fotólise pelo ultravioleta – conforme descrito na equação 21 – e por auto decomposição em H_2O e O_2 , conforme já citado anteriormente (equação 50).

Foram também realizadas análises de DBO e DQO, porém, foi necessária uma grande quantidade de sulfito de sódio para abater a alta concentração residual de peróxido de hidrogênio, o que causou interferência nas análises e, conseqüentemente, um resultado não confiável.

6 Conclusões

O presente trabalho visou investigar a eficiência de dois processos de oxidação avançada para o tratamento do efluente de indústria de celulose *kraft* - que utiliza processo ECF – tratado biologicamente. Para isso foram testados os processos Fenton-zero com lã de aço comercial utilizada como fonte de ferro e UV/H₂O₂ e avaliados a remoção de cor (abs 420 nm), COT, DQO, DBO e Abs_{280nm}.

O processo Fenton-zero foi investigado baseado em um planejamento experimental fatorial 2³. A análise estatística apontou que a remoção final de DBO, DQO e COT não sofrem influência significativa da [H₂O₂], [Lã de aço] e pH dentro dos níveis investigados.

Ainda assim, observou-se a tendência de melhores resultados de redução de DBO na menor concentração de peróxido de hidrogênio (456,9 mg/L) e de DQO na maior concentração de (1370,6 mg/L). Da mesma maneira, a redução de COT apresentou melhor cinética reacional com menores concentrações de oxidante, assim como a redução de cor (abs 420 nm) e de compostos lignínicos, embora sua remoção final não fosse influenciada por essa variável.

A concentração de lã de aço se apresentou como variável significativa no tempo de meia vida da remoção dos compostos lignínicos, de modo que o aumento em seu valor favorece a velocidade desta reação. Além disso observou-se a tendência de que o aumento da mesma também favorece a remoção de DQO e a cinética de remoção de cor (abs 420 nm) e COT.

O pH se apresentou como variável significativa na redução de compostos lignínicos e na cinética de remoção dos compostos lignínicos, de modo que a reação é favorecida em pH mais baixo. A redução do pH também se mostrou favorável na redução de DBO e DQO e na cinética de redução de cor (abs 420 nm) e COT.

Dentro dos níveis estudados, recomenda-se então a condição de menor pH (5,5), menor dosagem de peróxido de hidrogênio (456,9 mg/L) e maior concentração de lã de aço (10 g/L).

Ainda que precisando de ajustes, o processo se mostrou eficiente para operar em condições de pH próximo da neutralidade, com remoções médias de 57% de DQO, 67% de DBO, 90,5% de cor (abs 420 nm), 83% de compostos lignínicos e 54% de COT, dispensando a necessidade de um possível ajuste (redução) no pH inicial. No entanto, não se pode afirmar se esta é uma característica do efluente, que poderia também permitir que o processo Fenton convencional operasse nessas condições de pH. Os melhores resultados levaram a redução da DQO bruta inicial (não filtrada) de 328,0 mg/L para 32 mg/L; e de DBO bruta de 168,9 mg/L para 6.5 mg/L.

O processo UV/H₂O₂ apresentou resultados satisfatórios em 60 minutos de reação e pH natural do efluente. O processo não apresentou diferenças significativas quando operado nas três concentrações de peróxido de hidrogênio selecionadas. Ainda assim, o experimento com menor dosagem se apresentou mais eficiente na remoção de cor (abs 420 nm) e compostos lignínicos, com reduções de 98,4% e 93,3% respectivamente.

Embora tenha havido boas reduções de cor (abs 420 nm), não se pode afirmar se o efluente se encontra próprio para reuso na etapa de branqueamento, uma vez que análises de compostos clorados além de outros compostos que possam causar incrustações ou corrosão seriam necessárias.

7 Sugestões de trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, sugere-se investigar a eficiência do tratamento Fenton zero em condições de concentração inicial de peróxido de hidrogênio menores do que 456,9 mg/L.

Além disso, é indicado um estudo para a quantificação da quantidade de ferro consumida durante o processo de oxidação com a lã de aço e peróxido de hidrogênio.

Uma investigação mais aprofundada das condições finais do efluente tratado com o sistema UV/H₂O₂ é indicada para garantir a possibilidade de reuso do efluente pelo processo.

Por fim, recomenda-se um estudo dos custos do processo utilizando o processo Fenton zero com lã de aço comercial, verificando sua viabilidade econômica.

8 Referências bibliográficas

ADLER, E. Lignin chemistry—past, present and future. **Wood science and technology**, v. 11, n. 3, p. 169-218, set. 1977.

ALMEIDA, E., ASSALIN, M. R., ROSA, M. A., & DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, p. 818-824. 2004.

DO AMARAL, K. J. **Uso de água em indústria de papel e celulose sob a ótica da gestão de recursos hídricos**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2008.

ANDREOZZI, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53 n.1, p. 51–59, out. 1999.

ANFRUNS, A., GARCÍA-SUÁREZ, E. J., MONTES-MORÁN, M. A., GONZALEZ-OLMOS, R., & Martin, M. J. New insights into the influence of activated carbon surface oxygen groups on H₂O₂ decomposition and oxidation of pre-adsorbed volatile organic compounds. **Carbon**, v. 77, p. 89-98, out. 2014.

ARAUJO, A L. P., COSSICH, E. S., & TAVARES, C. R. G. Remoção de DQO de Efluente de Indústria de Celulose e Papel empregando Reagente Fenton, **Scientia Plena** v. 5, n.7, p. 1–9, mai. 2009.

BABUPONNUSAMI, A., & MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n.1, p.557–572, mar. 2014.

BAJPAI, P. **Bleach Plant Effluents from the Pulp and Paper Industry**. 1 ed. Springer International Publishing. 2013. 88p.

BAJPAI, P. (2015). **Green chemistry and sustainability in pulp and paper industry**. 1 ed. Springer International Publishing. 2015. 258p.

BALCIOĞLU, I. A., TARLAN, E., KIVILCIMDAN, C., & TÜRKER SAÇAN, M. Merits of ozonation and catalytic ozonation pre-treatment in the algal

treatment of pulp and paper mill effluents. **Journal of Environmental Management**, v. 85, n.4, p. 918–926, dez. 2007.

BARRICHELO, L. E., & BRITO, J. O. (1979). A utilização da madeira na produção de celulose. Circular técnica IPEF, Piracicaba, (68), 1-16.

BELTRAN, F. J. **Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems**. Ed. ilustrada. CRC Press. 2003. 384p.

BIERMANN, C. J. **Handbook of pulping and papermaking**. 2 ed. Academic press. 1996. 754p.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C.; Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes. **Química nova**, v.31, n. 1, p.114-112, jan. 2008.

BRITO, N. N., & SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v.1, n.3 p. 36–47. abr. 2012.

CARVALHO, W., CANILHA, L., Ferraz, A., & Milagres, A. Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v.32, n. 8, p. 1-5, set. 2009.

CATALKAYA, E. C., & KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n.2, 244-253, jan. 2007.

CHAKINALA, A.G., BREMNER, D.H., BURGESS, A.E., NAMKUNG, K.C. A modified advanced Fenton process for industrial wastewater treatment. **Water Sci. Technol.** V. 55, n.12, p. 59–65, jun. 2007.

CHANG, C. N., MA, Y. S., FANG, G. C., CHAO, A. C., TSAI, M. C., & SUNG, H. F. Decolorizing of lignin wastewater using the photochemical UV/TiO₂ process. **Chemosphere**, v. 56, n. 10, p. 1011-1017, set. 2004.

CHU, L., WANG, J., DONG, J., LIU, H., SUN, X., 2012. Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 86, n. 4, p. 409–414, jan. 2004

COMNINELLIS, C., KAPALKA, A., MALATO, S., PARSONS, S. A., POULIOS, I., & MANTZAVINOS, D. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.83, n.6, p. 769-776, jun. 2008

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos: Volume 5 da Série Escola Piloto de Engenharia Química**. Editora E-papers. 2008. 359 p.

DEZOTTI, M., & LIPPEL, G. BASSIN; JOÃO. **Processos Biológicos Avançados para tratamento de efluentes e técnicas de biologia molecular para estudo da diversidade microbiana**. 1.ed. Rio de Janeiro, Editoria Interciência, 2011. 368 p.

DIEZ, M. C., MORA, M. L., & VIDELA, S. Adsorption of phenolic compounds and color from bleached Kraft mill effluent using allophanic compounds. **Water Research**, v. 33, n.1, p. 125-130, jan. 1999.

DOBLE, M., & KUMAR, A. **Biotreatment of industrial effluents**. 1. ed. Butterworth-Heinemann. 2005. 336p.

DRIESSEN, W., TIELBAARD, M., HABETS, L., & YSPEERT, P. Anaerobic treatment of evaporator condensates from the chemical pulp industry. In: PROCEEDINGS OF THE VI LATIN AMERICAN IWA WORKSHOP AND SEMINAR ON ANAEROBIC DIGESTION, Vol. 1, p. 127-134, nov. 2000.

DUPREZ, D., & CAVANI, F. (Ed). **Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis: From Laboratory to Industry**. World Scientific. 2014. 1036 p.

ESKELINEN, K., SÄRKKÄ, H., KURNIAWAN, T. A., & SILLANPÄÄ, M. E. Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: A comparative study. **Desalination**, v. 255, n. 1-3, p. 179-187, mai. 2010.

FENGEL, D. Wegener, g. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Ed. Ilustrada. Walter de Gruyter. 1984. 626 p.

FIOREZE, M., SANTOS, E. P. DOS;, & SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Electronic Journal of Management, Education and Environmental Technology (REGET)**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

FONSECA, J. D., BARBOSA, M., PINTO, N., SALAN, R. S., SOBRINHO, G. D., BRITO, N., & PELEGRINE, R Tratamento de efluentes líquidos de indústria de papel e celulose. **FÓRUM DE ESTUDOS CONTÁBEIS**, v. 3, 2003.

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

FU, F., DIONYSIOU, D. D., & LIU, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. **Journal of hazardous materials**, v.267, p.194-205, fev. 2014

GOGATE, P. R., & PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v.8, n. 3-4, p. 501–551, mar. 2004.

GRADY JR, C. L., DAIGGER, G. T., LOVE, N. G., & FILIPE, C. D. **Biological wastewater treatment**. 3. ed. CRC press. 2011. 1022p.

GREEN, R.P., HOUGH, G. **Chemical Recovery in Alkaline Pulping Process**, 3. ed. Atlanta: Tappi Pres. 1992

HINOJOSA, E. A. L. **Remoção de matéria orgânica e cor de efluente kraft por adsorção usando carvão ativado e argila**. Curitiba, 2014. 87p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) -Universidade Tecnológica Federal do Paraná

HUANG, C. P., DONG, C., & TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n.5-7, p. 361-377. 1993.

HUANG, H. H., LU, M. C., CHEN, J. N., & LEE, C. TE. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons. **Chemosphere**, v. 51, n.9, p. 935-943, jun. 2003.

JAMIL, T. S., GHALY, M. Y., EL-SEESY, I. E., SOUAYA, E. R., & NASR, R. A. A comparative study among different photochemical oxidation processes to enhance the biodegradability of paper mill wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 353-358, jan. 2011.

KALLEL, M., BELAID, C., BOUSSAHEL, R., KSIBI, M., MONTIEL, A., ELLEUCH, B. Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2-3, p. 550-554, abr. 2009.

KAMALI, M., & KHODAPARAST, Z. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 114, p. 326-342, abr. 2015.

KWON, B. G., LEE, D. S., KANG, N., & YOON, J. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. **Water Research**, v.33, n.9, p. 2110-2118, jun. 1999.

LEI, Li-rong et al. Application of Zero-Valent Iron Technology in Paper Mill Effluent Treatment. In: **Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE), 2010 4th International Conference on**. IEEE, 2010. p. 1-4.

LIMA, N. R. Controle Ambiental no Setor de Celulose e Papel. **Apresentação da Comissão de Meio Ambiente da ABTCP: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel**, 2007.

LINDHOLM-LEHTO, P. C., KNUUTINEN, J. S., AHKOLA, H. S. J., & HERVE, S. H. Refractory organic pollutants and toxicity in pulp and paper mill

wastewaters. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n.9, p. 6473–6499, mai. 2015.

LITTER, M. I., & SLODOWICZ, M. (2017). An overview on heterogeneous Fenton and photoFenton reactions using zerovalent iron materials. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 20, n. 1, nov. 2016.

LOPES TIBURTIUS, E. R., PERALTA-ZAMORA, P., & LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, n.3, p. 441–446. 2004.

LOURES, C., ALCÂNTARA, M., & FILHO, H. Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. **International Review of Chemical Engineering**, v. 5, n.2, p. 102–120, mar. 2013.

LUCAS, M. P. G. D. S. **Application of advanced oxidation processes to Wastewater treatment**. 2009.

LUCAS, M. S., PERES, J. A., AMOR, C., PRIETO-RODRÍGUEZ, L., MALDONADO, M. I., & MALATO, S. Tertiary treatment of pulp mill wastewater by solar photo-Fenton. **Journal of Hazardous Materials**, v. 225–226, p.173–181, jul. 2012.

MIELI, J. C. D. A. **Sistemas de avaliação ambiental na indústria de celulose e papel**. Viçosa. 2007. 99p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade federal de Viçosa.

MOHAMMADI, A. S., SARDAR, M., & ALMASIAN, M. Fenton's oxidation of para-chlorophenol with zero-valent iron. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, n.11, p.2924-2930, jun. 2013.

MOUNTEER, A. H., PEREIRA, R. O., MORAIS, A. A., RUAS, D. B., SILVEIRA, D. S. A., VIANA, D. B., & MEDEIROS, R. C. Advanced oxidation of bleached eucalypt kraft pulp mill effluent. **Water Science and Technology**, v. 55, n.6, p.109-116, mar. 2007.

NEYENS, E., & BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous materials**, v. 98, n.1, p. 33-50, mar. 2003.

OANH, N. K., BENGTSSON, B. E., REUTERGÅRDH, L. B., HOA, D. T., BERGQVIST, P. A., BROMAN, D., & ZEBÜHR, Y. Persistent organochlorines in the effluents from a chlorine-bleached kraft integrated pulp and paper mill in Southeast Asia. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v.37, n.3, p.303-309, out. 1999.

OLLER, I., MALATO, S., & SÁNCHEZ-PÉREZ, J. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. **Science of the total environment**, v.409, n.20, p. 4141-4166, set. 2011.

PARSONS, S. **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. Ed. Ilustrada. IWA publishing, 2004. 368p.

PAWAR, V., & GAWANDE, S. An overview of the Fenton Process for Industrial Wastewater. **IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)**, p. 127–136. 2015.

PEREIRA, W. S., & FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v.28, n.1, p.130-136, set. 2005.

POKHREL, D., & VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review. **Science of the total environment**, v.333, n. 1, p.37-58, out. 2004.

POYATOS, J. M., MUÑO, M. M., ALMECIJA, M. C., TORRES, J. C., HONTORIA, E., & OSORIO, F. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.205, n.1–4, p.187–204, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0065-1> .

PRAT, C., VICENTE, M., & ESPLUGAS, S. Treatment of bleaching waters in the paper industry by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Water Research**, v. 22, n. 6, p. 663–668, jun. 1988.

PUPO NOGUEIRA, R. F., TROVÓ, A. G., DA SILVA, M. R. A., VILLA, R. D., & DE OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n.2, p. 400–408, out. 2007.

Revista **O Papel: Água: Reduzindo custos, otimizando resultados**. Acesso em http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1355506102_936e9a5caf2846aa45b970b14dc1f972_1899209039.pdf

SAVANT, D. V., ABDUL-RAHMAN, R., & RANADE, D. R. Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater. **Bioresource Technology**, v.97, n.9, p.1092–1104, jun. 2006.

SEGURA, Y., MARTÍNEZ, F., & MELERO, J. A. Effective pharmaceutical wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.136-137, p. 64-69, jun. 2013.

SEVIMLI, M. F. Post-Treatment of Pulp and Paper Industry Wastewater by Advanced Oxidation Processes. **Ozone: Science & Engineering**, v.27, n.1, p. 37–43. 2005.

SILVA, W. R. **Estudo cinético do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos vegetais**. João Pessoa, 2009. 201 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2. ed. Elsevier, 1993. 293p.

STASINAKIS, A. S. Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment – a Mini Review. **Global NEST Journal**, v. 10, n.3, p. 376–385, jul. 2008.

SUHR, M., KLEIN, G., KOURTI, I., GONZALO, M. R., SANTONJA, G. G., ROUDIER, S., & SANCHO, L. D. **Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp , Paper and Board.** (2015)

TEIXEIRA, C. P. D. A. B., & JARDIM, W. D. F. **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos.** Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), v. 3, 83 p. Caderno Temático, 3, 83. 2004.

TEIXEIRA, L. A. C., DE ABREU VIEIRA, N., YOKOYAMA, L., & DA FONSECA, F. V. Degradation of phenol in mine waters using hydrogen peroxide and commercial steel wool. **International Journal of Mineral Processing**, v. 138, p.15-19, mai. 2015.

THOMPSON, G., SWAIN, J., KAY, M., & FORSTER, C. F. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. **Bioresource technology**, v.77, n.3, p. 275-286, may. 2001.

U.S. EPA. Effluent Limitations Guidelines, Pretreatment Standards, and New Source Performance Standards: Pulp, Paper, and Paperboard Category; National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Source Category: Pulp and Paper Production. 40 CFR Parts 63 and 430. 1993.

US EPA. EPA office of compliance sector notebook project: profile of pulp and paper industry. Washington, DC 20460, USA: EPA/ 310-R-95-015. 1995.

VOGELPOHL, A. Applications of AOPs in wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v.55, n. 12, p. 207–211, jun. 2007. Disponível em: <http://doi.org/10.2166/wst.2007.408>

WELANDER, T. An anaerobic process for treatment of CTMP effluent. **Water Science and Technology**, v.20, n. 1, p. 143–147, jan. 1988.

WIEGAND, P., THACKER, W., & MINER, R. Effluent quality at kraft mills that use complete substitution bleaching. **Tappi journal**, v.82, n.4, p.135-144. 1999.

YAN, G., & ALLEN, D. G. Biosorption of high molecular weight organochlorines in pulp mill effluent. **Water Research**, v.28, n.9, p.1933-1941, set. 1994.

YOUNG, R. A., & AKHTAR, M. **Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry**. Ed. Ilustrada. John Wiley & Sons, 1998. 577p.

9 Apêndice

Apêndice 1

Acompanhamento do pH ao longo do tempo nos experimentos do planejamento experimental (Fenton zero).

Tabela A1-1: Resultados de acompanhamento de pH ao longo dos experimentos do planejamento experimental (Fenton-zero)

		<i>Condições Experimentais</i>																		
		<i>H2O2</i> (mg/L)	<i>Lã de</i> <i>aço</i> (g/L)	<i>pH</i>	<i>pH</i>															
					<i>t0</i>	<i>t1</i>	<i>t2</i>	<i>t3</i>	<i>t4</i>	<i>t5</i>	<i>t6</i>	<i>t7</i>	<i>t8</i>	<i>t9</i>	<i>t10</i>	<i>t11</i>	<i>t12</i>	<i>t13</i>	<i>t14</i>	
<i>Número do experimento</i>	1	(+) 1370,6	(-) 5,0	(-) 5,5	5,5	6,0	6,4	6,8	6,6	6,6	6,6	6,7	6,7	7,3	6,8	6,7	6,8	---	---	
	2	(+) 1370,6	(-) 5,0	(+) 7,5	7,5	7,8	8,1	8,5	8,6	8,7	8,8	8,9	8,9	9,0	8,7	8,1	8,0	8,0	8,0	8,0
	3	(+) 1370,6	(+) 10,0	(-) 5,5	5,5	6,3	7,0	7,7	7,6	7,5	7,3	7,2	7,0	---	---	---	---	---	---	---
	4	(-) 456,9	(-) 5,0	(-) 5,5	5,5	5,9	6,2	6,7	6,9	6,9	6,8	6,8	6,7	6,6	---	---	---	---	---	---
	5	(-) 456,9	(+) 10,0	(-) 5,5	5,5	6,0	6,5	6,7	6,6	6,5	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	6	(-) 456,9	(-) 5,0	(+) 7,5	7,5	8,0	8,5	8,8	9,0	9,1	9,2	9,1	9,0	8,8	8,7	8,5	8,4			---
	7	(-) 456,9	(+) 10,0	(+) 7,5	7,5	8,2	8,8	9,1	9,3	9,3	9,1	---	---	---	---	---	---	---	---	---
	8	(+) 1370,6	(+) 10,0	(+) 7,5	7,5	8,1	8,1	8,8	8,9	8,9	9,0	9,0	9,0	8,9	8,6	8,4	---	---	---	---
	9	(0) 913,7	(0) 7,5	(0) 6,5	6,5	7,0	8,1	8,8	9,1	9,2	9,2	8,9	8,8	8,6	8,2	8,0	7,7	---	---	---
	10	(0) 913,7	(0) 7,5	(0) 6,5	6,5	5,8	7,2	7,9	8,6	8,8	8,9	8,9	8,8	8,8	8,6	8,4	8,2	7,8	---	---
	11	(0) 913,7	(0) 7,5	(0) 6,5	6,5	6,8	7,2	8,2	8,9	9,2	9,4	9,3	9,1	8,9	8,7	8,3	8,0	7,7	---	---

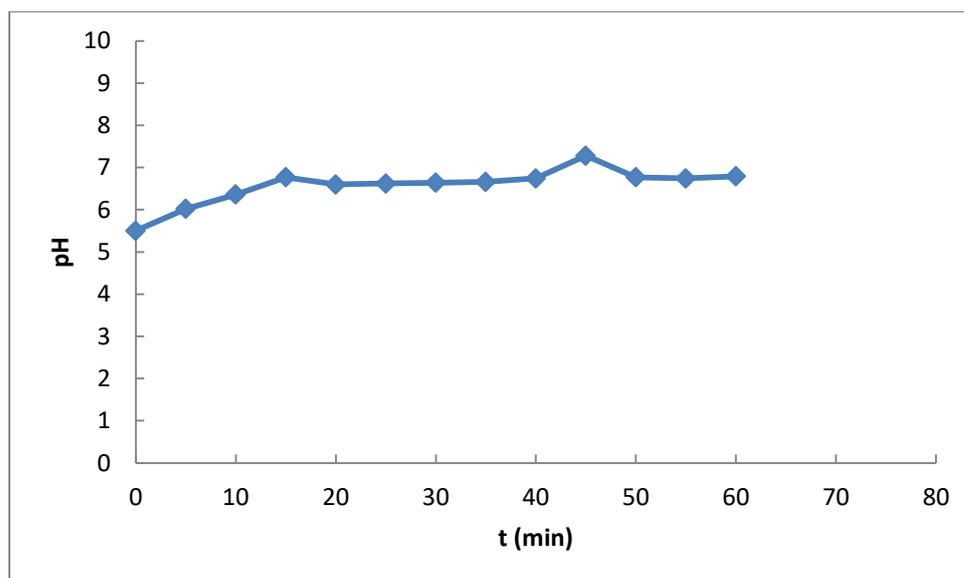


Figura A1-1. Acompanhamento do pH com o tempo no experimento 1 do planejamento – pH inicial 5,5, $[H_2O_2]$ inicial 1370,6 mg/L e $[L\grave{a}$ de aço] 5,0 g/L

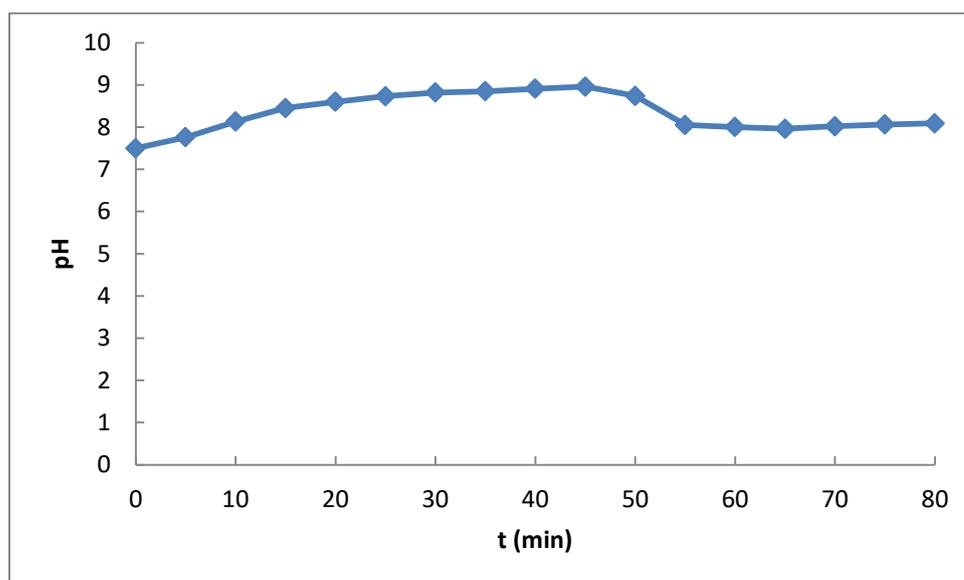


Figura A1-2. Acompanhamento do pH com o tempo no experimento 2 do planejamento – pH inicial 7,5, $[H_2O_2]$ inicial 1370,6 mg/L e $[L\grave{a}$ de aço] 5,0 g/L

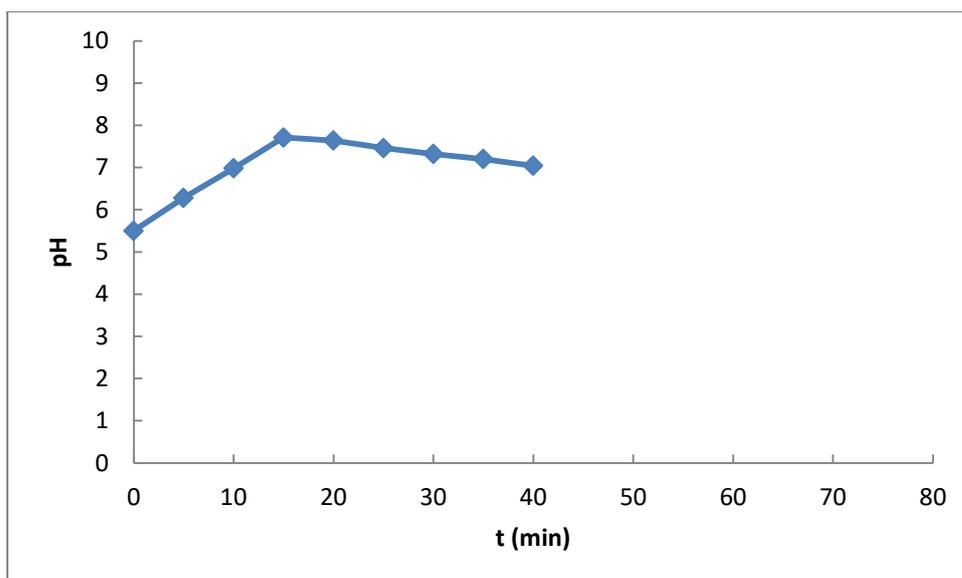


Figura A1-3. Acompanhamento do pH com o tempo no experimento 3 do planejamento – pH inicial 5,5, $[H_2O_2]$ inicial 1370,6 mg/L e [Lã de aço] 10,0 g/L

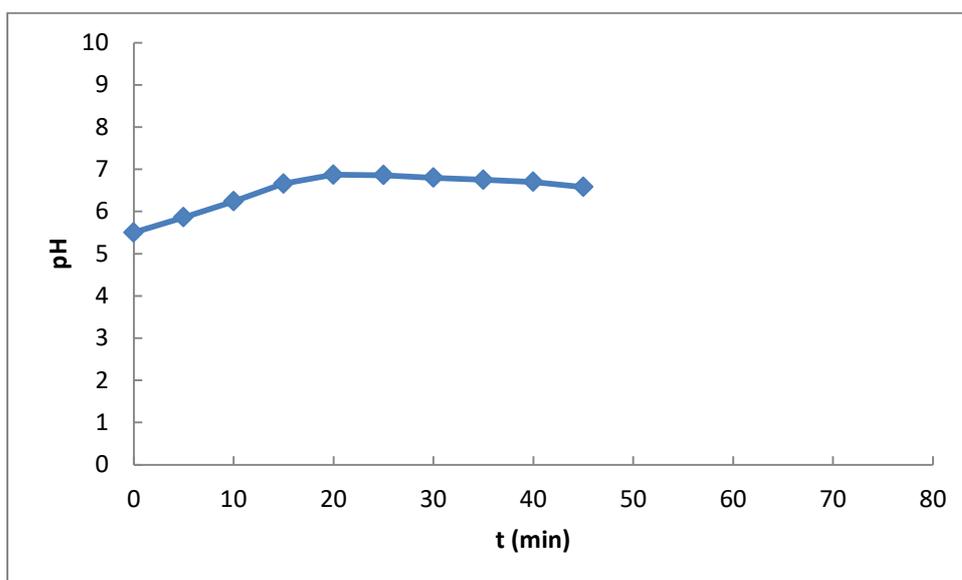


Figura A1-4. Acompanhamento do pH com o tempo no experimento 4 do planejamento – pH inicial 5,5, $[H_2O_2]$ inicial 456,9 mg/L e [Lã de aço] 5,0 g/L

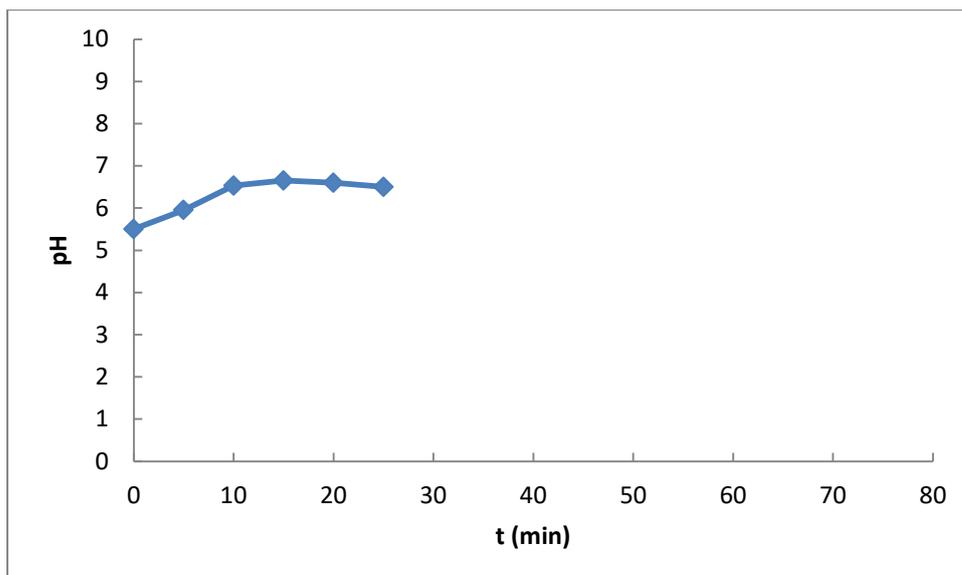


Figura A1-5. Acompanhamento do pH com o tempo no experimento 5 do planejamento – pH inicial 5,5, $[H_2O_2]$ inicial 456,9 mg/L e [Lã de aço] 10,0 g/L

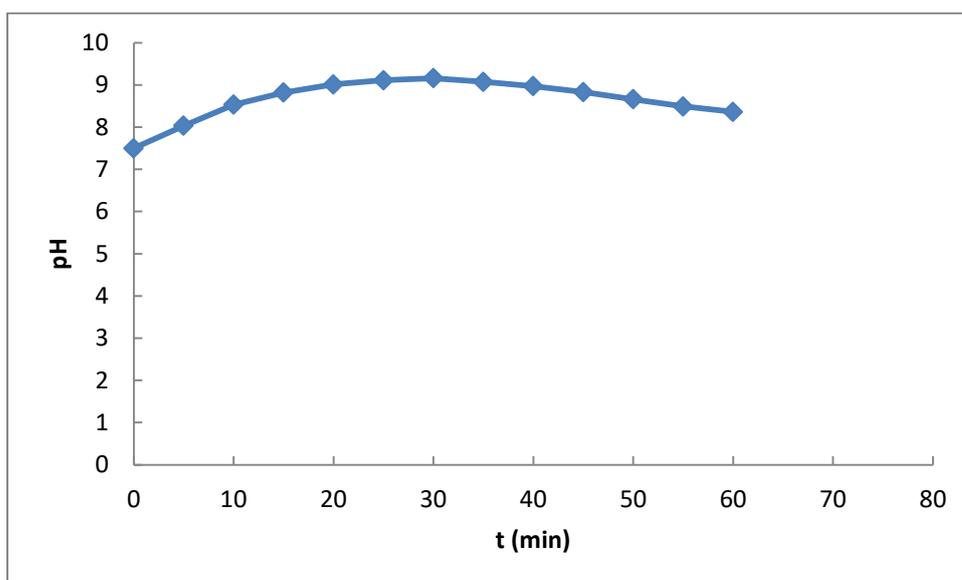


Figura A1-6. Acompanhamento do pH com o tempo no experimento 6 do planejamento – pH inicial 7,5, $[H_2O_2]$ inicial 456,9 mg/L e [Lã de aço] 5,0 g/L

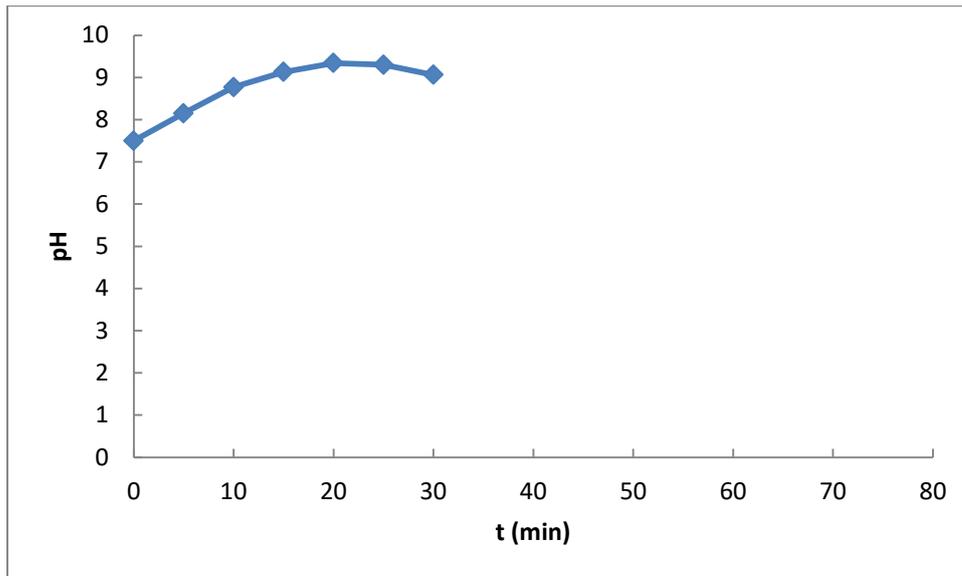


Figura A1-7. Acompanhamento do pH com o tempo no experimento 7 do planejamento – pH inicial 7,5, $[H_2O_2]$ inicial 456,9 mg/L e [Lã de aço] 10,0 g/L

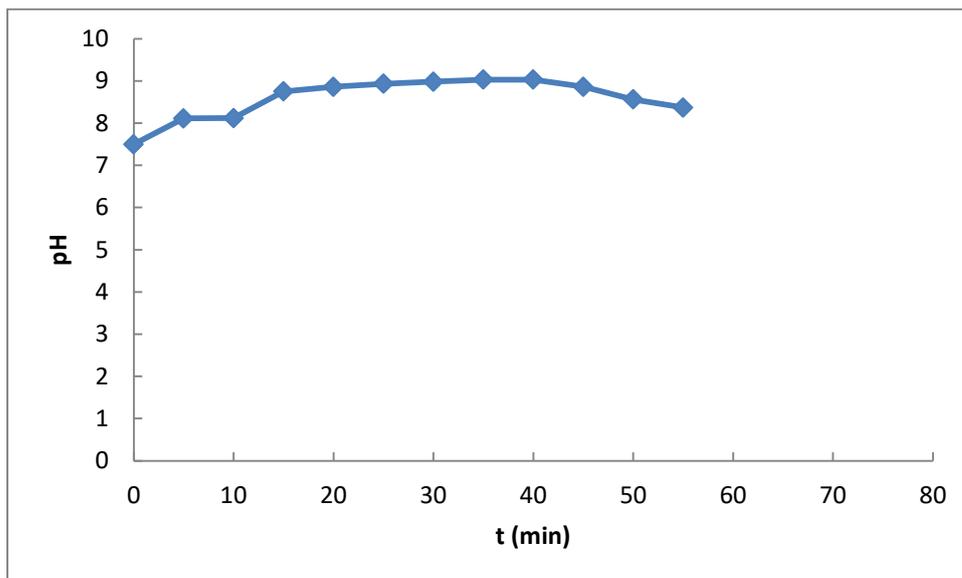


Figura A1-8. Acompanhamento do pH com o tempo no experimento 8 do planejamento – pH inicial 7,5, $[H_2O_2]$ inicial 1370,6 mg/L e [Lã de aço] 10,0 g/L

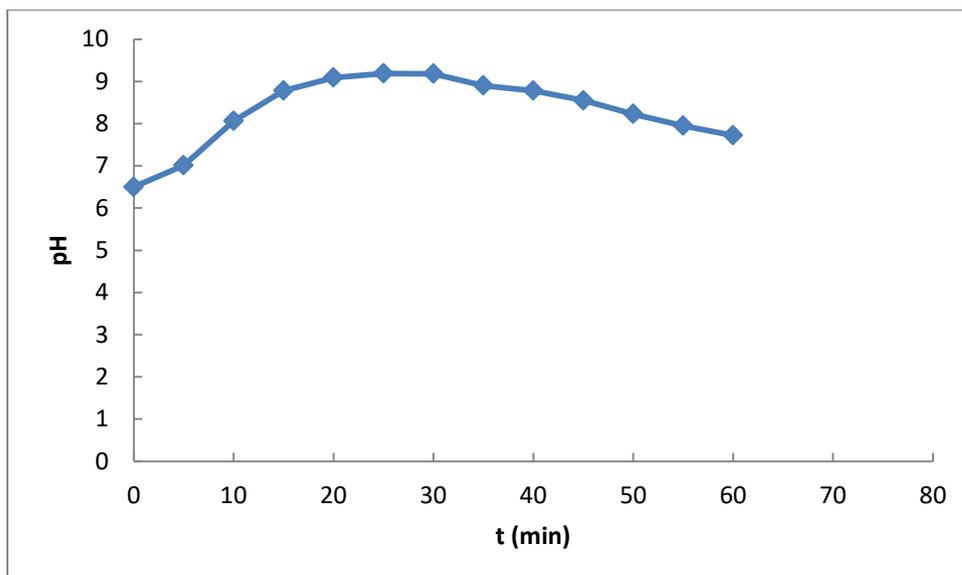


Figura A1-9. Acompanhamento do pH com o tempo no experimento 9 do planejamento – pH inicial 6,5, $[H_2O_2]$ inicial 913,7 mg/L e [Lã de aço] 7,5 g/L

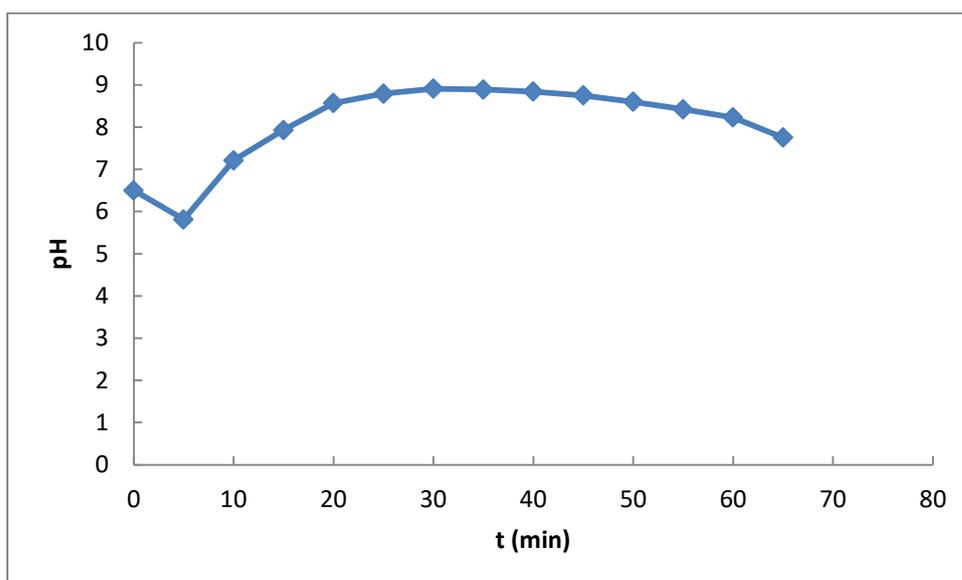


Figura A1-10. Acompanhamento do pH com o tempo no experimento 10 do planejamento – pH inicial 6,5, $[H_2O_2]$ inicial 913,7 mg/L e [Lã de aço] 7,5 g/L

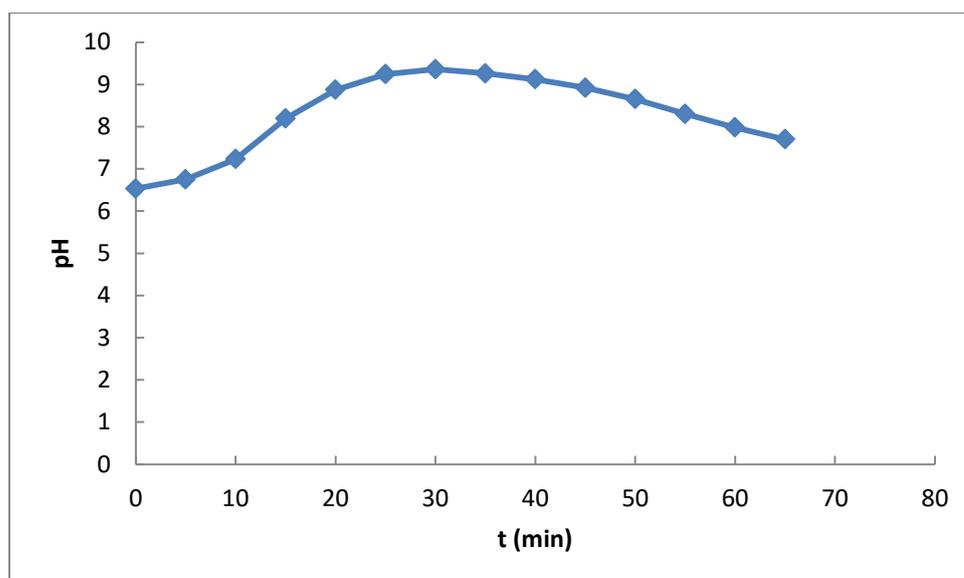


Figura A1-11. Acompanhamento do pH com o tempo no experimento 11 do planejamento – pH inicial 6,5, [H₂O₂] inicial 913,7 mg/L e [Lã de aço] 7,5 g/L

Apêndice 2

Acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio ao longo do tempo nos experimentos do planejamento experimental (Fenton zero).

Tabela A2-1: Resultados de acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio ao longo dos experimentos do planejamento experimental (Fenton-zero)

		Condições Experimentais		
		H ₂ O ₂ (mg/L)	Lã de aço (g/L)	pH
Número do experimento	1	(+) 1370,6	(-) 5,0	(-) 5,5
	2	(+) 1370,6	(-) 5,0	(+) 7,5
	3	(+) 1370,6	(+) 10,0	(-) 5,5
	4	(-) 456,9	(-) 5,0	(-) 5,5
	5	(-) 456,9	(+) 10,0	(-) 5,5
	6	(-) 456,9	(-) 5,0	(+) 7,5
	7	(-) 456,9	(+) 10,0	(+) 7,5
	8	(+) 1370,6	(+) 10,0	(+) 7,5
	9	(0) 913,7	(0) 7,5	(0) 6,5
	10	(0) 913,7	(0) 7,5	(0) 6,5
	11	(0) 913,7	(0) 7,5	(0) 6,5

Número do experimento	H_2O_2						
	t_0	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6
1	1326,0	900,0	214,6	135,0	0,0	---	---
2	1333,0	1039,0	782,0	477,0	121,8	0,0	---
3	1329,0	612,0	62,0	0,0	---	---	---
4	445,0	339,8	168,9	21,8	0,0	---	---
5	454,8	249,8	29,9	0,0	---	---	---
6	443,8	365,3	264,8	93,6	3,7	0,0	---
7	437,0	364,3	190,5	0,0	---	---	---
8	1314,0	1104,0	800,0	355,0	21,0	0,0	---
9	826,5	669,5	445,0	197,0	29,5	0,0	---
10	876,0	788,0	562,0	308,0	123,0	14,0	0,0
11	830,5	755,0	585,5	297,0	76,3	5,0	0,0

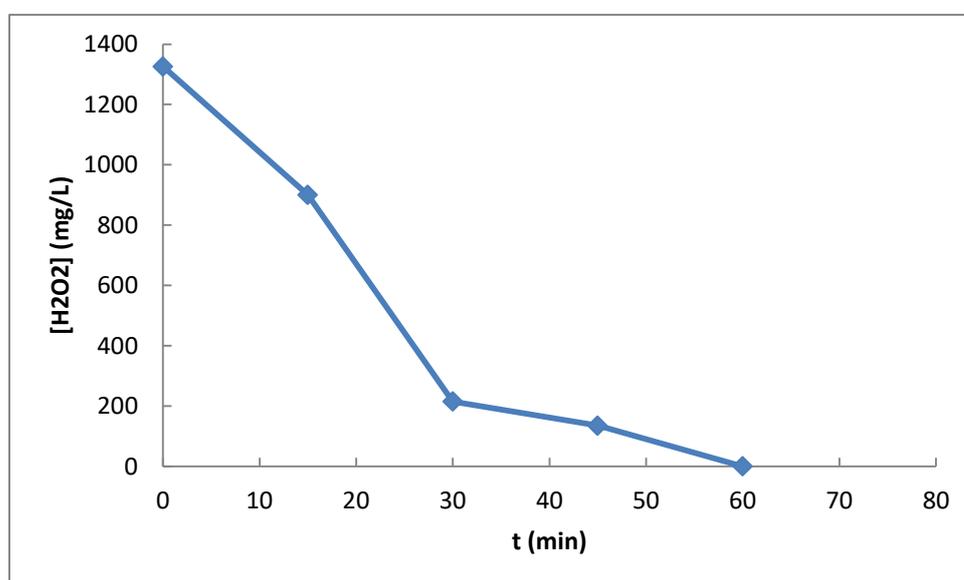


Figura A2-1. Acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo no experimento 1 do planejamento – pH inicial 5,5, [H₂O₂] inicial 1370,6 mg/L e [Lã de aço] 5,0 g/L

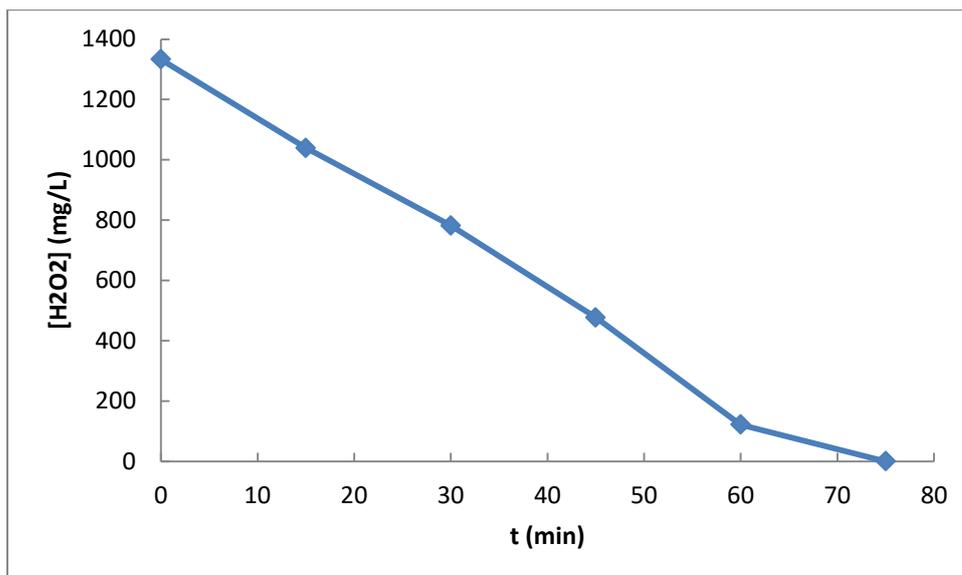


Figura A2-2. Acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo no experimento 2 do planejamento – pH inicial 7,5, [H₂O₂] inicial 1370,6 mg/L e [Lã de aço] 5,0 g/L

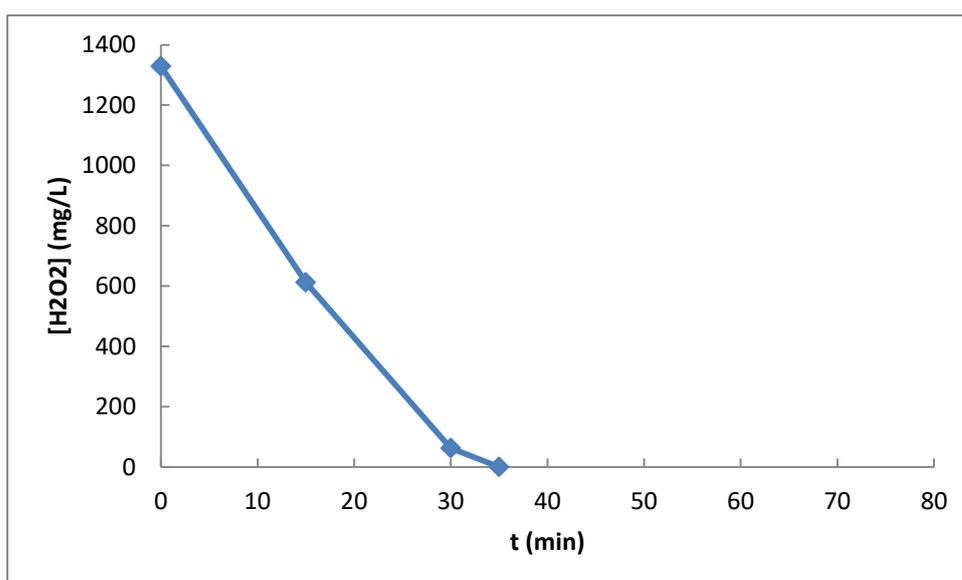


Figura A2-3. Acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo no experimento 3 do planejamento – pH inicial 5,5, [H₂O₂] inicial 1370,6 mg/L e [Lã de aço] 10,0 g/L

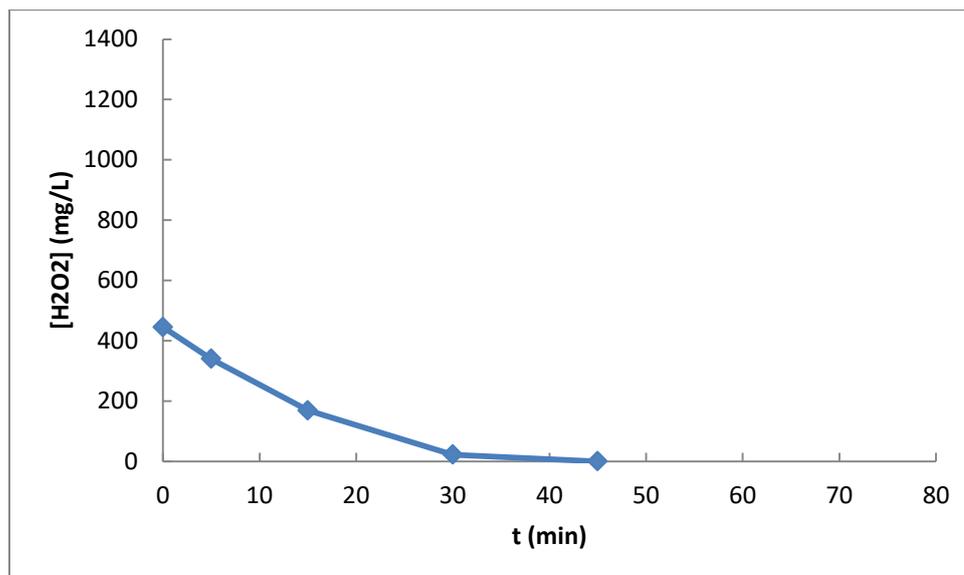


Figura A2-4. Acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo no experimento 4 do planejamento – pH inicial 5,5, [H₂O₂] inicial 456,9 mg/L e [Lã de aço] 5,0 g/L

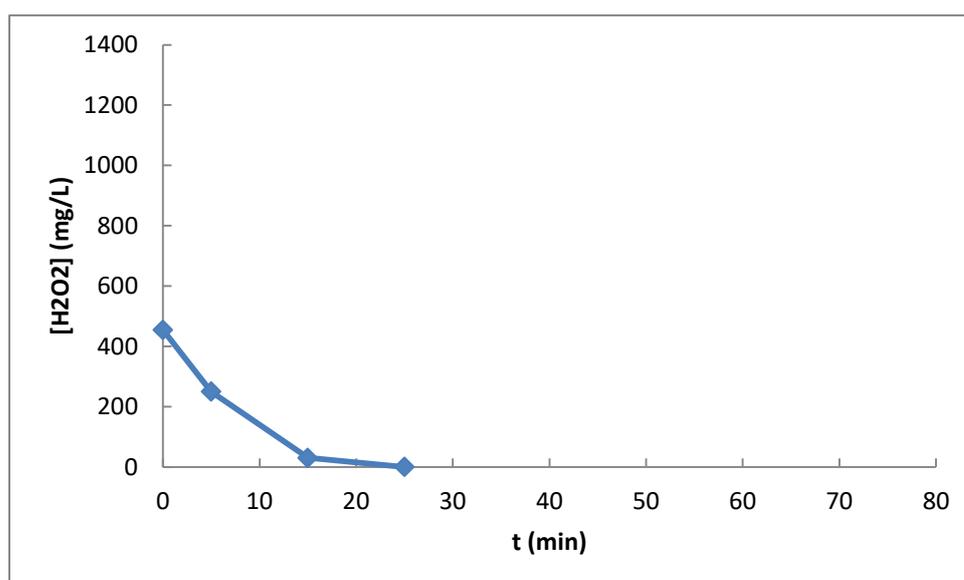


Figura A2-5. Acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo no experimento 5 do planejamento – pH inicial 5,5, [H₂O₂] inicial 456,9 mg/L e [Lã de aço] 10,0 g/L

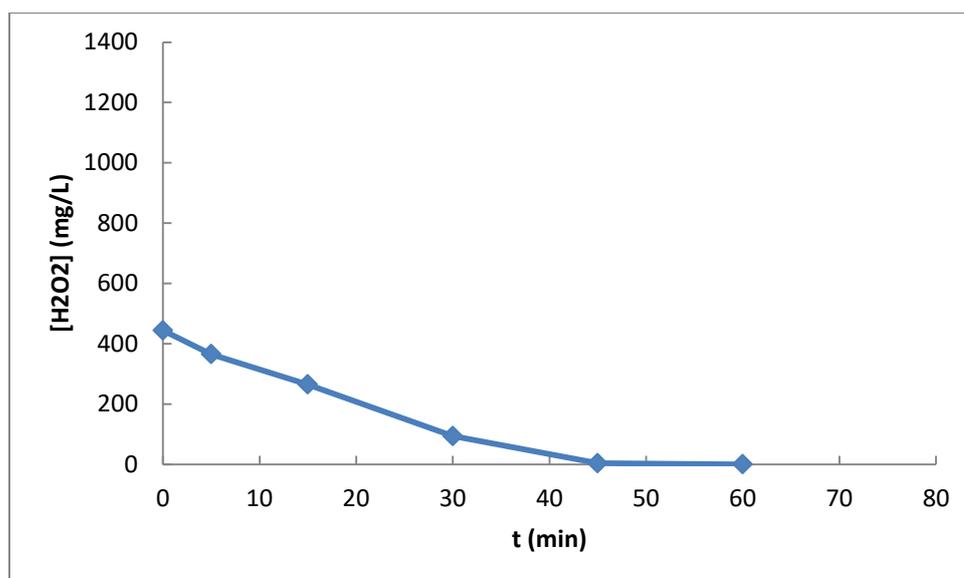


Figura A2-6. Acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo no experimento 6 do planejamento – pH inicial 7,5, [H₂O₂] inicial 456,9 mg/L e [Lã de aço] 5,0 g/L

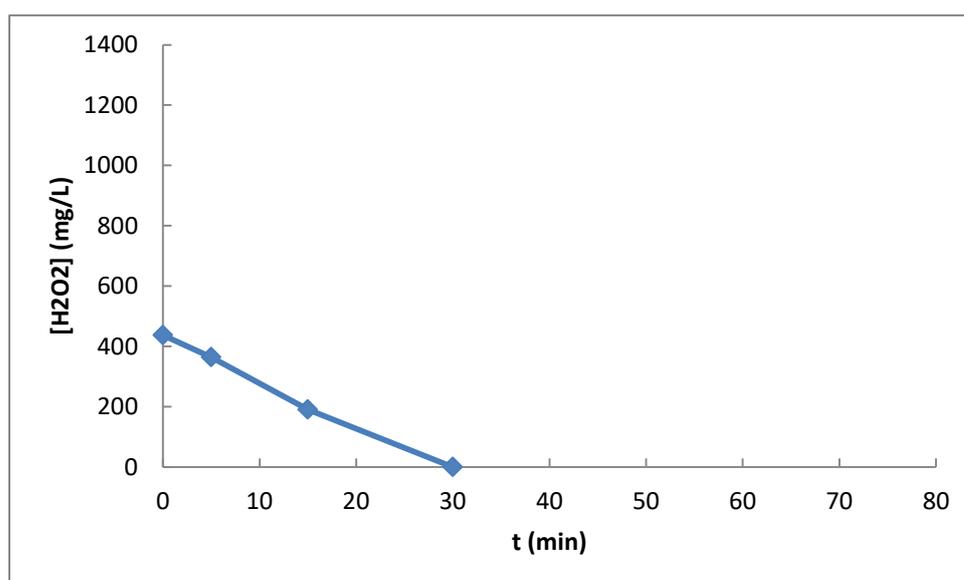


Figura A2-7. Acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo no experimento 7 do planejamento – pH inicial 7,5, [H₂O₂] inicial 456,9 mg/L e [Lã de aço] 10,0 g/L

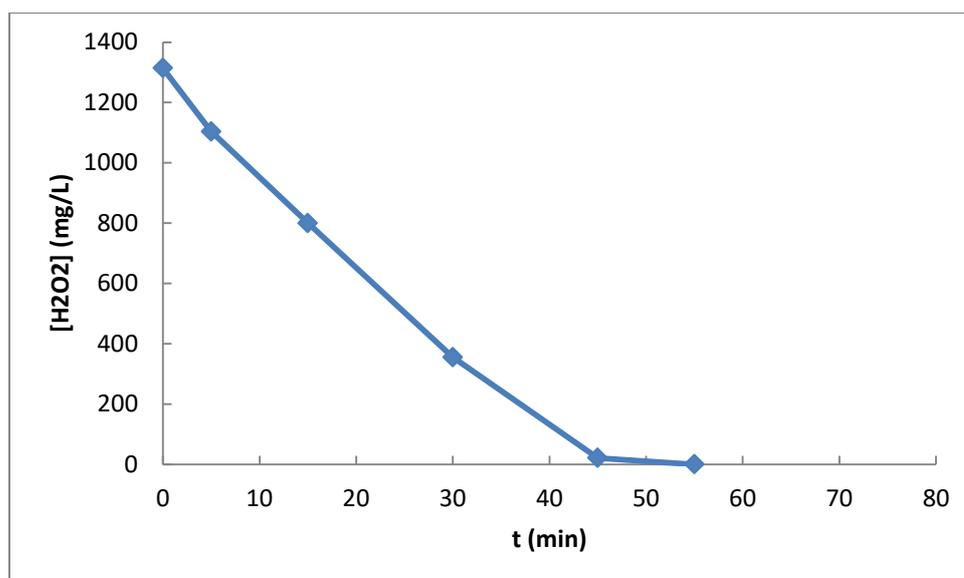


Figura A2-8. Acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo no experimento 8 do planejamento – pH inicial 7,5, [H₂O₂] inicial 1370,6 mg/L e [Lã de aço] 10,0 g/L

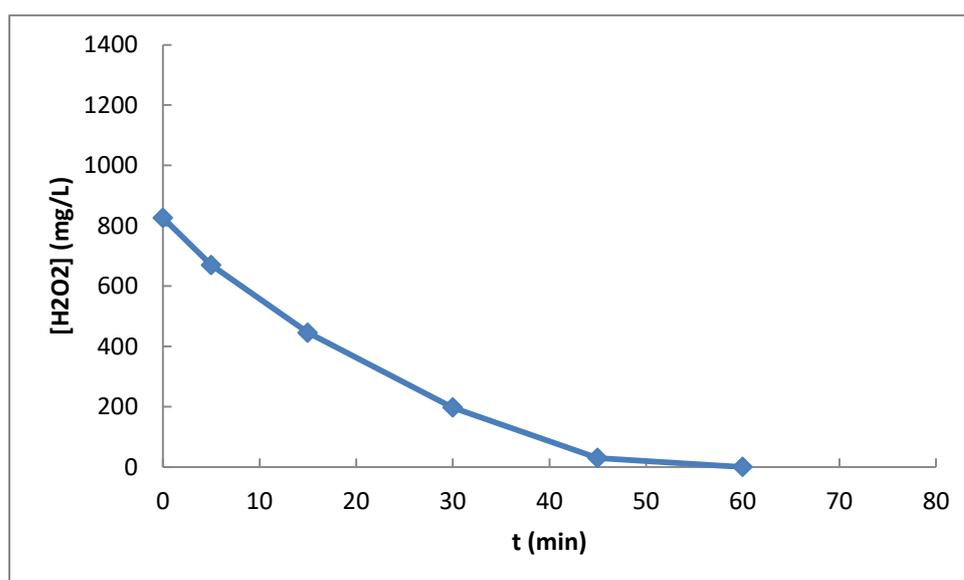


Figura A2-9. Acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo no experimento 9 do planejamento – pH inicial 6,5, [H₂O₂] inicial 913,7 mg/L e [Lã de aço] 7,5 g/L

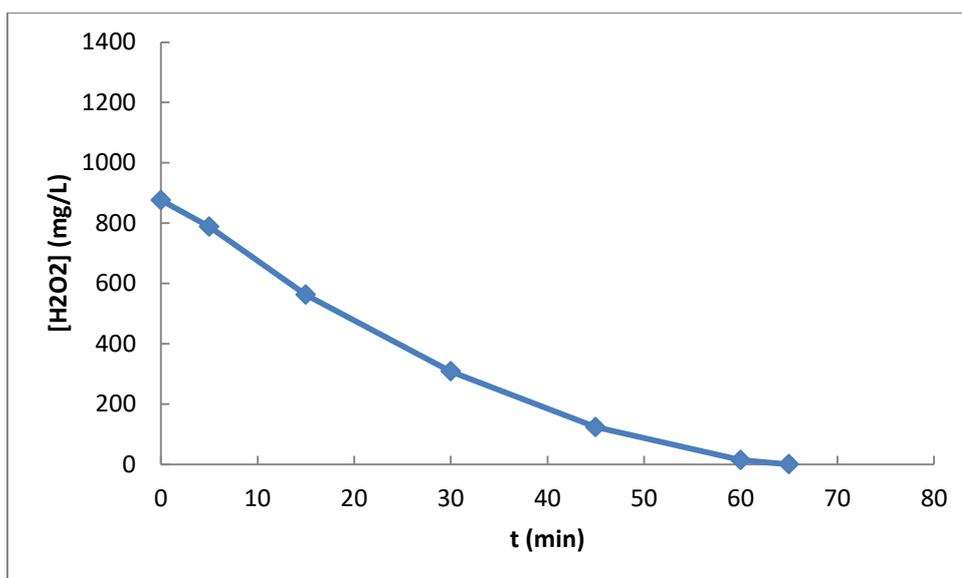


Figura A2-10. Acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo no experimento 10 do planejamento – pH inicial 6,5, [H₂O₂] inicial 913,7 mg/L e [Lã de aço] 7,5 g/L

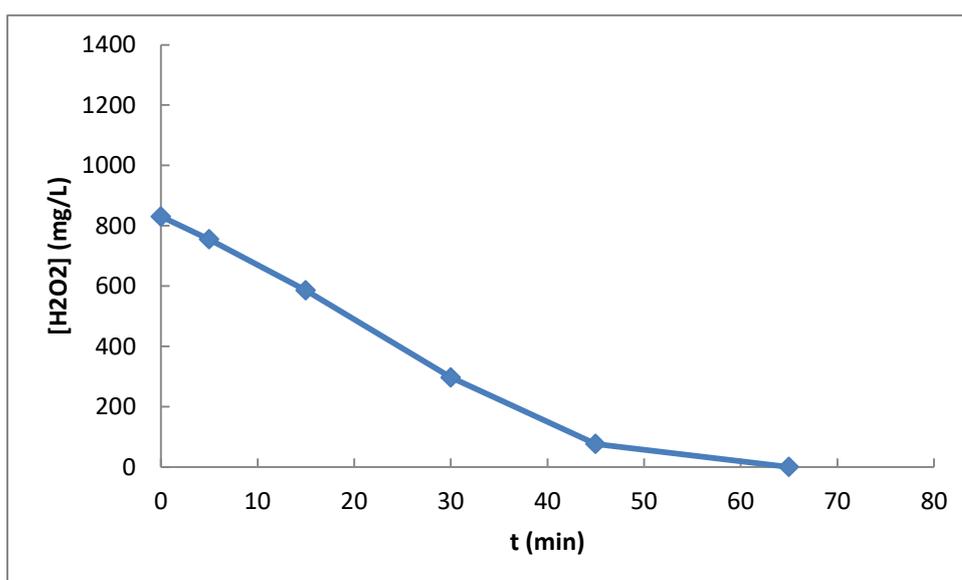


Figura A2-11. Acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio com o tempo no experimento 11 do planejamento – pH inicial 6,5, [H₂O₂] inicial 913,7 mg/L e [Lã de aço] 7,5 g/L