

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE COR E MATÉRIA ORGÂNICA
RECALCITRANTE DOS EFLUENTES DE UMA INDÚSTRIA DE
EXTRAÇÃO DE CELULOSE *KRAFT* COM O OBJETIVO DE
REUSO**

EMANUELE CRISTINA SANT'ANA

Trabalho submetido à Banca Examinadora
como parte dos requisitos para conclusão do
curso de graduação em Engenharia Sanitária
e Ambiental – TCC II

Orientador: Paulo Belli Filho

Coorientadora: Maria Eliza Nagel Hassemer

FLORIANÓPOLIS, (SC)

DEZEMBRO/2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Sant'Ana, Emanuele Cristina

Estudo da remoção de cor e matéria orgânica recalcitrante dos efluentes de uma indústria de extração de celulose Kraft com o objetivo de reuso / Emanuele Cristina Sant'Ana ; orientador, Paulo Belli ; coorientadora, Maria Eliza Nagel Hassemer. - Florianópolis, SC, 2015.

104 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Inclui referências

1. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2. Tratamento de efluentes industriais. 3. Remoção de cor. 4. Tratamento físico-químico. 5. Processos oxidativos avançados. I. Belli, Paulo. II. Hassemer, Maria Eliza Nagel. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE COR E MATÉRIA ORGÂNICA
RECALCITRANTE DOS EFLUENTES GERAL E SETORIAL DE
UMA INDÚSTRIA DE EXTRAÇÃO DE CELULOSE KRAFT
COM O OBJETIVO DE REUSO**


EMANUELE CRISTINA SANT'ANA

Trabalho submetido à Banca Examinadora
como parte dos requisitos para conclusão do
curso de graduação em Engenharia Sanitária e
Ambiental – TCC II

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Paulo Belli Filho, Dr
(Orientador)



Naiara Mottim Justino, Mestranda
(Membro da Banca Examinadora)



Marília Offemann Skowronski, Mestranda
(Membro da Banca Examinadora)

FLORIANÓPOLIS, (SC)
DEZEMBRO/2015

Àqueles que me incentivaram e apoiaram para que eu pudesse chegar até aqui: meu filho, família e amigos.

AGRADECIMENTOS

“Nunca se vence uma guerra lutando sozinho”
(Raul Seixas, 1989).

Àqueles que permitiram de forma direta ou indireta a conclusão de mais esta etapa da minha vida e início de uma carreira:

À Sula Matos que me motivou a estudar para o vestibular e mostrou o caminho do saber.

Ao meu filho Paulo, que sempre acreditou no meu potencial e além de estar em todo o tempo ao meu lado, se abdicou de muitos momentos de atenção para que eu pudesse me concentrar nos meus estudos, sem nunca deixar de apresentar um lindo sorriso estampado no rosto, que sempre me fez transbordar de carinho e amor, tornando essa caminhada mais fácil e agradável.

À minha família, em especial a minha mãe Sônia e meu padrasto Mário que sempre se esforçaram e me deram todo apoio necessário para trilhar essa caminhada até o fim.

À Universidade Federal de Santa Catarina e todo o corpo de professores, que compartilharam conhecimento técnico e científico que levaram a minha formação acadêmica. Agradeço em especial aos professores: Sílvia Modesto Nassar, Rafael Reis Higashi e Maurício Luiz Sens, que nas vezes que pensei em desistir, me deram apoio e me incentivaram a continuar.

Às assistentes sociais da COAES – Coordenadoria de Assistência Estudantil, que graças as suas lutas e aos seus projetos de apoio ao estudante, possibilitaram a minha permanência na universidade, me apoiando financeiramente assim como psicologicamente.

Ao meu orientador Paulo Belli Filho e coorientadora Maria Eliza Nagel Hassemer, que acreditaram no meu potencial e pacientemente me orientaram na elaboração dessa pesquisa.

Agradeço à Celulose Nipo-Brasileira – CENIBRA que abriu suas portas para que eu pudesse executar a pesquisa, além de tê-la financiado.

Agradeço a toda equipe técnica do Departamento de Meio Ambiente, Qualidade e Pesquisa – DEMAQ – P da CENIBRA, que contribuíram de forma significativa realizando todas as análises pertinentes a este projeto, em especial a técnica e engenheira Nádia Aparecida Fortunato Souza que abraçou a minha causa e nos momentos mais difíceis esteve ao meu lado, compartilhando seus conhecimentos técnicos e científicos.

Ao meu supervisor de estágio Leandro Coelho Dalvi, que me concedeu este tema tão atual para minha pesquisa e que mesmo diante de tantas ocupações, sempre reservou um tempo para me ouvir e me orientar.

A todos aqueles que duvidaram da minha competência e potencial, pois a cada “não” ouvido, seja na participação de algum grupo de trabalho ou no esclarecimento de alguma dúvida, me impulsionaram me dando forças e coragem, ainda que sem perceber, para prosseguir.

A todos o meu muito obrigado.

*A persistência é o menor caminho
para o êxito.*

Charles Chaplin

RESUMO

O consumo mundial de produtos derivados da celulose é altíssimo e vem crescendo cada vez mais. Efluentes com elevado potencial poluidor são gerados nas indústrias de celulose *Kraft* devido à recalcitrância, ou seja, não biodegradabilidade de parte da carga orgânica que contém. Os processos biológicos convencionais de tratamento destes efluentes não conseguem remover os compostos recalcitrantes, alguns dos quais possuem características tóxicas, dentre esses podemos citar a lignina composto de estrutura complexa, cadeia longa e anéis aromáticos, que confere a coloração marrom escura ao efluente. A preocupação com o meio ambiente, o cumprimento das legislações e a escassez da água tem levado as indústrias a buscarem alternativas para tratar o efluente gerado de modo a reutilizá-lo no processo produtivo. O presente estudo visa apresentar possibilidades de tratar o efluente de uma indústria de celulose *Kraft* do estado de Minas Gerais, de modo a remover a matéria orgânica recalcitrante responsável pela coloração escura no efluente com o objetivo de reuso. Além disso, avaliou outras características do efluente como: teores de cloreto, sódio e potássio. Os processos de coagulação/floculação/sedimentação e Processo Oxidativo Avançado (*Fenton*) foram realizados visando analisar o desempenho de diferentes coagulantes como: sulfato de alumínio, cloreto férrico e policloreto de alumínio – PAC individualmente e para o ensaio com reagente *Fenton*, foram usados sulfato ferroso em combinação com peróxido de hidrogênio. Os resultados mais efetivos encontrados foram para o tratamento com reagente *Fenton* alcançando 99% de remoção da cor verdadeira em pH 5, seguido pelo tratamento com cloreto férrico que permitiu 97,7% de remoção de cor verdadeira também em pH 5.

Palavras-chave: Celulose. Lignina. matéria orgânica recalcitrante. remoção de cor. reuso.

ABSTRACT

The world consumption of products derived from cellulose is extremely high and is growing increasingly. Effluents with high pollution potential are generated in the *Kraft* pulp industry due to recalcitrance, i.e. not biodegradability of the organic compounds which it contains. The conventional biological effluent treatment processes cannot remove these recalcitrant compounds, some of which toxic characteristics have, among these we can mention the lignin compound with complex structure, long-chain and aromatic rings, giving a dark brown color to the effluent. Concern for the environment, compliance with legislation and water scarcity has led the industry to seek alternatives to treat the effluent in order to reuse it in the production process. This study aims to present possibilities to treat the effluent from a *Kraft* pulp industry of Minas Gerais, in order to remove the recalcitrant organic matter responsible for the dark color in the effluent for the purpose of reuse. Moreover, evaluated other characteristics of the effluent as: chloride content, sodium and potassium. The process of coagulation/flocculation/sedimentation and Advanced Oxidation (Fenton) was performed to find out the performance of different coagulants and flocculants like alum sulphate, ferric chloride and poly aluminium chloride (PAC), in individual form. For the reagent Fenton process, ferrous sulphate in combination with hydrogen peroxide were used. The effects of dosing rate were examined for reduction of colour. The most effective results have been found for the treatment with Fenton's reagent reaching 99% removal of true color at pH 5, followed by treatment with ferric chloride, which allowed 97.7% true color removal also at pH 5.

Keywords: Lignin. recalcitrant organic compounds. color removal. reuse.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Possível estrutura da lignina.....	9
Figura 2 – Poluentes gerados nas diferentes etapas do processo de extração da celulose.....	10
Figura 3 – Coagulantes usados para tratar efluentes contendo lignina.	17
Figura 4 – Alterações no efluente das indústrias de papel e celulose após o tratamento por meio de processos físico-químicos.....	21
Figura 5 – Localização da indústria de extração da celulose onde se realizou o estudo.....	29
Figura 6 – Fluxograma de uma planta de branqueamento ECF operando com uma sequência OD(EP)DP.....	30
Figura 7 – Localização da ETEI na indústria de extração da celulose onde se realizará o estudo.....	30
Figura 8 – Leiaute simplificado da ETEI da empresa em estudo.....	31
Figura 9 – Leiaute da ETEI detalhando a composição do efluente.....	32
Figura 10 – Fluxograma simplificado da estação de tratamento de efluentes da fábrica, demonstrando o ponto de coleta 1.....	34
Figura 11 – Fluxograma representando a sequência de branqueamento e a localização dos pontos de coleta 2 e 3.....	34
Figura 12 – Sequência típica do ensaio de coagulação e floculação.....	36
Figura 13 – Cor aparente dos efluentes D_{ht} , EP e Tratado antes do tratamento.....	42
Figura 14 – Decaimento ou incremento da cor verdadeira em relação à cor inicial para o efluente Tratado, utilizando os coagulantes: sulfato de alumínio, PAC e cloreto férrico.....	43
Figura 15 – Decaimento ou incremento da cor verdadeira em relação à cor inicial para o efluente oriundo do branqueamento (D_{ht}), utilizando os coagulantes: sulfato de alumínio, PAC e cloreto férrico.....	43
Figura 16 – Decaimento ou incremento da cor verdadeira em relação à cor inicial para o efluente oriundo do branqueamento (EP), utilizando os coagulantes: sulfato de alumínio, PAC e cloreto férrico.....	44
Figura 17 – Decaimento ou incremento da cor verdadeira em relação à cor inicial para o efluente Tratado, utilizando a técnica de POA por reagente <i>Fenton</i> em pH 5.....	44
Figura 18 – Decaimento ou incremento da cor verdadeira em relação à cor inicial para o efluente D_{ht} , utilizando a técnica de POA por reagente <i>Fenton</i> em pH 5.....	45

ÍNDICE DE FIGURAS (Continuação)

Figura 19 – Decaimento ou incremento da cor verdadeira em relação à cor inicial para o efluente EP, utilizando a técnica de POA por reagente <i>Fenton</i> em pH 5.....	45
Figura 20 – Efeito das dosagens de coagulantes na remoção de cor do efluente oriundo do tratamento biológico (tratado), para os correspondentes pHs ótimos (pH ₀ = 5 para cloreto férrico, pH ₀ =5 para PAC, pH ₀ =7 para o sulfato de alumínio.....	46
Figura 21 – Variação da cor aparente para o efluente tratado, resultante do tratamento com sulfato de alumínio para diferentes concentrações em pH 7.....	47
Figura 22 – Variação da cor aparente para o efluente tratado, resultante do tratamento com PAC para diferentes concentrações, em pH 5.....	47
Figura 23 – Variação da cor aparente para o efluente tratado, resultante do tratamento com cloreto férrico para diferentes concentrações, em pH 5.....	48
Figura 24 – Efeito das dosagens de coagulantes na remoção de cor do efluente oriundo da etapa ácida de branqueamento (D _{ht}), para os correspondentes pHs ótimos (pH ₀ = 5 para cloreto férrico, pH ₀ =5 para PAC, pH ₀ =7 para o sulfato de alumínio.....	49
Figura 25 – Variação da cor aparente para o efluente D _{ht} resultante do tratamento com cloreto férrico para diferentes concentrações, em pH 7..	49
Figura 26 – Variação da cor aparente para o efluente D _{ht} , resultante do tratamento com PAC para diferentes concentrações, em pH 5.....	50
Figura 27 –Variação da cor aparente para o efluente D _{ht} , resultante do tratamento com cloreto férrico para diferentes concentrações, em pH 5.	50
Figura 28 – Efeito das concentrações de coagulantes na remoção de cor do efluente oriundo da etapa alcalina de branqueamento (EP) para os correspondentes pHs ótimos (pH ₀ = 5 para cloreto férrico, pH ₀ =5 para PAC, pH ₀ =7 para o sulfato de alumínio.....	51
Figura 29 – Variação da cor aparente para o EP, resultante do tratamento com sulfato de alumínio para diferentes concentrações, em pH 7.....	52
Figura 30 – Variação da cor aparente para o efluente EP, resultante do tratamento com PAC para diferentes concentrações, em pH5.....	52
Figura 31 – Variação da cor aparente para o EP, resultante do tratamento com cloreto férrico para diferentes concentrações, em pH 5.....	53

ÍNDICE DE FIGURAS (Continuação)

Figura 32 – Variação da remoção de cor para o efluente Tratado, após tratamento com Reagente <i>Fenton</i> – Fe (II): $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para diferentes concentrações em pH5.....	54
Figura 33 – Variação da cor aparente para o efluente Tratado, resultante do tratamento com Reagente <i>Fenton</i> – Fe (II): $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em diferentes concentrações, em pH 5.....	55
Figura 34 – Variação da remoção de cor para o efluente D_{ht} , após tratamento com Reagente <i>Fenton</i> – Fe (II): $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para diferentes concentrações em pH5.....	56
Figura 35 –Variação da cor aparente para o efluente D_{ht} , resultante do tratamento com Reagente <i>Fenton</i> – Fe (II): $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para diferentes concentrações, em pH 5.....	56
Figura 36 – Eficiência de remoção de cor para o efluente EP resultante do tratamento com Reagente <i>Fenton</i> – Fe (II): $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para diferentes concentrações, em pH 5.....	57
Figura 37 – Variação da cor aparente para o efluente D_{ht} , resultante do tratamento com Reagente <i>Fenton</i> – Fe (II): $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para diferentes concentrações, em pH 5.....	58
Figura 38 – Decaimento do carbono orgânico total após o tratamento aplicado.....	61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Potencial oxidativo de alguns compostos.....	22
Tabela 2 - Descrição das velocidades de agitação e pH utilizados para cada ensaio.....	40
Tabela 3 – Características físico-químicas dos efluentes testados.....	41
Tabela 4 – Características do efluente Tratado após tratamento.....	59
Tabela 5 – Valores de sólidos sedimentáveis para os diferentes tratamentos aplicados ao efluente Tratado.....	60
Tabela 6 – Concentrações de cloreto, sódio e potássio no efluente Tratado, antes e após os tratamentos aplicados.....	61
Tabela 7 – Percentual de incremento de cloreto, sódio e potássio.....	63
Tabela 8 – Composição geral dos custos com tratamento físico-químicos.....	63
Tabela 9 – Composição geral dos custos do tratamento físico-químico...	66
Tabela 10 – Custos relativos aos tratamentos físico-químicos.....	66
Tabela 11 – Composição geral dos custos com reagente <i>Fenton</i>	67
Tabela 12 – Custos relativos aos tratamentos por reagente <i>Fenton</i>	68
Tabela 13 – Comparativo entre a eficiência e custo dos tratamentos para as dosagens ótimas dos coagulantes testados aplicado ao efluente Tratado.....	69

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.....	23
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AOX – Halogênios orgânicos adsorvíveis

D - Dióxido

D_{ht} – Dióxido a quente

DBO₅ – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ECF – *Elemental Chlorine Free*

EDTA – Ácido Etileno Diamino Tetra-Ácido

EP – Extração por Peróxido

ETA – Estação de Tratamento de Água

ETEI – Estação de Tratamento de Esgotos Industriais

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

NBR – Norma Brasileira

Mm – Mili Mol

P - Peróxido

pH – Potencial Hidrogênionico

POA – Processo Oxidativo Avançado

PAC – Policloreto de Alumínio

PSM – Processo de Separação por Membranas

RAHLF – Reator Anaeróbio de Manto de Lodo Fixo

RBN - Remoção Biológica de Nutrientes

RPM – Rotações Por Minuto

SS – Sólidos Suspensos

TCF – *Total Chlorine Free*

COT – *Total Organic Carbon*

UASB – *Upflow anaerobic sludge blanket*

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

UV – Ultra Violeta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	2
2	OBJETIVOS.....	3
2.1	OBJETIVO GERAL	3
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1	A INDÚSTRIA DE CELULOSE <i>KRAFT</i> BRANQUEADA....	3
3.2	EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE CELULOSE BRANQUEADA.....	6
3.2.1	Presença de compostos recalcitrantes	11
3.2.2	Teores de cloreto, sódio e potássio e a corrosão em aldeiras.....	12
3.3	TECNOLOGIAS USADAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE CELULOSE	13
3.3.1	Tratamento Biológico.....	14
3.3.2	Tratamento Químico e Físico-Químico.....	15
3.3.3	Filtração por Membranas	20
3.3.4	Tratamento por Processos Oxidativos Avançados	21
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	28
4.1	ÁREA DE ESTUDO	28
4.2	PLANO EXPERIMENTAL.....	34
4.3	COLETA DAS AMOSTRAS.....	34
4.3.1	Ensaio de coagulação/floculação/sedimentação e reagente <i>Fenton</i>	36
4.3.1.1	COAGULAÇÃO POR PAC – POLICLORETO DE ALUMÍNIO:	38

4.3.1.2	COAGULAÇÃO POR SULFATO DE ALUMÍNIO ($AL_2(SO_4)_3$):	38
4.3.1.3	COAGULAÇÃO POR CLORETO FÉRRICO ($FeCl_3$):	39
4.3.1.4	REAGENTE <i>FENTON</i> – Fe (II): $FeSO_4 \cdot 7H_2O$:	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1	CARACTERIZAÇÃO INICIAL DOS EFLUENTES	40
5.2	EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE COR VERDADEIRA	42
5.2.1	Ensaio de coagulação/floculação/sedimentação	46
5.2.2	Processo Oxidativos avançado – reagente <i>Fenton</i>	53
5.3	CARACTERIZAÇÃO FINAL DOS EFLUENTES	58
5.3.1	Geração de lodo	60
5.3.2	Matéria orgânica recalcitrante	60
5.3.3	Teores de cloreto, sódio e potássio	62
5.4	ESTUDOS COMPARATIVOS	63
5.5	AVALIAÇÃO ECONÔMICA DOS TRATAMENTOS	64
5.5.1	Avaliação econômica dos tratamentos físico-químico	64
5.5.2	Avaliação econômica do tratamento por POA	67
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	69
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

1 INTRODUÇÃO

A celulose é composta por fibras de madeira, que uma vez extraídas do eucalipto, pinus ou araucária são utilizadas como matéria prima na fabricação do papel. No processo químico da produção de celulose a madeira após picada é dissolvida com soda e diluída em água.

Parte equivalente à metade formará uma pasta de fibras, que após passar pelo processo de peneiramento, lavagem e branqueamento resultará em uma pasta de celulose branqueada. O líquido restante equivalente à outra metade, em sua grande maioria composto pela substância que faz a ligação entre as fibras assim como a soda, servirá de combustível para alimentar as caldeiras.

Na indústria em estudo o processo de extração da polpa de celulose branqueada é realizado através da técnica de polpação *Kraft*, em que duas linhas de produção, denominadas linha um e linha dois operam. Os efluentes gerados pelo processo são divididos em efluente de baixa carga orgânica, oriundos de áreas que não proporcionam a dissolução da matéria orgânica e o efluente de alta carga resultante das etapas de cozimento, branqueamento e evaporação. O efluente de alta carga, após passar por tratamento preliminar e primário é resfriado e segue para a correção do pH e adição de nutrientes, seguindo para o tratamento secundário através do sistema de lodos ativados. O efluente de baixa carga recebe apenas tratamento preliminar e decantação simples para a remoção de sólidos, se unindo ao efluente secundário, formando assim o efluente geral seguindo para o corpo receptor. O processo de branqueamento é realizado em quatro etapas distintas de acidificação e alcalinização denominadas: D_{ht} (dióxido a quente), EP (extração alcalina por peróxido), D (dióxido), P (peróxido), em que há um consumo elevado de água para que se obtenha uma polpa branqueada.

Este trabalho apresenta uma abordagem geral sobre as diversas técnicas utilizadas para tratar efluentes de indústrias de celulose *Kraft* com enfoque para a remoção de cor. O estudo abordará também possibilidades de remoção de cor e matéria orgânica recalcitrante para o efluente resultante do tratamento secundário por lodos ativados com o objetivo de reuso, para tanto, serão abordadas as técnicas de processos oxidativos avançados – POA (reagente *Fenton*) e tratamento físico-químico por coagulação/floculação/sedimentação.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar o desempenho dos processos na remoção de cor e matéria orgânica recalcitrante do efluente de uma indústria de celulose *Kraft*, com o objetivo de reuso, utilizando as técnicas de processos oxidativos avançados (reagente *Fenton*) e tratamento físico-químico por coagulação/floculação/sedimentação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (i) Obter a melhor dosagem de coagulante em um pH ótimo para remoção máxima da cor;
- (ii) Verificar a eficiência na remoção de matéria orgânica recalcitrante após o tratamento;
- (iii) Analisar outras características do efluente como: teores de cloreto, sódio e potássio;
- (iv) Seleção do tratamento mais efetivo em termos técnicos e econômicos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A INDÚSTRIA DE CELULOSE *KRAFT* BRANQUEADA

A extração da polpa de celulose e a produção de papel no mundo estão localizadas nos países com recursos naturais e florestas. Os principais países nesse mercado são Estados Unidos, Canadá, China, Europa, Coreia e Brasil (JUDD e JEFFERSON, 2003).

Devido à crescente demanda anual por produtos de papel, mais de 300 milhões de toneladas de madeira são usadas para extração da polpa de celulose (SING *et al.*, 2011).

O Brasil conta atualmente com uma área aproximada de 509,8 milhões de hectares de florestas nativas ricas em biodiversidade (59,9 % da área total do Brasil), sendo que 6,8 milhões de hectares são de florestas plantadas o equivalente a 0,8 % da área total do Brasil (QUARTAROLI *et al.*, 2014). Tais dados reforçam a importância das florestas para o Brasil, que afetam diretamente a economia, a sociedade e o meio ambiente como um todo. As estatísticas econômicas mostram que o setor florestal

brasileiro participa com aproximadamente 8% das exportações, sendo responsável por 5% do PIB nacional (QUARTAROLI *et al.*, 2014).

Nos dois primeiros meses de 2014, as exportações de celulose cresceram 17,9%. De 1,4 milhões de toneladas no primeiro bimestre de 2013 para pouco mais de 1,6 milhões de toneladas no mesmo período deste ano, em que também foi registrada alta de 7,7% nas exportações de papel, com um total de 321 mil toneladas do produto. A produção brasileira de celulose cresceu 4,5% e a de papel 1,7%, na comparação com o mesmo período de 2013 (BRACELPA, 2014).

De acordo com Quartaroli (2014) apesar de sua indiscutível importância no âmbito econômico, as atividades da indústria de papel e celulose tem grande potencial poluidor, pois utilizam grandes volumes de água em seus processos, cerca de 80m³/ton de polpa, e como consequência há geração de efluentes com alta carga orgânica, sólidos em suspensão e cor.

A água na indústria de papel e celulose é utilizada em várias etapas, como na lavagem de toras e cavacos, meio de transporte de fibras, polpação, branqueamento, sistemas de resfriamento, limpeza, dentre outros. Após passar por essas etapas a água adquire elevadas concentrações de matéria orgânica e de substâncias muitas vezes tóxicas, compostos orgânicos e inorgânicos de cloro, tornando-se uma importante fonte de poluição (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004).

A captação de água doce para uso nas indústrias diminuiu significativamente durante as últimas décadas e a tendência atualmente visa aos sistemas de recirculação de água nas usinas (SHUKLA *et al.*, 2013). Já há alguns anos as indústrias de extração de celulose veem trabalhando com a utilização de um sistema de água totalmente fechado incluindo diferentes processos de tratamento do efluente, conhecidos como “*kidneys*” ou em português “*rins*” (BÜLOW; PINGEN; HAMM, 2003; HAMM; SHABEL, 2007). Algumas indústrias com um sistema parcialmente fechado de reuso da água usam apenas o tratamento físico-químico no tratamento do efluente (NASSAR, 2003; ABOU-ELELA *et al.*, 2008; SHUKLA *et al.*, 2013b). Outras indústrias que usam como tratamento secundário o tratamento biológico, têm reportado alguns problemas e proposto medidas mitigatórias (NANDY; KAUL; SHASTRY, 2002; ABASSI; ABASSI 2004; AZBAR 2004).

O efluente tratado biologicamente não possui boa qualidade para ser reutilizado na maioria das indústrias de celulose (SHUKLA *et al.*, 2014). Em parte, isto se deve a uma fração de matéria orgânica recalci-

trante presente no efluente, que é inerte para a oxidação biológica (RABELO *et al.*, 2014). Tecnologias específicas de purificação são usadas para concentrar e fracionar a lixívia, remover a cor e tratar efluentes do branqueamento.

A madeira em sua forma natural é constituída por uma complexa mistura de: celulose (45%), hemiceluloses (30%), lignina (25%) e extrativos (2 - 15%) (JUDD e JEFFERSON, 2003). Para a fabricação industrial de papel e celulose, ocorrem basicamente os processos de polpação, branqueamento e formação das folhas de celulose.

A preparação da pasta celulósica consiste na separação das fibras dos demais componentes constituintes do organismo vegetal, em particular a lignina, que atua como um cimento, ligando as células entre si e proporcionando a rigidez à madeira (CARPENTER *et al.*, 1963).

Ali e Sreekrishnan (2001) descrevem resumidamente cada uma das etapas do processo de extração da celulose:

- Descascamento: a casca é removida e os troncos transformados em cavacos. A madeira utilizada pode ser rígida, macia ou agrosíduo;
- Polpação: os cavacos são cozidos de forma a se obter uma polpa rica em celulose;
- Branqueamento: aplicam-se agentes de branqueamento na polpa que possui coloração marrom escura, para que o produto atinja a cor desejada;
- Lavagem: remoção dos agentes de branqueamento e da cor;
- Produção da folha de celulose: a folha de celulose é produzida a partir da secagem da polpa de celulose.

O processo de polpação separa a celulose e hemiceluloses da lignina e remove outros óleos e resinas. As fibras resultantes desse processo são usadas para produzir o papel. Os principais processos empregados são químicos ou mecânicos (JUDD e JEFFERSON, 2003). Os processos químicos produzem fibras puras de celulose e este é o processo mais comum mundialmente empregado.

O processo *Kraft* é o processo químico mais empregado para a produção de celulose de eucalipto. Esse processo usa, no cozimento da madeira, sulfeto e hidróxido de sódio (licor branco) como os agentes químicos ativos, em pH ajustado entre 13 e 14 no início do cozimento. Durante o cozimento, as fibras são separadas por meio da dissolução da lignina e

de parte das hemiceluloses no licor de cozimento, transformando o licor branco em licor negro. O processo *Kraft* também é conhecido como “Sulfato”, pois na recuperação química do licor negro no processo, as perdas dos compostos químicos inorgânicos são feitas com sulfato de sódio (BARRETTO, 2008).

As fibras lavadas chamadas de polpa marrom possuem uma coloração amarronzada devido à lignina ainda impregnada nas fibras. Dependendo do uso desejado, ele irá requerer uma pasta mais ou menos purificada e branqueada, portanto a mesma deverá passar por um processo de branqueamento. Os autores Judd e Jefferson (2003) relatam que devido à coloração escura da polpa resultante do cozimento, fibras *Kraft* requerem branqueamento de acordo com a finalidade a que se destinam. E complementam afirmando que os resíduos de madeira são utilizados como combustível e mais de 95% dos produtos químicos consumidos na polpação são recuperados para serem posteriormente utilizados.

3.2 EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE CELULOSE BRANQUEADA

O tipo de matéria-prima utilizada para a produção do papel, a fonte energética adotada, os aditivos químicos empregados o processo de cozimento para extração da lignina utilizado, a sequência e o processo de branqueamento escolhido, irão determinar o efluente gerado (MEDEIROS, 2008).

O processo fabril de extração da polpa de celulose é um dos maiores consumidores de água, utilizando quantidades expressivas de água por quantidade de produto final. Autores como Peralta-Zamora *et al.*, (1997), afirmam que diariamente, a indústria de papel e celulose libera mais de 62 milhões metros cúbicos de efluentes, o que corresponde ao consumo doméstico de água de aproximadamente 200 milhões de pessoas.

Na fabricação do papel, uma quantidade substancial de pequenas fibras é carregada, através das peneiras da fabricação pela água usada no processamento. É inevitável que pequena parte dessas fibras se perca no efluente, junto ao material fibroso é perdido também materiais de “carga” caulim e outros componentes. O carregamento das fibras e do material de carga constitui não apenas um desperdício, mas também fator de poluição dos cursos d’água, transmitindo cor e turbidez, formando bancos de lodo que se decompõe anaerobicamente com produção de odores desagradáveis, onde as fibras orgânicas aumentam a DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).

Em geral, o efluente apresenta altas concentrações de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio de cinco dias (DBO₅), sólidos suspensos (SS), cor e toxicidade. A DBO₅ se origina de compostos facilmente biodegradáveis, tais como carboidratos e ácidos orgânicos. A cor e a toxicidade resultam da presença de compostos lignínicos e seus derivados fenólicos de alto peso molecular. No caso de efluentes originados no processo de branqueamento, a toxicidade pode ser atribuída aos compostos fenólicos clorados (XAVIER, 2006; KREETA-CHAT *et al.*, 2007; KHANSORTHONG, 2009).

A poluição da água é a maior preocupação para as indústrias de celulose, devido a enorme quantidade de toxicidade gerada durante a extração da polpa de celulose. O uso de gás clorídrico e hipoclorito como elemento branqueador no processo químico geram diversos compostos orgânicos clorados tóxicos, isto é, fenóis, extrativos de madeira (resina e ácidos graxos) dioxinas e furanos coletivamente denominados como AOX - Halogênios Orgânicos Adsorvíveis (KUMAR; KUMAR; BHARDWAJ, 2011).

De acordo com Sharma *et al.*, (2014) a indústria de celulose é considerada o núcleo principal do setor industrial e é a quinta maior contribuinte para a poluição dos corpos d'água no mundo.

Por razões ambientais, é necessário remover a cor do efluente gerado nas indústrias de celulose. Isso permitirá uma melhora não só na estética, mas também em todas as características, para que o efluente possa ser lançado no corpo receptor (BOISE CASCADE CORPORATION, BOISE, ID., 1989).

O autor Peralta-Zamora (1996) relata que o processo de polpação *Kraft*, realizado com NaOH e Na₂S, remove aproximadamente 90% da lignina presente na madeira, e produz um efluente de alta carga orgânica denominado "licor negro". Este efluente, obviamente alcalino (pH aproximadamente 12), apresenta alta concentração de espécies fenólicas. A lignina residual presente nas fibras pode ser eliminada por processos de branqueamento, os quais geralmente são realizados por meio de uma sequência de estágios de cloração e extração alcalina, no entanto a indústria moderna vem buscando por alternativas que permitam a eliminação do cloro no processo de branqueamento, como por exemplo, o branqueamento realizado por uma sequência de estágios de acidificação e alcalini-

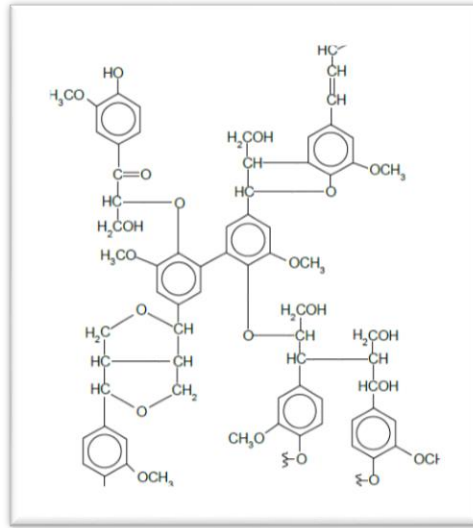
zação. Uma sequência típica de branqueamento ECF – *Elemental Chlorine Free* seria: D_{ht} (dióxido a quente), EP (extração alcalina peróxido), D (dióxido), P (peróxido) (CENIBRA, 2015).

De acordo com Choudhary, Kumar e Sharma (2013) a etapa de branqueamento e a de recuperação química, são as principais fontes geradoras de cor, principalmente devido à lignina e seus derivados, efluentes derivados da primeira extração são altamente coloridos e normalmente representam 80% de cor, 30% DBO₅, 60% DQO da carga total poluidora do efluente das indústrias de celulose. A coloração escura não é aceita esteticamente como também inibe o processo natural de fotossíntese no corpo receptor, devido à absorvância da luz solar, o que acarreta efeitos adversos nos organismos aquáticos e, portanto, precisa ser removida.

Lignina

A lignina é a segunda matéria prima mais abundante no mundo, e o polímero (fenólico) aromático natural mais abundante (YASER; HAIRL; SHAZWAN, 2014). A lignina é uma estrutura cristalina que se repete sem que haja um padrão, podendo aceitar diversas configurações. Em um de seus estudos Essington (2003) propôs a estrutura da lignina como mostrado na Figura 1. Existem três diferentes classes de lignina: as de madeira macia, madeira dura e lignina de gramíneas. Em geral as partículas de lignina têm carga negativa na água.

Figura 1 – Possível estrutura da lignina.



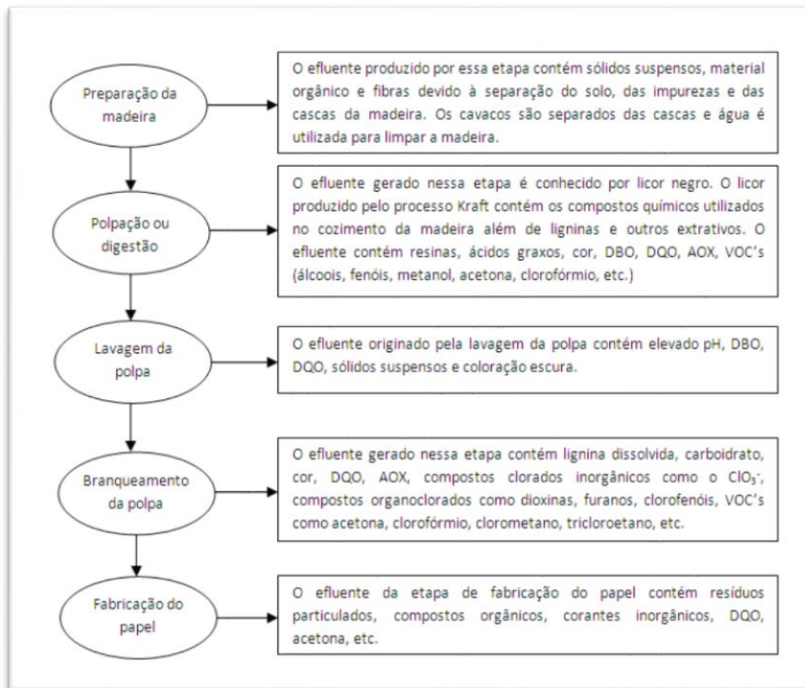
Fonte: Essington, 2003.

Em razão da presença dos diversos componentes químicos no efluente das indústrias de celulose, a carga orgânica poluidora desses efluentes é tipicamente caracterizada pelos parâmetros de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), lignina, cor e halogênios orgânicos adsorvidos. Esse último representa os compostos orgânicos clorados em efluentes de fábricas que utilizam cloro em sua etapa de branqueamento (FREIRE *et al.*, 2000).

Os efluentes oriundos dos estágios de branqueamento são os mais preocupantes em termos ambientais. Na etapa de branqueamento, a primeira extração alcalina, extrai a lignina orgânica, juntamente com os polissacarídeos da polpa. Quando o branqueamento da pasta é realizado a base de cloro (*Elementary Chlorine or Chlorine Dioxide*), são utilizadas substâncias cloradas que são medidas como AOX, isto é, halogêneos adsorvíveis. Em geral, o efluente do estágio de branqueamento é responsável pela maior parte da geração de efluentes líquidos. No entanto, mesmo que o volume de efluente oriundo do descascamento da madeira confira apenas cerca de 5% do volume total, é, no entanto, o efluente mais tóxico e constitui 10% da carga de cor no efluente total. Além disso, o tratamento

convencional de efluentes tipicamente por lodos ativados, remove apenas aproximadamente a metade da DQO, AOX e da carga de fósforo, deixando substancialmente a cor no efluente. Partindo dessa consideração, pode-se concluir que a cor é formada por compostos orgânicos de cadeia longa que não são facilmente degradados (JUDD e JEFFERSON, 2003). Em discussão durante a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (2006) pôde-se afirmar que as indústrias de celulose *Kraft* branqueada produzem grande quantidade de efluentes com elevada concentração de matéria orgânica e cor. Uma parcela significativa do material orgânico presente nesses efluentes não é eliminado pelos tratamentos biológicos. A Figura 2 apresenta um diagrama com os poluentes gerados nas diferentes etapas do processo de extração da celulose.

Figura 2 – Poluentes gerados nas diferentes etapas do processo de extração da celulose.



Fonte: Pokhrel e Viraraghavan, 2004.

3.2.1 Presença de compostos recalcitrantes

Os autores, Savant, Abdul-Rahman e Ranade (2006) relataram que existem diversos compostos organoclorados presentes na constituição dos efluentes de branqueamento, tais como: clorofenol, clorobenzeno, cloroguaicóis, dibenzofuranos, entre outros. Segundo os mesmos autores os compostos organoclorados podem ser divididos em: alto peso molecular e baixo peso molecular, sendo os compostos de baixo peso molecular os principais responsáveis pelos efeitos de mutagenicidade e bioacumulação, causado pela sua característica de hidrofobicidade e pela permeação nas membranas celulares dos seres vivos.

Partindo dessa colocação, observa-se que os efluentes de indústrias de celulose contêm compostos não biodegradáveis os quais são prejudiciais em estações de tratamento de efluentes que utilizam sistemas biológicos. Os compostos recalcitrantes geralmente não são removidos nos processos biológicos. Em geral, a alta concentração de compostos biorefratários, pode inibir o rendimento e ser tóxico para a biota responsável pela remoção dos poluentes (RAJ e QUEN, 2005).

Algumas indústrias de celulose branqueada estão buscando diminuir a geração de compostos organoclorados pela substituição total ou parcial do cloro elementar na planta de branqueamento, originando os processos denominados *Total Chlorine Free* (TCF) e *Elementary Chlorine Free* (ECF). Ainda assim, não houve a eliminação total do impacto ambiental devido a esses procedimentos adotados. Ao adotar o TCF, existe a necessidade de adicionar grandes quantidades de quelantes, como ácido etilendiamina-tetracético (EDTA), que geram um novo inconveniente, ou seja, a contaminação ambiental. Recorrendo-se ao ECF, existe a persistência de alguns compostos organoclorados que podem estar relacionados à toxicidade da biota aquática (ALMEIDA *et al.*, 2004).

De acordo com D'Almeida (1988) a lignina residual confere a característica recalcitrante ao efluente, permanecendo praticamente inalterada após o tratamento biológico. Além disso, a maior parte dos compostos cromóforos não é eliminada, o que resulta em um efluente com alto teor de cor.

3.2.2 Teores de cloreto, sódio e potássio e a corrosão em caldeiras.

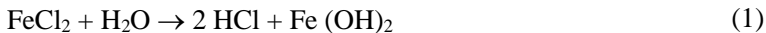
Caldeiras são equipamentos responsáveis pela geração de vapor e são divididos em dois tipos: fogotubulares e aguatubulares. Nos fogotubulares os gases da combustão circulam dentro dos tubos e a água é aquecida e posteriormente vaporizada, no lado externo das tubulações. Nos aguatubulares, a água circula dentro dos tubos, inseridos entre tubulações, e os gases, provenientes do combustível queimado numa fornalha, circulam na parte externa dos tubos.

Dado à importância das caldeiras para a operação das indústrias que necessitam de vapor, procura-se evitar a possibilidade de processos corrosivos no sistema de geração de vapor. Portanto o tratamento de água para uso em caldeiras tem como principais finalidades: evitar corrosão e incrustações na caldeira, acessórios, economizadores e superaquecedores e produzir vapor de máxima pureza.

A corrosão no sistema de vapor, linha de vapor, turbina e condensador, pode aparecer de forma uniforme e, na maior parte das vezes, na forma localizada, corrosão por pite ou alvéolo. A Corrosão localizada é extremamente perigosa, mesmos os tubos novos ou relativamente novos poderão furar, com a consequente parada do equipamento (MOURA e URTIGA, 2011).

Cloretos

Os cloretos (Cl^-) geralmente estão presentes na forma de cloreto de sódio (NaCl), de cálcio (CaCl_2) e de magnésio (MgCl_2), em concentrações muito variáveis, desde 10 até 250 ppm. A corrosividade de um meio se associa à concentração de cloretos. Elevadas concentrações de cloretos poderão migrar para fendas ou locais onde o filme de magnetita protetora foi rompido (PACE, 2004). Devido à alta mobilidade dos íons cloreto, eles reagem mais rapidamente com o íon Fe^{2+} do que as hidroxilas, formando cloreto de ferro, FeCl_2 , que se hidrolisa levando a formação de ácido clorídrico que atacará o ferro.



De acordo com as equações 1 e 2, pode-se concluir que o processo é cíclico, pois o FeCl_2 é passível de sofrer hidrólise novamente, o que lava a explicação para a corrosão acelerada que produz grandes alvéolos e pites nas tubulações (MOURA e URTIGA, 2011).

Sódio

Outro problema que pode ocorrer em caldeiras é a corrosão caustica. Hidróxido de sódio é usado como aditivo nas águas de caldeira, com a finalidade de elevar o valor de pH, para preservar o fino filme protetor. No entanto, quando em altas concentrações, pode ocasionar diversos problemas como concentrações elevadas de hidróxido de sódio, e soda cáustica acima de 5%, podem migrar para fendas ou locais onde a magnetita foi previamente destruída, reagindo diretamente com o ferro proporcionando a corrosão (MOURA e URTIGA, 2011).

Potássio

O potássio usualmente faz parte da composição das biomassas utilizadas pelas indústrias, pois para a produção das mesmas é necessário o uso de fertilizantes que são constituídos por sais de potássio. O potássio ao reagir pode vir a se depositar sobre a superfície da caldeira e interferir na troca térmica e como consequência na eficiência global do sistema. As caldeiras que possuem leito fluidizado merecem atenção especial, pois o potássio é um elemento alcalino com grande potencial para sintetizar e aglomerar o material inerte, e a areia do leito (SAMPAIO, 2015).

3.3 TECNOLOGIAS USADAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE CELULOSE

Recentes pesquisas no tratamento de efluentes da indústria de celulose demonstraram sucesso na aplicação dos tratamentos físico, químico e biológico, assim como a combinação desses tratamentos em série. Geralmente são usados métodos de tratamentos físicos e químicos como eletrocoagulação, ultrassom, osmose reversa, sistemas fotocatalíticos com utilização de dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) sob UV/irradiação solar, peróxido de hidrogênio, Reagente *Fenton* ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), UV, UV/ H_2O_2 , foto-*Fenton* (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), ozonização e

peróxido (O_3/H_2O_2). Alguns desses estudos têm otimizado as condições de funcionamento para o tratamento de efluentes (SHARMA *et al.*, 2014).

3.3.1 Tratamento Biológico

Os métodos de tratamento biológico envolvem a utilização de microrganismos incluindo fungos, bactérias e algas, e enzimas como um tratamento único ou em combinação com outro físico e/ou químico (SINGHAL e THAKUR, 2009). Comparado com métodos físico/químicos os tratamentos biológicos para efluentes possuem boa relação custo/benefício, são ecologicamente corretos e eficientes na redução de DBO e DQO. Contudo, o tratamento biológico não possui boa remoção de cor e compostos recalcitrantes nas indústrias de extração de celulose. Lodos ativados, lagoas anaeróbias, lagoas de estabilização ou suas derivações/modificações dependem das condições locais, são considerados métodos de tratamento biológico comumente disponível e adotados no tratamento dos efluentes das indústrias de celulose (TIKU *et al.*, 2010).

Os autores Metcalf e Eddy (2000) relatam que por volta de 20 anos atrás a remoção biológica de nutrientes (RBN) como nitrogênio e fósforo, era vista como um processo avançado de inovação no tratamento de efluentes. Devido as crescentes pesquisas relacionadas à RBN, as vantagens de seu uso e o número de sistemas de RBN colocados em operação, remoção de nutrientes para praticamente todos os propósitos, a RBN se tornou parte do tratamento convencional de efluentes.

A característica principal dos processos biológicos está na capacidade de os microrganismos envolvidos utilizarem os compostos orgânicos biodegradáveis, transformando-os em subprodutos que podem se apresentar na forma sólida (lodo biológico), líquida (água) e gasosa (metano, gás carbônico entre outros) (CHERNICHARO, 1997).

De acordo com Braile e Cavalcanti (1979) os processos biológicos se dividem em anaeróbios e aeróbios, onde nos processos aeróbios a estabilização dos despejos é realizada por microrganismos aeróbios e facultativos; nos processos anaeróbios os microrganismos atuantes são os facultativos e os anaeróbios.

Momenti (2004) relata que as tecnologias mais utilizadas no tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose têm sido por processos aeróbios, predominantemente o de lodos ativados, mas que, no entanto, essas indústrias têm investido em tecnologias de tratamento anaeróbio,

devido ao seu favorecimento pelas elevadas concentrações de matéria orgânica presente em seus efluentes. O autor complementa ao dizer que para a aplicação dos processos anaeróbios em escala industrial, várias configurações têm sido desenvolvidas, algumas já em operação em escala real, como os reatores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket* – Reator Anaeróbio de Manta de Lodo), e outros ainda em desenvolvimento, como o RAHLF - Reator Anaeróbio Horizontal de Leito Fixo.

Segundo Covinich (2014) o tratamento biológico como lodos ativados continua a ser um tratamento adequado para a matéria orgânica degradável, mas a capacidade destes métodos para a remoção de compostos refratários é negligenciável. Por exemplo, usando um processo de lodos ativados para o tratamento de efluente de celulose, um decréscimo máximo de DQO de 68% foi relatado (12.000 mg/L DQO inicial). Portanto torna-se necessário complementar o tratamento para que se obtenha um efluente que atenda satisfatoriamente os padrões de lançamento.

Pizzichini, Russo e Meo (2005) expõe que o tratamento biológico não remove os compostos orgânicos do efluente de celulose que contribuem com a cor ou compostos clorados. No entanto Shukla *et al.*, (2014) em um de seus estudos sobre o tratamento de efluentes de celulose através do tratamento biológico de lodos ativados, constataram a remoção de 8,45% SDT, 60,33% SST, 49,9% de DQO, 60,7% cor, e 34% AOX.

De acordo com os autores Pokhrel e Viraraghavan (2004) o sistema de lodos ativados, apresenta uma eficiência de remoção de 50% de AOX, 95% de DBO, 70% de DQO, e 75% de compostos fenólicos clorados, porém sua desvantagem é a grande formação de lodo. Os autores também relatam que o UASB remove de 50 a 80% de DQO e mais de 80% de DBO. Embora os UASB se apresentem eficazes na remoção de matéria orgânica (DQO e DBO₅), são pouco eficientes na eliminação da cor presente no efluente (XAVIER *et al.*, 2011).

3.3.2 Tratamento Químico e Físico-Químico

A aplicação de vários métodos de tratamento físico-químico de efluentes, como sedimentação e flotação, coagulação e precipitação, filtração, osmose reversa, adsorção, oxidação via úmida, ozonização e outros processos avançados de tratamento de efluentes da indústria de celulose foram bem documentados nas duas últimas décadas em razão da sua habilidade de remover uma variedade de material suspensos e flotantes,

assim como compostos tóxicos dos efluentes (KAMALI e KHODAPARAST, 2014).

Yaser *et al.*, (2014) relatam que coagulação/floculação é uma das mais importantes etapas do tratamento de efluentes. Coagulação é a desestabilização das partículas, usando coagulante (s), os quais podem ser classificados em três principais categorias: (1) coagulantes de base inorgânica, (2) coagulantes de base orgânica, (3) materiais híbridos. A coagulação tende a superar os fatores que promovem a estabilidade das partículas e formar aglomerados ou flocos. A Floculação é o processo pelo qual as partículas desestabilizadas, são induzidas a se unir e formar aglomerantes. Os coagulantes amplamente utilizados para águas residuais contendo lignina são à base de alumínio e de ferro estão apresentados a seguir (Figura 3). Eles foram escolhidos por serem eficazes na remoção de substâncias orgânicas.

Figura 3 – Coagulantes usados para tratar efluentes contendo lignina.

Industry	Metal	Polymer	Operating Condition			Other	Lignin removal			Reference
			pH	Dosage (mg/L)	Temp (°C)		Removal (%)	Before (mg/L)	After (mg/L)	
Metal										
Pulp & Paper mill	Aluminium sulphate	–	6	999.6		Turbidity-99.8 TSS-99.4 COD-91	–	–	–	Ahmad [20]
Pulp & Paper mill	Aluminium sulphate	–	7	30		–	–	–	88	Dilek and Besse [29]
Pulp & Paper mill	Aluminium sulphate	–	–	–		–	–	–	80	Ganjidoust [17]
Pulp & Paper mill	Ferric chloride + Aluminium sulphate	–	3	FeCl3-799.97 AlCl3-800.04		COD-18 TSS-49 Color-48	–	–	–	Irfan et al. [22]
Kraft pulp mill (washing water)	Sodium	–	9	22989.80 - 114949.00	25	–	450 - 400	150 - 100	66.7 - 75.0	Sundin [22]
	Calcium	–	9	200.39 - 2805.46	25	–	451 - 400	150 - 100	66.7 - 75.0	
	Magnesium	–	11	680.54 - 729.15	25	–	452 - 400	100 - 50	77.8 - 87.5	
	Aluminium	–	9	134.91 - 1888.71	25	–	453 - 400	120 - 90	73.3 - 77.5	
Palm oil mill (AnPOME)	Calcium lactate	–	8-8.4	500	–	–	1173 - 1517	–	91	Zahrim et al. [30]
Polymer										
Sugar mill	–	PAC	3	300	–	COD-80	–	–	–	Srivastava et al. [21]
Oily	–	Poly-Zinc-Silicate-Sulfate (PZSS) + Anionic Polyacrylamide (APAM)	2	Zn/Si ratio - 1.00-1.50	Ambient	COD-superior TSS- 95 Turbidity- 96.3	–	–	–	Zeng and Park [31]
Paper and pulp	–	Polydadmac + Poly-acrylamide(PAM)	–	Polydadmac- 1.20 PAM - 2.00	Ambient	COD-98 TSS-96.8	–	–	71.7	Arifin [32]
Pulp mill	–	Acrylamide + Starch + 2-methyrcryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride(DMC)	8.35	22.30 and 22.30	Ambient	Turbidity-95.7 Water recovery- 72.7	–	–	83.4	Wang [23]
Pulp mill	–	Chitosan + 2-methyrcryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride(DMC)	7.1	Chitosan - 17.80 DMC- 17.80	Ambient	Turbidity- 99.4 COD- 90.7 Water recovery - 89.4	–	–	81.3	Wang [33]
Wood	–	Poly-aluminium Chloride	9.2	125	Ambient	COD-40.9 Color-83.8 LES-92.8	–	–	58.4	Brovkina [34]
Pulp	–	Poly-ethylene	2	350	Ambient	COD-15	–	–	15	Shi [35]
Pulp and paper	–	Natural polymer (chitosan)	–	–	–	TOC-70	–	–	90	Ganjidoust [17]
Metal-Polymer										
Pulp and paper	Aluminium sulphate	Poly-aluminium Chloride (PACl)	6	PACl: 500.00 Alum: 1000.00	Ambient	COD-91 TSS-99.4	–	–	–	Ahmad [36]
Pulp and paper	Ferric chloride	PACl (Poly aluminium chloride) + PAM (Poly acrylamide)	Ferric Chloride: 2 PAC: 3 PAM: 2	Ferric chloride and PACl: 200.00 PAM: 4.00	Ambient	COD - 81 TSS - 95 Colour - Not efficient	–	–	–	Irfan et al. [22]
Pulp and paper	Aluminum chloride + ferrous sulphate	Anionic PAM	Aluminium chloride and Ferrous Sulphate: 6	Aluminium chloride: 800.00 Ferrous sulphate: 800.00 PAM: 4.00		COD-76 TSS-95 Colour-95	–	–	–	Irfan et al. [22]

Figura 3 – (Continuação)

Palm oil mill	Aluminium sulphate	Poly-aluminium Chloride (PACl)	4.5	Alum : 8000.00 PACl: 600.00	Ambient	COD-95 TSS-98 Residue oil and suspended solids -99	-	-	-	Ahmad [19]
Palm oil mill	Aluminium sulphate + Activated Carbon	Cationic Polyacrylamide	6	Alum: 1700.00	Ambient	COD-85 TSS-99.9 BOD-86.3 Residue oil And suspended solids-95	-	-	-	Ahmad [37]
Pulp and paper	Aluminium sulphate	Synthetic polymer (HE, PEI, and PAM)	6	-	-	TOC-30	-	-	80	Ganjidoust [17]
Pulp and paper	Aluminium sulphate	Modified natural polymer, starch-g-PAM-g-PDMC [polyacrylamide and poly (2-methacryloyloxyethyl) trimethyl ammonium chloride]	8.35	Alum: 871 mg/L, Flocculant dosage: 22.3 mg/L	-	Turbidity: 95.7 Water Recovery Efficiency: 83.4	-	-	72.7	Wang [23]
Kraft paper mill waste water	Aluminium sulphate	Anionic Polyelectrolyte	-	Alum: 300mg/L Anionic Polyelectrolyte : 0.05mg/L	-	Suspended Solid: 91.6 COD: 97	-	-	66.7	Pawels and Bhole [38]
Pulp and Paper	Aluminium Chloride (Alum)	Cationic Polyelectrolyte	-	Alum: 20mg/L Cationic Polyelectrolyte : 0.02mg/L	-	Turbidity: 96.26 COD: 55.65	-	-	82.58	Rohella [18]

Fonte: Yaser *et al.*, 2014.

Em tratamentos de despejos, os métodos químicos podem ser utilizados para remover o material coloidal, cor, turbidez, odor, ácidos, álcalis metais pesados e óleos (BRAILE, 1979).

Em suas revisões os autores Yaser *et al.*, (2014) puderam afirmar que nas condições normais da água, as partículas de lignina possuem carga negativa, portanto um proposto mecanismo de remoção da lignina pode incluir:

- Neutralização de cargas (coagulantes de base inorgânica, floculantes de base orgânica como cloreto de amônia *poly-diallyl-dimethyl*/ materiais híbridos);
- Adsorção-precipitação (coagulantes de base inorgânica);
- Coagulação de varredura (coagulantes de base inorgânica em pH alcalino);
- Colmatação (floculantes de base orgânica como cloreto de amônia *poly-diallyl-dimethyl*/ materiais híbridos);
- Floculação eletrostática (floculantes de base orgânica como cloreto de amônia *poly-diallyl-dimethyl*/ materiais híbridos).

Os autores ainda complementam a informação acima ao demonstrar que a eficiência da coagulação ou floculação depende de cinco fatores importantes:

(1) A taxa de transporte das moléculas de coagulantes ou floculantes para partículas de lignina no líquido;

(2) A taxa de adsorção do coagulante/floculante na superfície das partículas de lignina;

(3) A escala de tempo necessário para a camada de coagulante/floculante atingir o equilíbrio;

(4) A taxa de agregação de partículas de lignina tendo adsorvido coagulante/floculante;

(5) A frequência de colisões das partículas de lignina com partículas adsorvidas para formar flocos.

Birjandi, Younesi e Bahramifar (2014) investigaram a aplicação de policloreto de alumínio – PAC combinado com sulfato de alumínio como coagulante no tratamento de efluentes da indústria de celulose. Os resultados mostram que houve a redução da turbidez e DQO, além de produzir um volume menor de efluente, ao se comparar com o uso individual dos coagulantes. As condições ótimas obtidas foram com 1,55 mg/L de *alúmen* acoplado com 1,314 mg/L de PAC, em pH 9,5. O que levou a remoção de 80,02% de DQO e 83,23% da turbidez.

Dilek e Bese (2001) estudaram a remoção de cor por coagulação, utilizando sulfato de alumínio e argila, individualmente e em conjunto e obtiveram uma considerável redução de 88% da cor ao utilizar somente o sulfato de alumínio, mas relataram que grandes volumes de lodo foram gerados. As argilas aplicadas sozinhas não foram efetivas na remoção da cor, mas a argila adicionada juntamente com o coagulante foi efetiva, especialmente quando a dose de argila foi superior a de sulfato de alumínio, o que permitiu a formação de um floco compacto.

Wang *et al.* (2011) aplicaram o cloreto de alumínio como coagulante e um polímero natural modificado (amido-g-g-PAM-PDMC) como floculante para o tratamento de águas residuárias do decantador primário. Eles concluíram que na condição ideal (dosagem de coagulante de 871 mg/L, e de floculante de 22,3 mg/L e de pH 8,35) a eficiência de remoção da turbidez e lignina e recuperação da água foram 95,7%, 83,4%, e 72,7%, respectivamente.

Um estudo para descobrir condições ótimas para descoloração e redução da DQO em efluentes oriundos das indústrias de celulose revelou que os polieletrólitos tal como silicato de sódio, carbonato de cálcio, e poliacrilamida podem ser dispensados, poupando nos custos operacionais e ambientais, uma vez que não têm nenhum efeito significativo sobre o

processo de tratamento águas residuárias da indústria de celulose (KHANSORTHONG e HUNSOM, 2009).

Nunes (2004) relata que a lignina encontrada em efluentes de indústria de papel que é matéria orgânica não biodegradável e encontra-se solúvel, pode ser removida por precipitação química, através de alcalinização alta (pH em torno de 12).

3.3.3 Filtração por Membranas

Shukla *et al.*, 2014 relatam em um de seus estudos que a separação por membrana verificou ser adequada para o tratamento de efluente após tratamento biológico para alcançar uma água recirculável de elevada pureza.

No entanto são sistemas de separação de materiais, isto é, não ocorre transformação química ou biológica dos componentes durante a filtração (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001). O desempenho dos processos de separação por membranas é determinado pela seletividade e pelo fluxo de permeado obtido (VENKATESAN e WANKAT, 2011). O tamanho e a distribuição dos poros são os principais determinantes de quais contaminantes serão retidos e quais atravessarão a membrana, caracterizando com isso a seletividade da membrana (HABERT *et al.*, 2003). Nessa concepção, os poluentes filtrados se acumulam na superfície de separação, formando uma torta, com espessura da torta proporcional ao tempo de filtração (CHERYAN, 1986). Segundo Scott (1995) a taxa de permeação do fluido diminui à medida que a espessura da torta aumenta.

Greenlee *et al.*, (2010) relatam que nos últimos anos diversas técnicas de filtração por membranas têm sido usadas para tratar efluentes oriundos da indústria de celulose, no entanto, esses sistemas estão agora sendo desafiados com limitações técnicas e econômicas, relacionadas com a eliminação do material retido.

Shukla *et al.*, (2014) obtiveram como resultados após o processo de separação por membranas aplicado ao efluente de celulose, em que houve a remoção de 100% de sólidos suspensos totais, sólidos dissolvidos totais e remoção de cor, 94,2% de remoção da demanda química de oxigênio e 86% de remoção de AOX. Os melhores resultados foram obtidos a baixa pressão no caso da ultrafiltração, no entanto para a nanofiltração e osmose reversa os melhores resultados foram obtidos a alta pressão. Este estudo sugere a aplicação potencial da combinação de filtração por membrana com processo de lodos ativados para reciclagem de água na

indústria de papel e celulose. Os autores ainda relatam que durante o estudo, descobriram que o tratamento por membrana após tratamento biológico é uma alternativa melhor do que a aplicação direta da membrana e que o tratamento biológico não é suficiente para a remoção de AOX, no entanto, a combinação com separação por membranas poderia ser uma opção viável.

Kamali e Khodaparast (2015) apresentaram em sua revisão sobre os desenvolvimentos recentes em matéria de tratamento de águas residuárias da indústria de papel e celulose, um resumo das alterações observadas nos parâmetros do efluente das indústrias de papel e celulose após o tratamento por meio de processos físico-químicos, Figura 4.

Figura 4 – Alterações no efluente das indústrias de papel e celulose após o tratamento por meio de processos físico-químicos.

	COD		Other parameters			
	Initial (mg/L)	Removal (%)	Type	Initial	Removal (%)	
coagulation (aluminum chloride) + Flocculation (starch- β -PHE- α -PDMC)	1358	-	Turbidity	1209 NTU	95.7	Wang et al. (2011)
electrocoagulation (Al)	2500	~95	Lignin	-	83.4	Shankar et al. (2013)
coagulation (polydiallyldimethylammonium) ^a	2900 \pm 90	> 90 ^b	TSS	6000 \pm 50 mg/L	> 90 ^c	Razali et al. (2011)
			Turbidity	4585 \pm 30 NTU	> 90 ^d	
coagulation (Chitosan)	500-1800 ^e	> 80	Turbidity	229-469 NTU	> 85	Renault et al. (2009)
coagulation (polyaluminum chloride)		40-45	Turbidity	229-469 NTU	55-60	Renault et al. (2009)
precipitation (CaO)	1510	Up to 90	-	-	-	Eskelinen et al. (2010)
electrocoagulation (EC/Fe ²⁺) - Floation + Solar photocatalytic degradation (UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂)	1310	88	-	-	-	Borski et al. (2008)
electrocoagulation (Al)	426,03	75%	Lignin	13514 mg/L	80	Ugru et al. (2008)
			Phenol	0,535 mg/L	70	
			BOD	25,52 mg/L	70	
desorption (ion exchange resin)	-	-	DOC	57,4 mg/L	72	Ciputra et al. (2010)
desorption (granular activated carbon)	-	-	DOC	57,4 mg/L	76	Ciputra et al. (2010)
anofiltration	-	-	DOC	57,4 mg/L	91	Ciputra et al. (2010)
ccase-polymerized membrane filtration zonation ^f	785	> 60	-	-	-	Ko and Fan (2010)
	1315	> 20	DOC	410 mg/L	> 15	Mantari et al. (2008)
			Color	1580 (Pt-Cr)	> 50	
ozonation + electrolysis	1382	> 50	-	-	-	Kohlemoto et al. (2010)
star photo-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)	898,9	> 90	DOC	348,0 mg/L	> 90	Lucas et al. (2012)
angi + solar photo-Fenton (Cryptosoccus + Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	1802	> 90	DOC	820 mg/L	90	Fernandes et al. (2014)
star photocatalytic degradation (TiO ₂ /UV)	2075	75	TSS	1165 mg/L	80	Ghaly et al. (2011)

^a Molecular weight: 15.7 \times 10⁶ g/mol
^b At different dosages of polyDADMAC from 0.2 to 2.2 mg/L.
^c At polyDADMAC dosage of 1.2 mg/L.
^d Depending on the sampling season.

Fonte: Kamali e Khodaparast, 2015.

3.3.4 Tratamento por Processos Oxidativos Avançados

Em função da crescente necessidade de procedimentos que apresentem uma maior eficiência no tratamento de efluentes, várias técnicas têm sido testadas nas últimas décadas. Os processos mais eficazes, denominados por Processos Oxidativos Avançados - POA têm servido de alternativas para tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes. Os

POA são baseados na geração do radical hidroxila (HO•) que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos, as equações de 1 a 4 apresentam a geração do radical hidroxila. Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise e o reagente de *Fenton* (PERALTA-ZAMORA; FREIRE; PELEGRINI, 1999).

De acordo com Teixeira e Jardim (2004) o método tem como princípio a geração do radical hidroxila, que possui alto potencial de oxidação (2,8 V), menor apenas que o flúor que é de 3,03V (Tabela 1). O autor ressalta que são processos limpos e não seletivos e podem degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida.

Tabela 1 – Potencial redox de alguns oxidantes.

Espécie	Potencial redox (v)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: Adaptado de Doménich *et al.* 2001.



Esses radicais podem ser gerados pelos mais diferentes processos oxidativos, os quais se dividem em sistemas homogêneos ou heterogêneos, dependendo da presença ou não de catalisadores sólidos no sistema.

Também são classificados devido à presença ou não de radiação na assistência da formação de radicais hidroxilas (Quadro1) (HUANG; DONG; TANG, 1993).

Quadro 1 – Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.

Sistemas Homogêneos	Com irradiação
	O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV Feixe de elétrons Ultrassom H ₂ O ₂ /ultrassom UV/ultrassom Foto- <i>Fenton</i> Foto-elétron- <i>Fenton</i>
	Sem irradiação
Sistemas Heterogêneos	O ₃ / H ₂ O ₂ O ₃ /OH ⁻ <i>Fenton</i>
	Com irradiação
	TiO ₂ /O ₂ /UV TiO ₂ / H ₂ O ₂ /UV
	Sem irradiação
	Eletro- <i>Fenton</i>

Fonte: Adaptado de Huang *et al.*, 1993.

Uma grande vantagem dos POA frente aos processos físico-químicos é a mineralização da carga poluente. Nesses processos, ocorre a degradação dos orgânicos, enquanto que nos tratamentos físico-químicos, eles são apenas removidos, ou seja, ocorre apenas a transferência de massa e, por conseguinte, do problema. Por outro lado, um obstáculo para implantação destas técnicas é o elevado custo de instalação, operação e manutenção da fonte de radiação (SILVA, 2013).

A grande vantagem desses processos reside no fato de serem tratamentos destrutivos, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, mas sim, degradado através de uma série de reações químicas (HIGARASHI *et al.*, 2000).

Como aspectos negativos desses processos pode-se relatar o alto investimento e custos operacionais (uma característica comum a todos os processos e seu principal problema), e a geração de subprodutos indesejáveis pode ser mencionada (COVINCH *et al.*, 2014).

A redução considerável do teor de TOC, da DBO e de níveis de toxicidade que se tem constatado através dos POA, aumentam as expectativas na eficiente eliminação de poluentes orgânicos persistentes, recalcitrantes e de difícil biodegradação (HASSEMER, 2006).

Os POA podem ser utilizados sozinhos ou em combinação com outros tipos de tratamentos. De acordo com Kunz *et al.*, (2002) caso sejam empregados de forma isolada, é necessário proceder, via de regra, a uma oxidação completa das substâncias de forma a torná-las inofensivas do ponto de vista ecológico, ou seja, uma peroxidação. Combinando-se tal processo com um tratamento prévio ou posterior, visa-se em geral, apenas a transformação oxidativa dos componentes em substâncias biologicamente degradáveis ou em substâncias mais facilmente elimináveis por processos físico-químicos convencionais, ou seja, uma oxidação parcial.

Momenti (2004) relata que nessas oxidações químicas, os mecanismos de reação alteram as propriedades estruturais e químicas dos compostos orgânicos. As moléculas são quebradas em fragmentos menores e uma maior porcentagem de oxigênio aparece nestas moléculas na forma de funções álcoois, ácidos carboxílicos, entre outros, que em geral são mais facilmente biodegradáveis. Portanto, o consumo de oxidantes pode ser satisfatoriamente reduzido, no entanto um estágio biológico posterior torna-se necessário.

Devido ao uso de fontes de irradiação ou reativos específicos, o processo tem custo elevado. Segundo Raj e Quen (2005) o custo da aplicação dos POA em amostras de efluentes normalmente ultrapassa o valor de U\$ 10,00 por m³ de efluente.

Momenti (2004) ressalta que a mineralização de compostos tóxicos por meio de POA tem um custo muito elevado, no entanto os tratamentos biológicos são baratos e seguros, mas tem a limitação de tratar certos compostos. O autor sugere que uma combinação de ambos os processos pode ser uma alternativa economicamente viável para a degradação de um efluente com presença de compostos tóxicos.

Kunz *et al.*, (2002) confirmam o relato acima citado quando dizem que no caso de efluentes com grau de poluição mais elevado ou complexo, o dispêndio na etapa de oxidação pode ser consideravelmente reduzido através de uma combinação com outras etapas de tratamento, como por

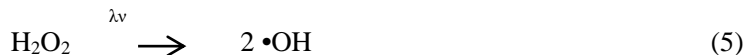
exemplo, o tratamento biológico e/ou o tratamento por coagulação/floculação/sedimentação.

Os principais mecanismos de catalisação por POA podem ser divididos em (i) catálise heterogênea como TiO_2 , fotocatalise e eletrocatalise, com grande sobre tensão de O_2 (ii) catálise homogênea como catálise por ozonização, química e elétrica, *Fenton* e foto-*Fenton* (THIAM *et al.*, 2014).

Nas indústrias de celulose, algumas tecnologias envolvidas em processos oxidativos avançados já têm sido utilizadas na etapa de branqueamento, como ozônio e o peróxido de hidrogênio (MEDEIROS, 2008).

Dentre as tecnologias de oxidação avançada existentes, destaca-se a utilização do peróxido de hidrogênio assistido por radiação UV. As vantagens da adoção desse método é sua fácil operação, alta geração de radical hidroxila, baixo custo de reagente, entre outros (ESPLUGAS *et al.*, 2002).

O processo oxidativo avançado UV/ H_2O_2 parte do princípio da obtenção dos radicais hidroxilas a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio pela ação da radiação ultravioleta. Espera-se a ocorrência da seguinte reação no reator UV (FREIRE *et al.*, 2000):



Em função das vantagens e eficiência da aplicação dos POA e a busca contínua por processos que tratem com eficiência os resíduos gerados, é amplo o número de pesquisas relacionadas a esse método.

Na pesquisa desenvolvida por Ruas, Chaparro e Pires (2012) em que a técnica de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi aplicada no pós-tratamento de reatores anaeróbio em efluentes da indústria *Kraft* branqueada, obteve-se resultados distintos devido às diferentes características dos efluentes de branqueamento coletados, mas satisfatórios para as duas fases de aplicação do experimento. Na primeira fase houve a remoção adicional de AOX (até 54%) e aumento na biodegradabilidade (até 131%) dos efluentes. Nos efluentes da primeira indústria, a concentração de 100 mg de H_2O_2 por litro e a energia aplicada pela lâmpada de radiação ultravioleta de 11,3 kWh/m³ de efluente, mostrou-se como melhor combinação tendo em vista o aumento da biodegradabilidade e remoção dos compostos organoclorados e de lignina. Na fase dois, o pós-tratamento com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ teve menor

desempenho em relação ao aumento da biodegradabilidade dos efluentes anaeróbios, fato explicado principalmente pelo maior teor de matéria orgânica residual, íons de cloreto e alcalinidade nesta fase experimental. O autor conclui afirmando que em geral nas duas fases experimentais os resultados do estudo cinético do decaimento total do peróxido de hidrogênio nos efluentes demonstraram boas remoções de matéria orgânica e lignina, porém tornam-se necessários longos tempos de aplicação da radiação ultravioleta.

Aplicações do processo UV/H₂O₂ em outras matrizes tóxicas também são relatadas. Hassemer (2006) avaliou a degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil, para os efluentes sintéticos e industriais, a autora observou que de acordo com os resultados obtidos, o aumento da diluição, ou a diminuição da concentração inicial de corante, não favoreceu uma melhora no aumento da remoção da cor, e que os melhores resultados de remoção de cor se encontram em pH 11 e 3, sendo o pH 11 mais favorável. Com 12 minutos de irradiação UV foi alcançado mais de 90% de remoção da cor para todas as concentrações de peróxido testadas, em pH 11. No entanto os compostos aromáticos alcançaram melhores reduções quanto maior a diluição, levando à afirmação de que para a remoção dos aromáticos é necessário maior tempo de irradiação quando comparado à remoção da cor. A autora ainda orienta que se o objetivo do tratamento for a remoção dos compostos aromáticos, deverão ser utilizados no processo fotoquímico maior concentração de peróxido e maior tempo de irradiação UV.

No POA por reagente *Fenton* o radical hidroxila é produzido pela interação do H₂O₂ com sais de ferro. Adicionalmente o Fe (III) pode reagir com H₂O₂ regenerando o Fe (II) e assim apoiando o processo *Fenton* como apresentado na equação 6.



A taxa de degradação de poluentes orgânicos por reagente *Fenton* pode aumentar quando uma fonte de irradiação se faz presente (foto-*Fenton*). O efeito positivo na taxa de degradação é devido à foto-redução do Fe (III) para Fe (II), passo que produz um novo radical hidroxila e regenera o Fe (II) que pode promover a reação com outras moléculas de H₂O₂ (TORRADES *et al.*, 2003). Ocorrendo dessa forma a regeneração dos íons ferrosos e o aumento da eficiência devido à maior geração de radical

hidroxila, no qual estes radicais atacam a matéria orgânica levando à sua oxidação.

Rabelo *et al.*, (2014) relatam em sua pesquisa que a elevada remoção de DQO obtida em seus experimentos, demonstra que o processo foto-*Fenton* possui potencial técnico para ser usado em tratamento de efluentes da indústria de celulose, em que o pH ótimo de remoção foi o pH 3. O autor relata também que a remoção da DQO pelo processo foto-*Fenton* aumenta de acordo com o aumento das dosagens de reagentes de H_2O_2 e Fe^{2+} . O tratamento realizado sob radiação solar apresentou maior redução de DQO que sob radiação artificial, sendo este realizados com a aplicação de 2000 e 20 mg/L de H_2O_2 e Fe^{2+} respectivamente, removeram 95% de DQO do efluente. Aqueles realizados com irradiação artificial a maior redução alcançada foi de 73,5% para as mesmas dosagens de H_2O_2 e Fe^{2+} .

Em outro estudo, os autores Catalkaya e Kargi (2006) investigaram a remoção de cor, TOC e DQO do efluente de uma indústria de celulose *Kraft*, os resultados obtidos com o processo foto-*Fenton* para o efluente da indústria de celulose, alcançou uma remoção de (85%) de TOC, (82%) cor e (93%) de AOX para um tempo de reação de 30 minutos. No entanto os mesmos autores conseguiram alcançar maior redução com o processo por reagente *Fenton* (sem irradiação) sendo os resultados obtidos (85%) cor, (88%) TOC e (89%) AOX, para um tempo de reação de 5 minutos e pH 5, tornando esse processo mais favorável do que os demais processos testados. Para o POA por H_2O_2 apresentou um percentual muito baixo de remoção (24%) cor, (5,1%) TOC e (34%) AOX, sendo estes não satisfatórios. No tratamento com UV somente, não foi efetivo alcançando um percentual não aceitável de remoção, assim como para o tratamento com UV/ H_2O_2 . Os Autores relatam que com base nos resultados obtidos em seus experimentos tanto o foto-*Fenton* quanto reagente *Fenton* são tratamentos eficazes para tratar o efluente da indústria de celulose. No entanto o foto-*Fenton* possui um inconveniente que é a incrustação do ferro formando uma película ao redor da lâmpada, diminuindo assim a eficiência do processo e aumentando os gastos com energia elétrica, o que requer constante manutenção. Ainda assim, relatam os autores que o processo foto-*Fenton* parece ser mais vantajoso requerendo muito menos tempo de reação e, portanto, menor volume de reator em comparação com o tratamento de *Fenton*.

Lei e Li (2014) estudaram os efeitos da ozonização como tratamento terciário na remoção de compostos recalcitrantes DQO, cor e biodegradabilidade do efluente da etapa de branqueamento de indústrias *Kraft*, e alcançaram 99% de remoção da cor e 55% da DQO, em pH 11,7 à 25°C. A relação DBO/DQO e DBO₅ foram de 0,40 e 93 mg/L respectivamente, após 30 minutos de ozonização da qual houve um aumento de 185% e 102% da biodegradabilidade após o tratamento com ozônio, isso implica que substâncias resistentes ao ozônio, podem ser decompostas por ozonização para produzir compostos melhor biodegradáveis. Os autores informam que a remoção da DQO aumentou de acordo com o aumento da temperatura.

Os autores Tisa, Raman e Daud (2014) relatam em sua revisão sobre POA, que apesar de sua efetividade na remoção de poluentes encontrados no efluente da indústria de celulose, a aplicação de ozonização pode não ser viável do ponto de vista econômico, porque o ozônio é relativamente menos solúvel e estável na água. A sua produção é dispendiosa e conduz apenas a oxidação parcial de compostos orgânicos.

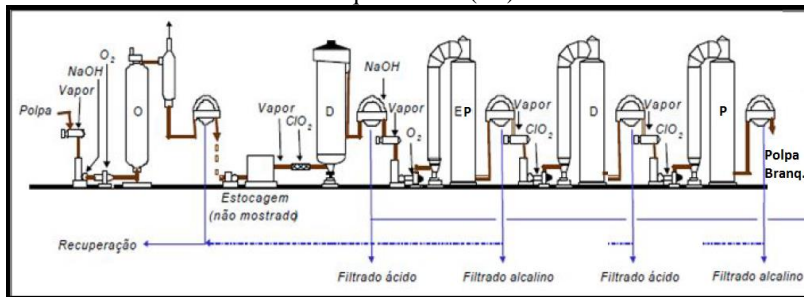
Tisa, Raman e Daud (2014) concluíram em sua revisão sobre POA, que as limitações dos processos convencionais de tratamento de águas residuais exigem extenso estudo sobre os POA. POA são capazes de alcançar a degradação completa dos diferentes poluentes e podem eliminar a necessidade de grandes espaços para implantação do tratamento normalmente exigido nos processos convencionais. No entanto, os pesquisadores ainda estão tentando reduzir os custos do processo e alcançar resultados mais estáveis e nobres.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 ÁREA DE ESTUDO

O presente estudo foi realizado na unidade industrial da Celulose Nipo-Brasileira - CENIBRA, situada no município de Belo Oriente/ MG, como mostra a Figura 5.

Figura 6 – Fluxograma de uma planta de branqueamento ECF operando com uma sequência OD(EP)DP.



Fonte: Adaptado de Moreira, 2012.

O tratamento secundário dos efluentes ocorre por processo de lodos ativados, composto por dois tanques de aerção com capacidade nominal de 20.000 m³ cada, ambos equipados com aeradores superficiais seguidos por quatro clarificadores secundários (dois para cada reator) (COSTA *et al.*, 2006). A Figura 6 apresenta a localização da ETEI – Estação de Tratamento de Efluentes Industriais na empresa em estudo e a Figura 7 apresenta o leiaute da ETEI.

Figura 7 – Localização da ETEI na indústria onde se realizará o estudo.



Fonte: Google, 2015.

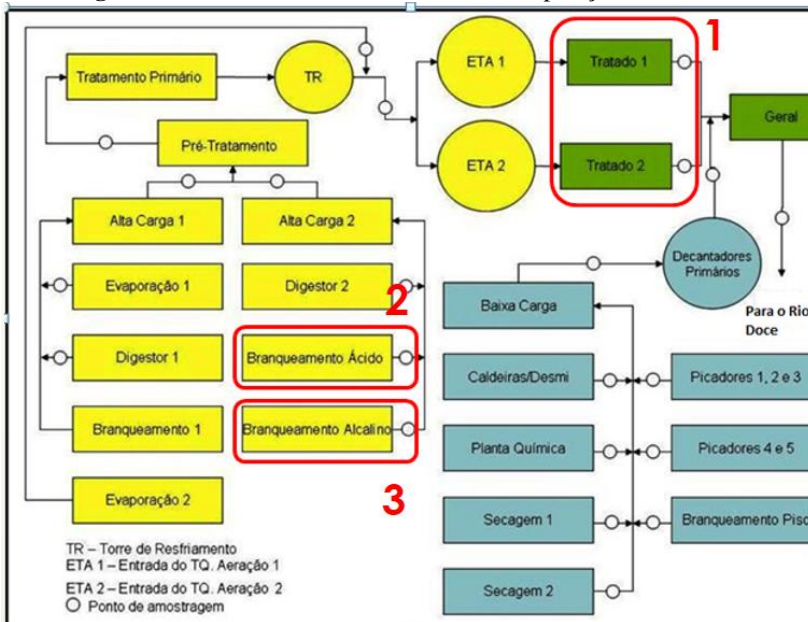
Figura 8 – Leiaute simplificado da ETEI da empresa em estudo.



Fonte: Moreira, 2012.

Durante o cozimento, branqueamento e secagem são gerados cerca de 90.000 m³/dia de efluentes altamente tóxicos e com elevada carga orgânica, e cerca de 40.000 m³/dia de efluente com baixa carga orgânica que necessitam obrigatoriamente serem tratados antes de ser lançado ao Rio Doce (MOREIRA, 2012). Os efluentes gerados pelo processo são divididos em efluentes de baixa carga orgânica oriundos de áreas que não proporcionam a dissolução da matéria orgânica e efluentes de alta carga resultante das etapas de cozimento, branqueamento e evaporação (CENIBRA, 2015). O efluente de alta carga após passar por tratamento preliminar e primário é resfriado e segue para a correção do pH e adição de nutrientes, seguindo para o tratamento secundário através do sistema de lodos ativados, já o efluente de baixa carga recebe apenas tratamento preliminar e decantação simples para a remoção de sólidos, se unindo ao efluente secundário, formando assim o efluente geral seguindo para o corpo receptor (RODRIGUES, 2011). A Figura 9 apresenta um leiaute detalhando da composição dos efluentes tratados em na ETEI da empresa e os pontos de amostragem.

Figura 9 – Leiaute da ETEI detalhando a composição do efluente.



Fonte: CENIBRA, 2015.

Considerando a elevada vazão do efluente, valor este em torno de 140.000 m³/dia e considerável cor verdadeira 1071,6 uC em função da matéria orgânica recalcitrante, foi realizado o tratamento do efluente resultante do tratamento secundário por lodos ativados e dos efluentes oriundos do branqueamento D_{ht} e EP, através de tratamento físico-químico aplicado a três diferentes coagulantes: sulfato de alumínio, PAC e cloreto férrico, também foi aplicado Processos Oxidativos Avançados empregando reagente *Fenton*.

Nos ensaios preliminares foram realizados o ajuste de pH para cada coagulante utilizado no tratamento por processo físico-químico (coagulação/floculação/sedimentação), assim como para o tratamento por POA (reagente *Fenton*).

Os ensaios principais contemplaram estudos de coagulação/floculação/sedimentação para diversas dosagens dos coagulantes: sulfato de alumínio, cloreto férrico e PAC variando as concentrações de 200 em 200 mg/L até 2000 mg/L para o efluente Tratado e até 1200mg/L para os efluentes do branqueamento, pois durante o experimento observou-se a não

eficiência do tratamento para efluentes com essas características. Para o ensaio com reagente *Fenton* (H_2O_2 e Fe II) foram utilizadas diferentes concentrações de peróxido (2,5; 3,5; 4,5; 5,0; 6,0 mg/L) e sulfato de ferroso como fonte de Fe (II): (6, 8, 10, 12, 14 mg/L).

O ensaio final consistiu na caracterização do efluente pós-tratamento para a dosagem ótima de remoção de cor do efluente coletado da ETEI de uma indústria de extração de celulose.

Foram avaliados os efluentes oriundos do tratamento biológico (tratado) e do branqueamento (D_{ht} e EP), sendo o D_{ht} um efluente ácido e o EP alcalino. Foram mantidos os pH ótimos de remoção de cor, utilizados pelos autores seguidos nesse trabalho, os mesmos foram pré-definidos nos ensaios preliminares. De acordo com Kumar *et al.*, (2011) o pH é um fator extremamente importante para os processos físico-químicos. Para o tratamento com cloreto férrico como o pH ótimo foi abaixo de 3, sendo este um pH muito distante da faixa de pH de lançamento definido pela legislação pertinente, optou-se por trabalhar em pH 5.

As velocidades de mistura também foram mantidas de acordo com as utilizadas por cada autor. Irfan *et al.*, (2013) relatam que a mistura rápida – MR inicia condições apropriadas de coagulação e a mistura lenta – ML proporciona a formação do floco, e a adsorção de partículas orgânicas garante os resultados de precipitação e decantação dos sólidos insolúveis.

A tabela 2 apresenta um resumo sobre as velocidades de agitação e pH utilizados para cada ensaio.

Tabela 2 – Descrição das velocidades de agitação e pH utilizados para cada ensaio.

Coagulante	pH	MR (rpm)	MR t (min)	ML (rpm)	ML t (min)	Sedimentação t(min)
Sulfato de Alumínio	7	120	3	20	15	60
PAC	5	150	5	50	15	60
Cloreto Férrico	5	150	1	50	2	60
reagente <i>Fenton</i>	5	200	5	25	30	30

Fonte: A autora, 2015.

4.2 PLANO EXPERIMENTAL

Foram investigados através de estudo laboratorial os mecanismos de remoção de cor e matéria orgânica recalcitrante para o efluente de uma indústria de extração de celulose *Kraft* branqueada com o objetivo de reuso. Também foram analisadas outras características do efluente como teores de cloreto, sódio e potássio.

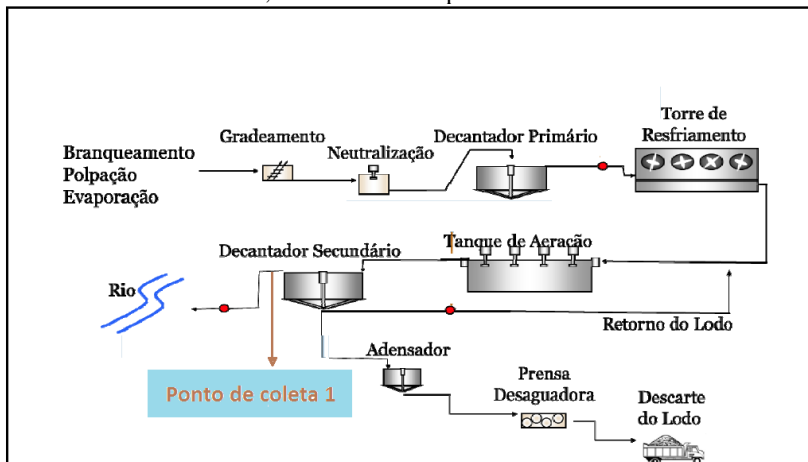
O trabalho foi dividido em cinco fases: 1) caracterização físico-química do efluente setorial das etapas de branqueamento D_{ht} e EP e do efluente tratado proveniente do tratamento biológico 2) ajuste do pH ótimo para remoção de cor 3) estudo laboratorial dos mecanismos de remoção de cor e matéria orgânica recalcitrante do efluente tratado resultante do sistema de lodos ativados e do efluente setorial das etapas de branqueamento D_{ht} e EP, através das técnicas de coagulação/floculação e reagente *Fenton* 4) caracterização do efluente após tratamento terciário 5) análise de custos. Para as fases dois e três foram utilizados ensaios padrão de *Jar Test* de acordo com os resultados ótimos obtidos pelos autores das bibliografias apresentadas neste trabalho. Para análise das demais características do efluente foram seguidos os procedimentos de acordo com o *Standard Methods, 2012*. Os ensaios foram conduzidos no Laboratório do Departamento de Meio Ambiente, Qualidade e Pesquisa da CENIBRA - DE-MAQ-P.

4.3 COLETA DAS AMOSTRAS

O trabalho foi realizado para uma campanha de amostragem que foi realizada no final do mês de setembro, em que foram analisados o efluente tratado (saída do tratamento biológico por lodos ativados) e os efluentes gerados no processo de branqueamento nas etapas D_{ht} (extração ácida) e EP (extração alcalina).

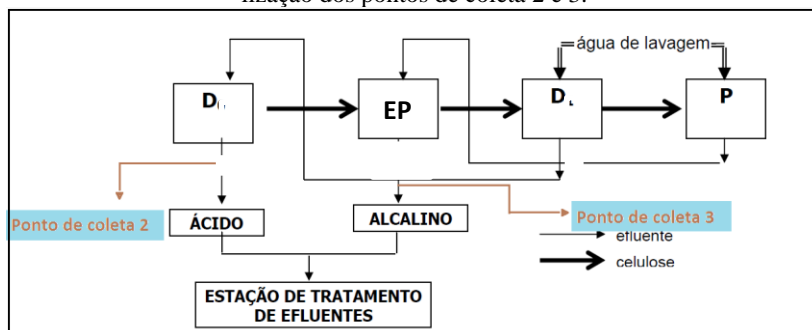
Devido às variações observadas nas características do efluente, optou-se por um sistema de amostragem composta, na qual foram coletados 510 litros de efluente no total. A coleta foi realizada em três diferentes pontos de amostragem, sendo 170 litros de efluente para cada ponto, em que 85 litros foram coletados às 9 horas da manhã e 85 litros às 16 horas. Os pontos de coleta estão identificados nas Figuras 10 e 11.

Figura 10 – Fluxograma simplificado da estação de tratamento de efluentes da fábrica, demonstrando o ponto de coleta 1.



Fonte: Adaptado de Rodrigues, 2011.

Figura 11 – Fluxograma representando a sequência de branqueamento e a localização dos pontos de coleta 2 e 3.



Fonte: Adaptado de Moraes, 2004.

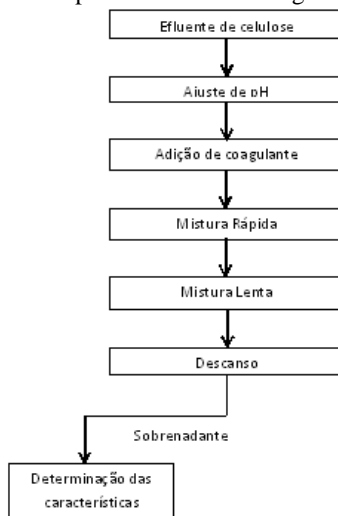
As amostras foram coletadas no período da manhã e da tarde, a temperatura e os pH foram medidos em campo para os dois períodos de coleta, a condutividade foi medida em laboratório logo após a coleta. Para os demais parâmetros, as amostras foram armazenadas em refrigeradores a uma temperatura de 4°C e analisadas em até dois dias após a coleta. O efluente foi mantido a temperatura ambiente de 21°C ± 2 durante a etapa

de ajuste de pH. Todas as diluições foram realizadas com água desmineralizada

4.3.1 Ensaios de coagulação/floculação/sedimentação e reagente *Fenton*

Os ensaios de coagulação e floculação dos efluentes foram realizados de acordo com os métodos que levaram aos resultados ótimos obtidos pelos autores Irfan *et al.*, (2013); Dilek e Bese, (2001); Kumar *et al.*, (2011) para os coagulantes: cloreto férrico, sulfato de alumínio e PAC respectivamente. O tratamento por reagente *Fenton* foi realizado de acordo com o método descrito por Catalkaya e Kargi (2006). Foi mantido o pH ótimo encontrado por cada autor para os ensaios com PAC e sulfato de alumínio, para os ensaios de reagente *Fenton* e cloreto férrico, trabalhou-se em um pH acima do indicado pelos autores, devido a conveniência de se trabalhar dentro da faixa de pH determinada pela legislação pertinente para lançamento de efluentes na região em estudo. Foram mantidas as velocidades de mistura de acordo com cada autor. Foram utilizados para ajuste de pH NaOH e H₂SO₄ (6N). Os testes foram aplicados para as concentrações de 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 e 2000 mg/L de coagulante (sulfato de alumínio, cloreto férrico e PAC), buscando-se assim a otimização da dosagem de coagulantes para melhor remoção de cor verdadeira dos efluentes em estudo. Utilizou-se solução estoque a concentração de 80.000 mg/L para os coagulantes cloreto férrico, sulfato de alumínio e PAC. Para o ensaio com reagente *Fenton* utilizou-se solução estoque 28.000 mg/L de sulfato ferroso FeSO₄.7H₂O como fonte de Fe (II) e solução de H₂O₂ a 35% peso/peso. A temperatura foi mantida a 22 ± 2°C durante todo o experimento. A Figura 12 demonstra um esquema detalhado para a realização do ensaio de coagulação/floculação/sedimentação.

Figura 12 – Sequência típica do ensaio de coagulação e floculação.



Fonte: adaptado de KUMAR *et al.*, 2011.

Procedimento Analítico e Experimental:

Para a medição do pH o aparelho foi calibrado nos padrões 4,00, 7,00 e 9,00, sendo introduzido o eletrodo na amostra teste. A condutividade foi medida utilizando o aparelho calibrado com padrão 1413 uS/cm², sendo introduzido o eletrodo na amostra teste. A obtenção dos valores de turbidez foi realizada no modo direto. Para a medição de cor utilizou-se do espectrofotômetro na faixa do visível, com curva de calibração atualizada para correção das absorbâncias em unidades de cor, onde as amostras foram diluídas e filtradas em membranas de 47 mm de microfibras e logo após em 0,45µm de éster de celulose de acordo com o *Standard Methods, 2012*, para se ajustar a faixa de abrangência da curva de calibração, a leitura foi realizada a um comprimento de onda de 465nm, na faixa UV/VIS. A determinação de cloreto se deu através da titulação com a solução de nitrato de mercúrio 0,0141 M. Para a análise de DQO utilizou-se de um sistema aquecedor com refluxo fechado e posteriormente titulado com sulfato ferroso amoniacal 0,1 M por meio da bureta digital. A DBO₅ foi analisada através do método respirométrico, sendo incubada em uma incubadora a 20 °C. O carbono orgânico foi medido pela diferença entre o

carbono orgânico total e o carbono inorgânico. Os metais foram analisados por espectrometria por plasma indutivamente acoplado, as amostras foram previamente digeridas com HCl e HNO₃, e o aparelho ajustado para as curvas de (5-100; 0,1-1; 1-10,0) µ/L. O sódio foi determinado por fotometria de chama, a faixa de trabalho da curva de calibração foi de 1,0 à 15,0 mg/L. As marcas e modelos dos aparelhos utilizados para realização dos procedimentos analíticos estão apresentados no apêndice A. As diluições utilizadas estão apresentadas no apêndice B.

Foi utilizado o mesmo procedimento experimental inicial para todos os ensaios de *Jar Test*, o procedimento apenas variou em relação às velocidades de agitação, tempo de descanso para sedimentação, concentração dos coagulantes e pH utilizado como descrito abaixo para cada ensaio. Foram adicionados 2 litros de efluente em um jarro e verificou-se o pH inicial, em seguida adicionou-se NaOH (6N) ou H₂SO₄ (6N) em concentrações pré-determinadas na fase 1 do estudo visando trabalhar o mais próximo possível do pH ótimo de remoção da cor. Em seguida adicionou-se concentrações conhecidas de solução estoque 80.000 mg/L de sulfato de alumínio – (Al₂(SO₄)₃.18H₂O), PAC – Policloreto de Alumínio e Cloreto Férrico – FeCl₃.

4.3.1.1 COAGULAÇÃO POR PAC – POLICLORETO DE ALUMÍNIO:

Procedimento Experimental:

Após a medição do pH inicial, e adição de NaOH (6N) ou H₂SO₄ (6N) para se trabalhar dentro do pH ótimo de remoção (pH 5), o coagulante foi adicionado em concentrações conhecidas e o efluente foi agitado em mistura rápida de 120 rpm por 5 minutos e em seguida, submetido a uma mistura lenta de 20 rpm por mais 15 minutos.

Deixou-se descansar por 1 hora e retirou-se o sobrenadante para análises pertinentes.

4.3.1.2 COAGULAÇÃO POR SULFATO DE ALUMÍNIO (AL₂(SO₄)₃):

Procedimento Experimental:

Após a medição do pH inicial, e adição de NaOH (6N) ou H₂SO₄ (6N) para se trabalhar dentro do pH ótimo de remoção (pH 7), o coagulante foi adicionado em concentrações conhecidas. Agitou-se a amostra a

uma velocidade alta de (120 rpm) durante 3 minutos e, em seguida, a uma velocidade baixa de (20 rpm) durante 15 minutos.

Deixou-se a amostra em repouso durante 1 hora para obtenção do sobrenadante e realização das análises pertinentes.

4.3.1.3 COAGULAÇÃO POR CLORETO FÉRRICO (FeCl₃):

Procedimento Experimental:

Após a medição do pH inicial, e adição de NaOH (6N) ou H₂SO₄ (6N) para se trabalhar dentro do pH ótimo de remoção (pH 5), o coagulante foi adicionado em concentrações conhecidas. Agitou-se a amostra a uma taxa de velocidade de agitação rápida de 150 rpm por 1 minuto e logo em seguida a uma agitação lenta de 50 rpm por mais 2 minutos. Após agitação deixou-se o efluente sedimentando por 30 minutos.

4.3.1.4 REAGENTE FENTON – Fe (II): FeSO₄·7H₂O:

Procedimento Experimental:

O procedimento para o ensaio do reagente *Fenton* foi embasado no estudo de Catalkaya e Kargi, (2006) e adaptado às condições do efluente e do laboratório do Departamento de Meio Ambiente Qualidade e Pesquisa da empresa - DEMAQ-P. A oxidação química foi conduzida utilizando concentrações conhecidas de H₂O₂ e sulfato ferroso como fonte de Fe (II) em pH ácido, pois pH básico é insatisfatório para oxidação de compostos orgânicos utilizando o reagente *Fenton*.

O convencional ensaio de *Jar Test* se iniciou com a adição de H₂O₂ e Fe (II) em concentrações conhecidas como mostra a tabela 39 do apêndice B aos recipientes contendo a amostra do efluente e ajustando o pH para 5 (pH ótimo para remoção de cor utilizando reagente *Fenton* de acordo com a metodologia proposta na literatura seguida), a amostra foi agitada rapidamente a uma velocidade de 200 rpm por 5 minutos e na sequência por 30 minutos a uma velocidade menor de 25 rpm. Após 1h de descanso, retirou-se o sobrenadante para análises pertinentes.

Método analítico:

As amostras foram coletadas do reator (*Jar Test*) e encaminhadas para análise. A temperatura foi mantida a $21 \pm 2^\circ\text{C}$ durante todo o experimento. Para determinação da cor, foi utilizado espectrofotômetro a um comprimento de onda de 450 nm na faixa UV/VIS, foi utilizado Peagâmetro para a determinação do pH.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no trabalho experimental em escala de bancada para remoção de cor. O trabalho contemplou as etapas de ensaios preliminares, principais e final.

Definição de dosagem ótima: é a dosagem na qual se iniciou a estabilização da cor verdadeira lida em espectrofotômetro a um comprimento de onda de 465 nm, na faixa UV/VIS.

Não foi necessário fazer a correção do pH pós-tratamento, pois o pH final dos efluentes atendeu a legislação ambiental pertinente: Resolução CONAMA n.º 357 de 17 de março de 2005, que permite o lançamento do efluente dentro de uma faixa de pH que varia de 5 – 9, a legislação ambiental estadual COPAM especifica que o pH para lançamento deverá estar dentro da faixa de 6 – 9, no entanto a mesma sofrerá mudanças que foram decididas durante a reunião do CERH – Comitê Estadual de Recursos Hídricos realizada no início de 2015 no estado de Minas Gerais.

5.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DOS EFLUENTES

Foram realizadas análises para cada tipo de efluente de acordo com o *Standard Methods*, 2012. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente de 25°C . Os ensaios foram realizados no laboratório de análises do Departamento de meio Ambiente e Qualidade – DEMAQ-P localizado na fábrica da CENIBRA. A tabela 3 apresenta os resultados de caracterização dos efluentes estudados. A Figura 13 mostra a cor aparente dos efluentes D_{ht} , EP e Tratado antes do tratamento.

Tabela 3 – Características físico-químicas dos efluentes testados.

Parâmetro	Concentração			Unidade
	Tratado	D _{ht}	EP	
Vazão	64892	9600	8300	m ³ /d
pH	8,54	2,76	9,26	-
condutividade	2,59	4,47	4,54	ms/cm
temperatura	33,02	55,4	61	°C
cor	1071,6	109,8	183,6	uC
turbidez	5,61	34,6	121	NTU
DQO	284	1197	913	mgO ₂ /L
DBO ₅	23	156	162,5	mgO ₂ /L
cloreto	228,4	42,8	38,6	mg/L
ferro	80,85	73,8	28,5	µg/L
sódio	583,5	829,8	982,5	mg/L
potássio	34,3	31,4	17,7	mg/L
TOC	99,1	626,72	525,13	mg/L
SST	11	89	2118	mg/L
SSed	0,2	5	100	ml/L

Fonte: A autora, 2015.

Figura 13 - Cor aparente dos efluentes D_{ht}, EP e Tratado antes do tratamento.



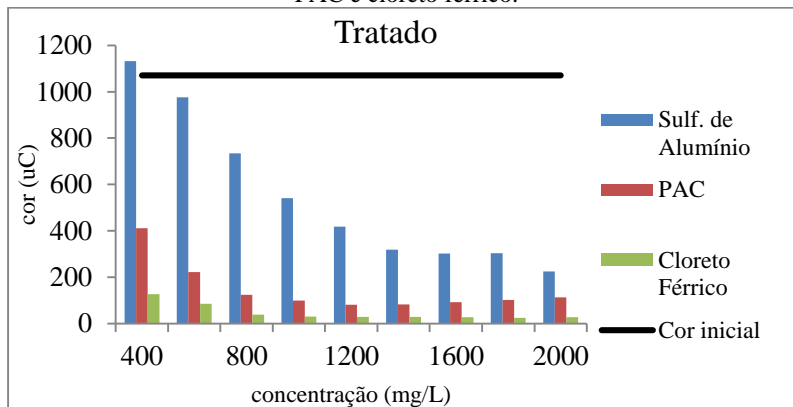
Fonte: A autora, 2015.

5.2 EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE COR VERDADEIRA

Para o estudo da remoção de cor do efluente oriundo do tratamento biológico (Tratado), o melhor valor obtido em unidades de cor foi referente ao tratamento por POA (reagente *Fenton*), alcançando 7,2 uC para 6 mg/L de H₂O₂ e 14 mg/L de Fe (II) em pH 5, seguido do cloreto férrico 24,6 uC a uma concentração de 1800 mg/L e pH 5, PAC 80,2 uC utilizando 1200 mg/L e pH 5 e por último o menos efetivo foi o sulfato de alumínio 224,8 uC, 200 mg/L em pH 7.

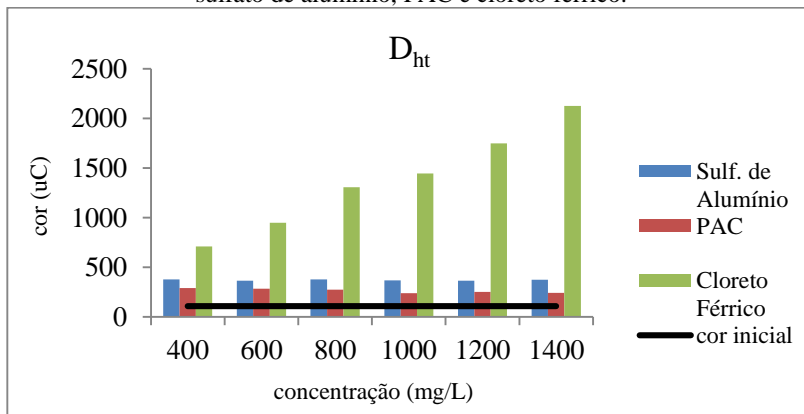
Para os efluentes oriundos da etapa de branqueamento os tratamentos não foram efetivos, pois ao contrário de redução, houve um incremento de cor aos mesmos, com exceção do efluente oriundo da etapa alcalina de branqueamento (EP) em que, alcançou-se a cor verdadeira de 36,8 uC ao utilizar uma dosagem de 1200 mg/L do coagulante PAC em pH 5. Os gráficos das Figuras de 14 a 19 apresentam o decaimento ou incremento da cor verdadeira em unidades de cor para cada coagulante testado no tratamento físico-químico.

Figura 14 – Decaimento ou incremento da cor verdadeira em relação à cor inicial para o efluente Tratado, utilizando os coagulantes: sulfato de alumínio, PAC e cloreto férrico.



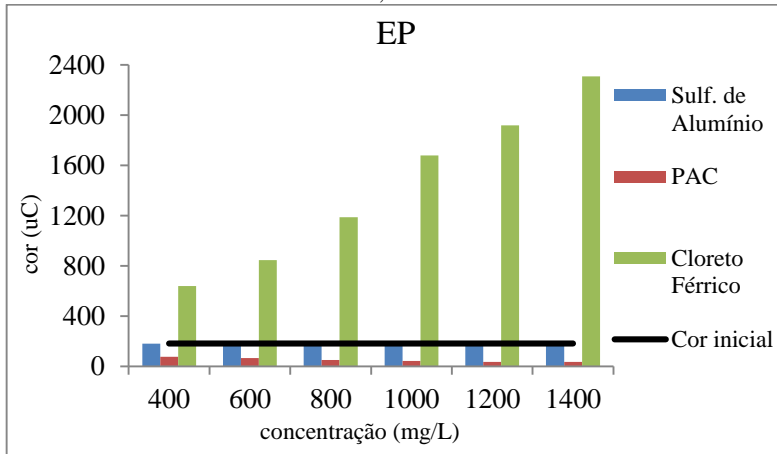
Fonte: A autora, 2015.

Figura 15 – Decaimento ou incremento da cor verdadeira em relação à cor inicial para o efluente oriundo do branqueamento (D_{ht}), utilizando os coagulantes: sulfato de alumínio, PAC e cloreto férrico.



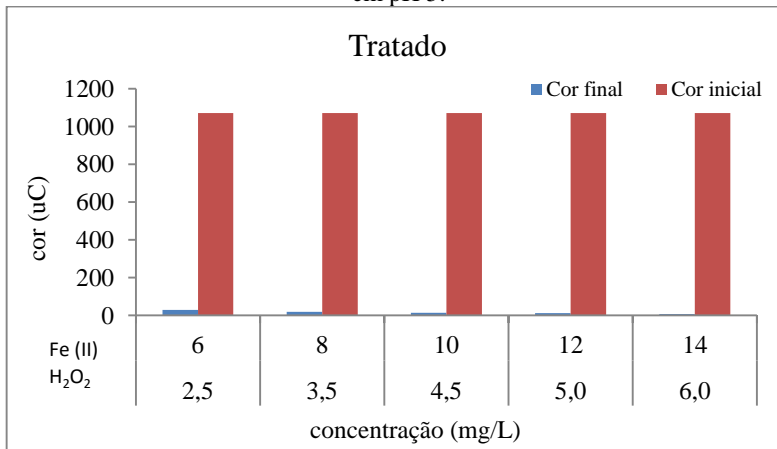
Fonte: A autora, 2015.

Figura 16 – Decaimento ou incremento da cor verdadeira em relação à cor inicial para o efluente oriundo do branqueamento (EP), utilizando os coagulantes: sulfato de alumínio, PAC e cloreto férrico.



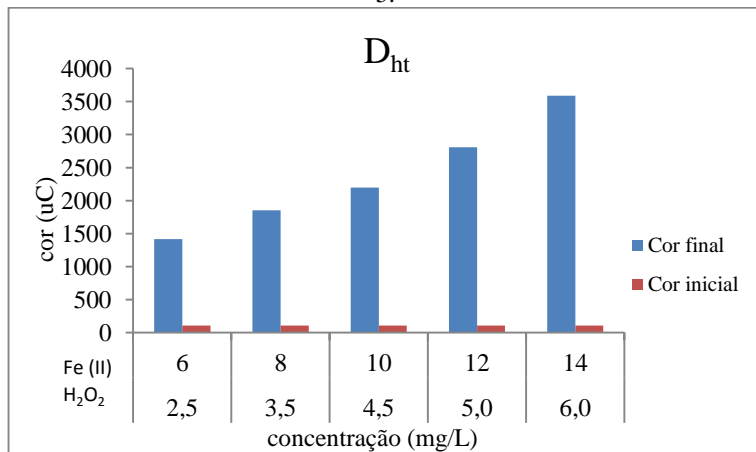
Fonte: A autora, 2015.

Figura 17 – Decaimento ou incremento da cor verdadeira em relação à cor inicial para o efluente Tratado, utilizando a técnica de POA por reagente *Fenton* em pH 5.



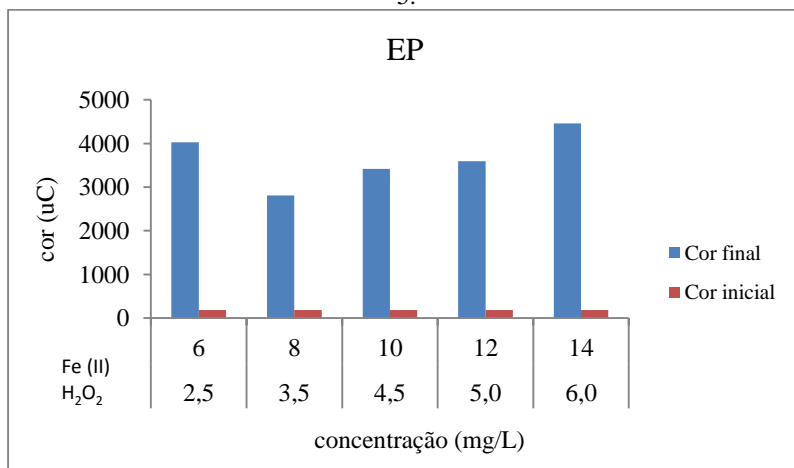
Fonte: A autora, 2015.

Figura 18 – Decaimento ou incremento da cor verdadeira em relação à cor inicial para o efluente D_{ht} , utilizando a técnica de POA por reagente *Fenton* em pH 5.



Fonte: A autora, 2015.

Figura 19 – Decaimento ou incremento da cor verdadeira em relação à cor inicial para o efluente EP, utilizando a técnica de POA por reagente *Fenton* em pH 5.

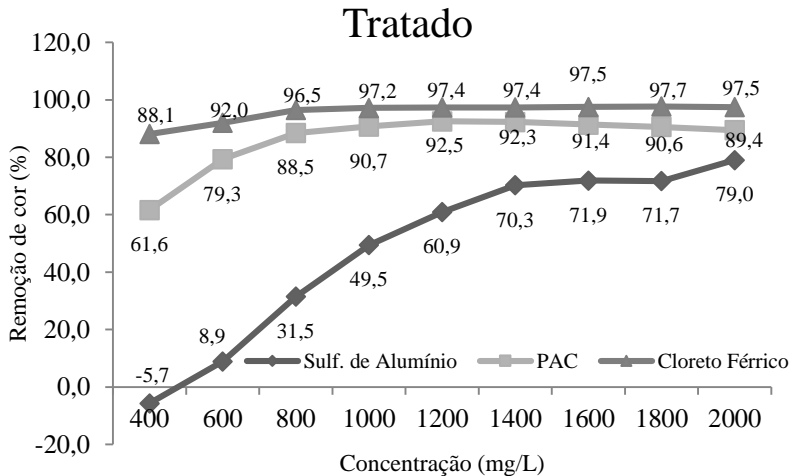


Fonte: A autora, 2015.

5.2.1 Ensaios de coagulação/floculação/sedimentação

A Figura 20 apresenta a eficiência de remoção da cor verdadeira do efluente Tratado para diferentes coagulantes e concentrações, no qual o cloreto férrico foi o mais eficiente proporcionando de 88 - 98% de redução da cor para 1000 mg/L e 1600 mg/L de concentração do coagulante, respectivamente e em pH 5. A reação ocorreu muito rápido e em 10 minutos já havia sedimentado a maior parte dos flocos formados. O PAC alcançou a maior eficiência de remoção 92,5% em pH 5 a uma concentração de 1200 mg/L, havendo um sutil decaimento da eficiência para as dosagens de maior valor testadas. O sulfato de alumínio mostrou ser o menos eficiente atingindo 79% de remoção da cor a sua maior concentração 2000 mg/L em pH 7, no entanto observou-se que quanto maior a dosagem, maior é a eficiência de remoção para este coagulante. As Figuras 21, 22 e 23 apresentam a variação da cor aparente para os diferentes coagulantes.

Figura 20 – Efeito das dosagens de coagulantes na remoção de cor do efluente oriundo do tratamento biológico (Tratado), para os correspondentes pH ótimos ($pH_0=5$ para cloreto férrico, $pH_0=5$ para PAC, $pH_0=7$ para o sulfato de alumínio).



Fonte: A autora, 2015.

Figura 21 – Variação da cor aparente para o efluente tratado, resultante do tratamento com sulfato de alumínio para diferentes concentrações em pH 7.



Fonte: A autora, 2015.

Figura 22 – Variação da cor aparente para o efluente tratado, resultante do tratamento com PAC para diferentes concentrações, em pH 5.



Fonte: A autora, 2015.

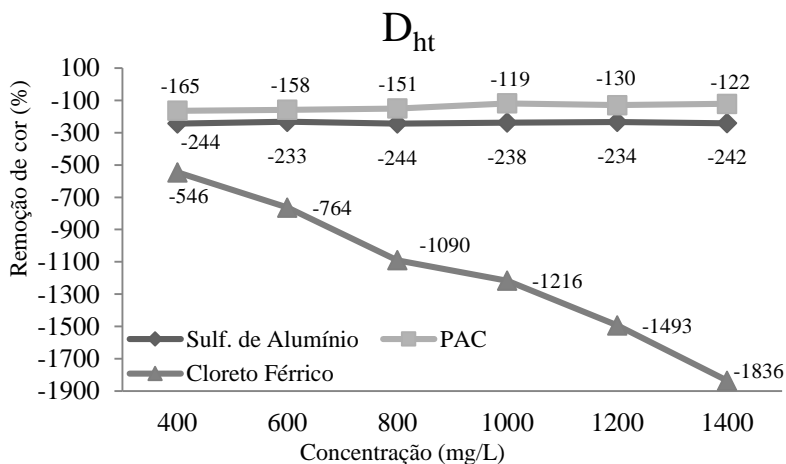
Figura 23 – Variação da cor aparente para o efluente tratado, resultante do tratamento com cloreto férrico para diferentes concentrações, em pH 5.



Fonte: A autora, 2015.

Para o efluente da etapa ácida de branqueamento (D_{ht}), não foram obtidos bons resultados, não houve a coagulação e, portanto a floculação, isso devido à dificuldade de alterar o equilíbrio iônico encontrado nesse efluente, que possui grandes concentrações de H^+ devido ao seu pH altamente ácido ($\approx 2,7$), assim como de cloretos (Cl^-) entre outros compostos inorgânicos. Houve um incremento da cor ao invés de redução para todos coagulantes, observou-se que para o cloreto férrico houve uma considerável mudança da cor sendo o aumento desta proporcional o aumento da concentração de coagulante. A Figura 24 mostra o efeito das diferentes concentrações aplicadas para cada coagulante no tratamento do efluente D_{ht} . E as Figuras 25, 26 e 27 a variação da cor aparente.

Figura 24 – Efeito das dosagens de coagulantes na remoção de cor do efluente oriundo da etapa ácida de branqueamento (D_{ht}), para os correspondentes pHs ótimos ($pH_0=5$ para cloreto férrico, $pH_0=5$ para PAC, $pH_0=7$ para o sulfato de alumínio).



Fonte: A autora, 2015.

Figura 25 – Variação da cor aparente para o efluente D_{ht} resultante do tratamento com cloreto férrico para diferentes concentrações, em pH 7.



Fonte: A autora, 2015.

Figura 26 – Variação da cor aparente para o efluente D_{ht} , resultante do tratamento com PAC para diferentes concentrações, em pH 5.



Fonte: A autora, 2015.

Figura 27 – Variação da cor aparente para o efluente D_{ht} , resultante do tratamento com cloreto férrico para diferentes concentrações, em pH 5.

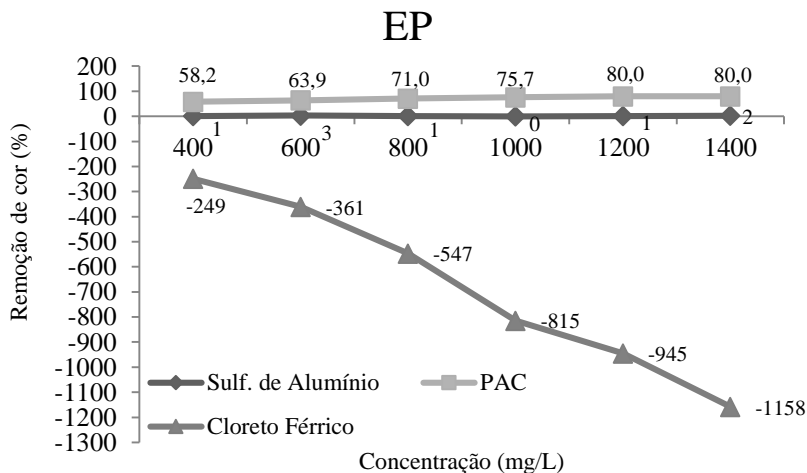


Fonte: A autora, 2015.

O tratamento mostrou-se variavelmente efetivo para o efluente da etapa alcalina do branqueamento (EP), os coagulantes funcionaram de forma bastante diferente um do outro. Houve uma pequena redução da cor para o sulfato de alumínio, equivalente a 3% para 600 mg/L em pH 7,

sendo esta a maior redução alcançada para este coagulante. O cloreto férrico foi ineficaz da mesma forma que para o efluente da etapa ácida de branqueamento, incrementando a cor em até 1158%, passando de uma coloração clara para um tom fortemente alaranjado a concentração de 1400 mg/L em pH 5. Entretanto, para o PAC observou-se boa redução da cor chegando a 80% de remoção para 1200 mg/L em pH 5. O EP é um efluente fibroso possuindo muita matéria orgânica em sua composição, em sua grande maioria lignina que possui carga negativa na água, razão pela qual houve a eficiência do tratamento com o polímero PAC. Os polímeros possuem a capacidade de formar pontes interpartículas, são adsorvidos pelas partículas coloidais, reduzindo sua carga e formando uma ligação (ponte) entre elas. Sendo a lignina um composto de cadeia longa, possibilitou a formação de flocos pesados proporcionando a efetividade desse coagulante. A Figura 28 demonstra a eficiência do tratamento aplicado ao efluente EP e as Figuras 29, 30 e 31 a variação da cor aparente para cada coagulante.

Figura 28 – Efeito das concentrações de coagulantes na remoção de cor do efluente do branqueamento (EP) para os correspondentes pH ótimos ($pH_0 = 5$ para cloreto férrico, $pH_0 = 5$ para PAC, $pH_0 = 7$ para o sulfato de alumínio).



Fonte: A autora, 2015.

Figura 29 – Variação da cor aparente para o EP, resultante do tratamento com sulfato de alumínio para diferentes concentrações, em pH 7.



Fonte: A autora, 2015.

Figura 30 – Variação da cor aparente para o efluente EP, resultante do tratamento com PAC para diferentes concentrações, em pH 5.



Fonte: A autora, 2015.

Figura 31 – Variação da cor aparente para o EP, resultante do tratamento com cloreto férrico para diferentes concentrações, em pH 5.



Fonte: A autora, 2015.

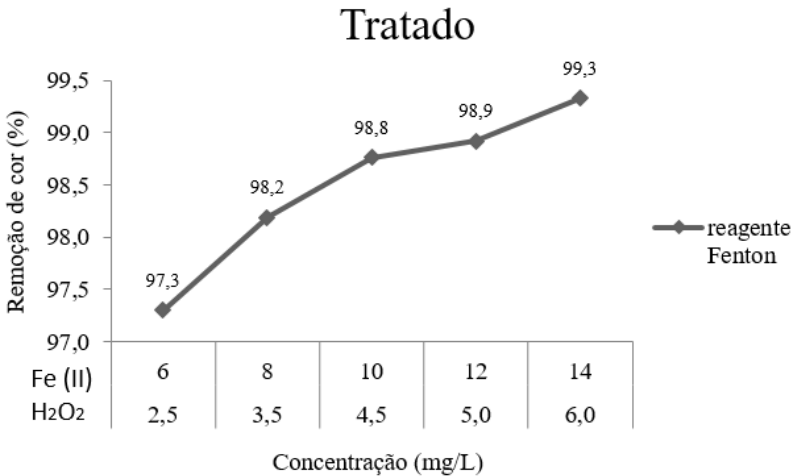
5.2.2 Processos Oxidativos Avançados – reagente *Fenton*

O reagente de *Fenton* utiliza como descrito no decorrer deste trabalho, a combinação de Fe (II) e H_2O_2 para gerar radicais hidroxila. Neste sentido, o tratamento do efluente com o reagente *Fenton* para todos os três pontos de amostragem, iniciou-se com a avaliação da influência da concentração de ferro na remoção da carga poluente. Na caracterização inicial dos efluentes: Tratado, D_{ht} e EP pode-se verificar que o efluente contém 80,85; 73,8; 28,5 $\mu\text{g/L}$ de ferro respectivamente, sendo estas concentrações muito baixas para que o tratamento fosse conduzido sem a adição de ferro. As concentrações tanto de ferro quanto de peróxido foram variadas na mesma proporção, sendo duas concentrações acima e duas abaixo de acordo com as concentrações utilizadas pelos autores Catalkaya e Kargi, (2006) como apresentado acima na introdução dos resultados. A eficiência de remoção foi surpreendente para o efluente Tratado atingindo 97% de remoção da cor para a menor concentração testada 2,5 e 6,0 mg/L de H_2O_2 e Ferro (II) respectivamente e 99% de remoção da cor para 6 e 14 mg/L de H_2O_2 e Ferro (II) em 10 minutos de reação e pH 5. No entanto não funcionou para os efluentes do branqueamento chegando a incrementar a cor dos mesmos em porcentagens acima de 3000 para as maiores

concentrações. Pode-se observar que a cor aumentou proporcionalmente ao aumento da concentração de ferro e peróxido para o efluente D_{ht} , e se demonstrou variável para o efluente EP.

Os valores de cor obtidos com o tratamento para o efluente Tratado foram bastantes baixos em relação aos demais tratamentos aplicados. Para a menor concentração de H_2O_2 e Ferro (II) 2,5 e 6,0 mg/L a cor foi reduzida de 1071,3 uC para 28,9 uC respectivamente, já para a maior concentração testada 6 e 14 mg/L de H_2O_2 e Ferro (II) respectivamente, alcançou-se o valor de 7,2 uC. A Figura 32 demonstra a eficiência do tratamento. A Figura 33 demonstra a variação da cor aparente para o efluente Tratado, resultante do tratamento com Reagente *Fenton*.

Figura 32 – Variação da remoção de cor para o efluente Tratado, após tratamento com Reagente *Fenton* – Fe (II): $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ para diferentes concentrações em pH5.



Fonte: A autora, 2015.

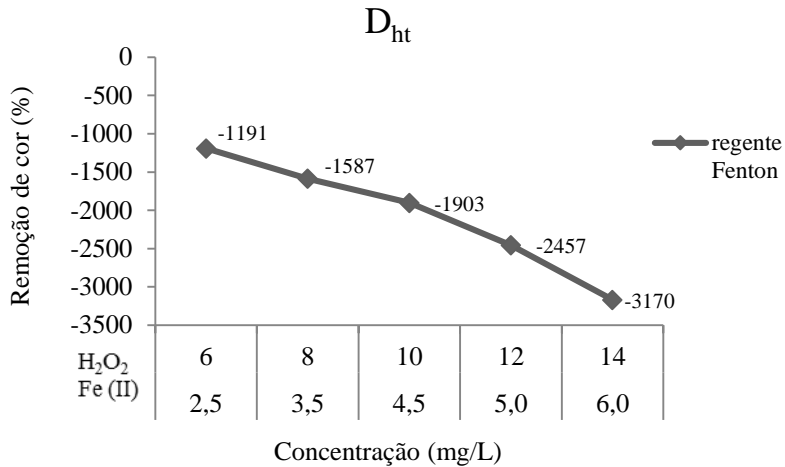
Figura 33 – Variação da cor aparente para o efluente Tratado, resultante do tratamento com Reagente *Fenton* – Fe (II): $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em diferentes concentrações, em pH 5.



Fonte: A autora, 2015.

Como já era esperado o tratamento não foi efetivo para o efluente da etapa ácida do branqueamento (D_{ht}), o efluente seguiu o mesmo comportamento do tratamento por coagulação/floculação/sedimentação em que houve um incremento da cor proporcional ao aumento da dosagem de reagentes. O gráfico da Figura 34 apresenta esse comportamento e incremento da cor em valores de porcentagem. E a Figura 35 mostra a variação da cor aparente para o efluente D_{ht} , resultante do tratamento com Reagente *Fenton*.

Figura 34 – Variação da remoção de cor para o efluente D_{ht} , após tratamento com Reagente *Fenton* – Fe (II): $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ para diferentes concentrações em pH5.



Fonte: A autora, 2015.

Figura 35 – Variação da cor aparente para o efluente D_{ht} , resultante do tratamento com Reagente *Fenton* – Fe (II): $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ para diferentes concentrações, em pH 5.

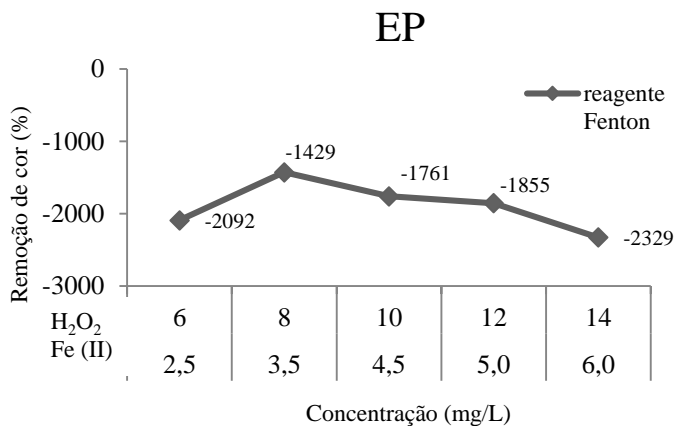


Fonte: A autora, 2015.

O efluente EP se comportou de forma semelhante ao D_{ht} para o tratamento por reagente *Fenton*. Pois teve um considerável aumento da

cor de acordo com o aumento da concentração de coagulantes, como mostra a Figura 37. É possível que devido a significativa presença de sólidos nesses efluentes, o processo *Fenton* tenha os sólidos em compostos solúveis que incrementaram a cor verdadeira. A Figura 36 apresenta a eficiência de remoção de cor para o efluente EP resultante do tratamento com Reagente *Fenton*.

Figura 36 – Eficiência de remoção de cor para o efluente EP resultante do tratamento com Reagente *Fenton* – Fe (II): $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para diferentes concentrações, em pH 5



Fonte: A autora, 2015.

Figura 37 – Variação da cor aparente para o efluente D_{ht} , resultante do tratamento com Reagente *Fenton* – Fe (II): $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ para diferentes concentrações, em pH 5.



Fonte: A autora, 2015.

5.3 CARACTERIZAÇÃO FINAL DOS EFLUENTES

Este capítulo irá apresentar discussões sobre as características do efluente após o tratamento aplicado. Os resultados estão apresentados na tabela 4. Como a remoção de cor para os efluentes do branqueamento não foram satisfatórias, não foi realizada a caracterização para esses efluentes após os tratamentos testados, portanto serão apenas apresentados os parâmetros verificados para o efluente Tratado.

Tabela 4 – Características do efluente Tratado após tratamento.

Parâmetro	Tratamento				Unid.
	Sulf. de alumínio (2000 mg/L)	PAC (1200 mg/L)	Cloreto férrico (1200 mg/L)	Reagente <i>Fenton</i> Fe (II) 10 e Peróxido 4,5 (mg/L)	
Vazão	64892	64892	64892	64892	m ³ /s
pH	6,76	4,78	4,89	5,8	-
Condutividade	3,3	2,97	3,14	2,95	ms/cm
Temperatura	21,9	20,9	20,7	20,9	°C
Cor	93,3	61,9	35	28,9	uC
Turbidez	1,6	12,5	3,4	7,34	NTU
DQO	136	119	57	154	mgO ₂ /L
¹ DBO ₅	-	-	-	-	mgO ₂ /L
Cloreto	289,4	447,9	675,3	234,4	mg/L
Ferro	19,5	78,1	367	612	µg/L
Alumínio	42,9	6730	45,2	0,607	µg/L
Sódio	717,7	595,5	636,3	615,9	mg/L
Potássio	32,3	33,3	35,3	35,3	mg/L
TOC	44,7	42,4	11,43	16,37	mg/L
SST	3,2	13,8	2,8	1,8	mg/L
Ssed	75	135	175	150	ml/L

Fonte: a autora, 2015.

¹ Devido a problemas técnicos com o equipamento de respirometria, os resultados obtidos de DBO₅ para a caracterização após os tratamentos testados não foram satisfatórios e, portanto não serão apresentados.

5.3.1 Geração de lodo

Foram realizadas medições de sólidos sedimentáveis em cone *Imhoff* para o efluente Tratado, o volume de lodo sedimentado para cada tratamento aplicado segue descrito na tabela 5.

Tabela 5 – Valores de sólidos sedimentáveis medidos em cone *Imhoff* para os diferentes tratamentos aplicados ao efluente Tratado.

Tratado	
Descrição	SSed (ml/L)
Tratado (branco)	0,2
Sulfato de alumínio	75
Cloreto férrico	175
PAC	135
Reagente <i>Fenton</i>	150

Fonte: A autora, 2015.

A geração de lodo, nos ensaios de tratamento do efluente Tratado, apresentou grande incremento em relação ao teste em branco para todos os coagulantes testados.

Pode-se observar que o volume de lodo formado pelo sulfato de alumínio foi o menor entre os tratamentos aplicados 75 ml/L, no entanto esse foi o coagulante de maior concentração aplicada 2000 mg/L e menor eficiência na remoção de cor. Os maiores volumes de lodo formados foram para o tratamento com cloreto férrico (175 ml/L) e reagente *Fenton* (150 ml/L), sendo estes também os tratamentos aplicados de maior eficiência o que explica o maior volume de lodo gerado.

5.3.2 Matéria orgânica recalcitrante

Parte da matéria orgânica presente no efluente é inerte a oxidação biológica e, portanto o tratamento terciário visa também a sua remoção. Essa matéria orgânica resistente à degradação biológica pode ser medida pela diferença entre o Carbono Orgânico Total – TOC calculado antes e após o tratamento terciário aplicado.

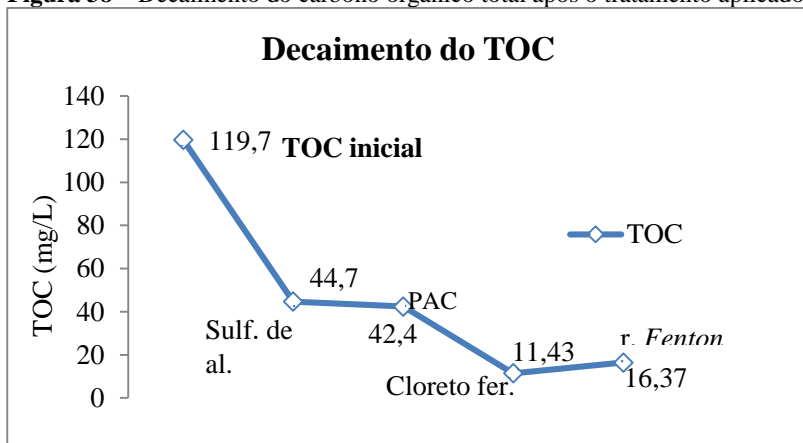
Todos os tratamentos aplicados alcançaram boa porcentagem de remoção, tendo como destaque o tratamento com cloreto férrico que removeu 90% do TOC, seguido por 86% com reagente *Fenton*, 65% com o PAC e 63% para o sulfato de alumínio. A tabela 6 apresenta os valores medidos de TOC em mg/L para o efluente antes e após o tratamento. A Figura 38 demonstra o decaimento do TOC em mg/L através de um gráfico.

Tabela 6 – Concentração de Carbono Orgânico total - TOC para o efluente Tratado antes e após o tratamento terciário.

Tratamento	Parâmetro	
	TOC (mg/L)	
Efluente sem tratamento	119,7	
Sulf. de alumínio (2000 mg/L)	44,7	
PAC (1200 mg/L)	42,4	
Cloreto férrico (1200 mg/L)	11,43	
Reagente <i>Fenton</i> Fe (II) = 10 e róxido = 4,5 (mg/L)	Pe-	16,37

Fonte: a autora, 2015.

Figura 38 – Decaimento do carbono orgânico total após o tratamento aplicado.



Fonte: A autora, 2015.

5.3.3 Teores de cloreto, sódio e potássio

Como já dito anteriormente, cloreto, sódio e potássio possuem grande potencial corrosivo e é de suma importância adotar tratamentos que minimizem ou que não potencializem a ação desses elementos. Tanto o tratamento que usou sais coagulantes quanto o que usou polímeros alteraram os teores desses elementos. A tabela 7 apresenta as concentrações de cloreto, sódio e potássio no efluente Tratado, antes e após os tratamentos aplicados.

O tratamento que menos alterou as características iniciais do efluente após sua aplicação foi o sulfato de alumínio, que não aumentou a concentração de potássio e ainda removeu 1% de cloreto, no entanto aumentou em 20% a concentração de sódio.

Para o tratamento com PAC, houve significativo aumento na concentração de cloretos 34,5%, seguidos por 3,4 e 3,0% para sódio e potássio respectivamente.

O tratamento com cloreto férrico como já era de se esperar incrementou significativamente a concentração de cloreto no efluente tratado (66%), aumentou também em 8% a concentração de sódio e 3% da concentração de potássio, como foi para o tratamento com PAC e reagente *Fenton*.

O tratamento com reagente *Fenton* mais uma vez surpreendeu, ao manter uma faixa estável de aumento na concentração desses elementos 3, 5, 3% de cloreto, sódio e potássio respectivamente, se tornando então o favorito entre os quatro tratamentos testados para esses elementos. A tabela 8 demonstra o percentual de incremento dos parâmetros analisados.

Tabela 7 – Concentrações de cloreto, sódio e potássio no efluente Tratado, antes e após os tratamentos aplicados.

Parâmetro	Tratamento				
	Tratado (inicial)	Sulfato de alumínio	PAC	Cloreto férrico	Reagente Fenton
Cloreto	228,4	289,4	447,9	675,3	234,4
Sódio	583,5	717,7	595,5	636,3	615,9
Potássio	34,3	32,3	33,3	35,3	35,3

Fonte: A autora, 2015.

Tabela 8 – Percentual de incremento de cloreto, sódio e potássio.

Parâmetro	Tratamento			
	Sulfato de alumínio	PAC	Cloreto férrico	Reagente Fenton
Cloreto	-1	34,5	66	3
Sódio	20	3,4	8	5
Potássio	0	3,0	3	3

Fonte: A autora, 2015.

5.4 ESTUDOS COMPARATIVOS

Os resultados obtidos pelos autores seguidos na metodologia utilizada serão comparados nesse capítulo. Kumar *et al.*, (2011) investigaram a remoção de cor do licor negro de uma indústria de celulose utilizando PAC e alcançaram 92% de remoção de cor em pH 6 utilizando a concentração de 8ml/L. Nesse estudo alcançou-se 92,5% para o efluente oriundo do tratamento biológico (Tratado) em pH 5. Dilek e Bese, (2001) estudaram a remoção de cor do efluente geral de uma indústria de celulose com sulfato de alumínio e obtiveram 88% de remoção da cor em pH 7 para a concentração de 300 mg/L, o autor relata que grande volume de lodo foi formado. A metodologia foi aplicada para o efluente do tratamento biológico nesse estudo em que a remoção de cor chegou a 79% para a concentração de 2000 mg/L em pH 7, a remoção foi baixa ao se comparar a concentração utilizada, no entanto o volume de lodo gerado pelo sulfato de alumínio foi o menor entre os coagulantes testados. Irfan *et al.*, (2013) verificaram a remoção de cor do licor negro de uma indústria de celulose com cloreto férrico em pH < 3 e alcançou 95% de remoção de cor, no entanto o autor utilizou poliacrilamida para potencializar o efeito do coagulante. Nesse trabalho foi utilizado cloreto férrico sozinho e a remoção

de cor foi 98% para 1800 mg/L de coagulante para o efluente Tratado, mostrando que independente do uso do polímero, o cloreto férrico é adequado para tratar efluentes de indústrias de celulose. Catalkaya *et al.*, (2006) avaliaram a eficiência na remoção de cor do efluente oriundo do tratamento biológico de uma indústria de celulose através da técnica de reagente *Fenton*, e o estudo resultou em 88% de remoção de cor em pH 5 para as concentrações de 4,5 mg/L de H₂O₂ e 10 mg/L de Fe (II). Para o presente estudo o melhor resultado obtido na remoção de cor foi com reagente *Fenton*, a concentração de 6 mg/L de H₂O₂ e 14 mg/L de Fe (II), atingindo 99% de remoção de cor verdadeira, tornando-se o tratamento favorito entre os demais testados, no entanto a estabilização da cor se iniciou a mesma concentração testada pelo autor, em que houve a remoção de 98,8% de cor verdadeira para as concentrações de 4,5 mg/L de H₂O₂ e 10 mg/L de Fe (II).

5.5 AVALIAÇÃO ECONÔMICA DOS TRATAMENTOS

Como os tratamentos físico-químicos e processos oxidativos avançados, apresentam particularidades importantes a serem consideradas numa avaliação econômica, esta foi desenvolvida separadamente. A avaliação econômica foi baseada nos resultados ótimos obtidos considerando a estabilização da cor para cada tratamento aplicado. Não foi realizada avaliação econômica para os efluentes oriundos do branqueamento, pois os tratamentos aplicados não foram eficazes na remoção de cor.

5.5.1 Avaliação econômica dos tratamentos físico-químicos

Para o cálculo dos custos dos tratamentos considerou-se a melhor dosagem de reagentes e coagulantes utilizados. Como descrito anteriormente a melhor dosagem foi aquela em que se iniciou a estabilização da cor verdadeira, não necessariamente sendo esta a dosagem de maior remoção de cor. Os custos relativos aos tratamentos foram expressos em R\$/dia de efluente tratado, considerando a vazão média de 80.000 m³/dia de acordo com o relatório mensal da empresa (CENIBRA, 2015). Na avaliação econômica foram considerados os custos dos produtos utilizados no tratamento em reais por tonelada (R\$ t⁻¹), bem como o custo relativo ao uso de álcalis ou ácido para correção do pH do efluente, para o pH ótimo de trabalho de cada coagulante testado também expresso em (R\$ t⁻¹). Os custos aqui apresentados são referentes ao volume de efluente tratado, não incluindo custos de implantação do sistema de tratamento. Os

custos relativos aos produtos utilizados foram obtidos de empresas fornecedoras da indústria de extração de celulose em estudo e também de algumas empresas do estado de São Paulo. A Tabela 9 apresenta a composição geral dos custos dos tratamentos físico-químicos, e a tabela 10 os custos relativos aos tratamentos físico-químicos.

Tabela 9 – Composição geral dos custos com tratamento físico-químico.

Descrição	R\$ t⁻¹
Hidróxido de sódio (NaOH, 50 %)	1.733,35
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄ , 98%)	404,00
Sulfato de alumínio (Al ₂ (SO ₄) ₃ , 50 %)	550,00
Cloreto férrico (FeCl ₂ , 35%)	1.900,00
Policloreto de alumínio (PAC, 30%)	2.500,00

Fonte: A autora, 2015.

Tabela 10 – Custos relativos aos tratamentos físico-químicos**Tratado**

Tratamento com Sulfato de Alumínio				
Produto	Dosagem (mg/L)	Eficiência de remoção da cor (%)	Custo de remoção da cor real (R\$/dia de efluente tratado)	pH final
Hidróxido de sódio (NaOH, 50 %)	0,9	79	R\$ 88.124,8	7,1
Sulfato de alumínio (Al ₂ (SO ₄) ₃ , 50 %)	2000			
Tratamento com Cloreto Férrico				
Produto	Dosagem (mg/L)	Eficiência de remoção da cor (%)	Custo de remoção da cor real (R\$/dia de efluente tratado)	pH final
Hidróxido de sódio (NaOH, 50 %)	0,15	97,2	R\$ 182.420,8	5,0
Cloreto férrico (FeCl ₂ , 35%)	1200			
Tratamento com PAC				
Produto	Dosagem (mg/L)	Eficiência de remoção da cor (%)	Custo de remoção da cor real (R\$/dia de efluente tratado)	pH final
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄ , 98%)	0,95	92,5	R\$ 240.030,7	5,1
Policloreto de alumínio (PAC, 30%)	1200			

Fonte: A autora, 2015.

Conforme pode ser observado na Tabela 9, o sulfato de alumínio na concentração de 2000 mg/L, apresentou-se como a alternativa de menor custo, dentre os coagulantes testados no tratamento físico-químico, chegando ao valor estimado de R\$ 88.124,8 por dia de efluente tratado por dia, no entanto para essa concentração o tratamento não ultrapassou 79% de remoção da cor verdadeira. O tratamento com cloreto férrico apesar de ter custado mais que o dobro do valor (R\$ 182.420,8/dia de efluente tratado) que o tratamento com o sulfato de alumínio, levou a uma remoção da cor de 97,2% na concentração 1200 mg/L tornando-se o favorito entre os coagulantes testados para o tratamento por processo físico-químico em

termos técnicos. Com o PAC alcançou-se boa redução de cor 92,5%, no entanto o custo do tratamento foi inviável, pois o valor R\$ 240.030,7 por dia de efluente tratado chega a ser o triplo do custo do tratamento com sulfato de alumínio, tornando o tratamento inviável dos pontos de vista técnico e econômico.

5.5.2 Avaliação econômica do tratamento por POA

Na avaliação econômica do tratamento por POA (reagente *Fenton*), considerou-se os custos médios dos produtos sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio, assim como o custo relativo ao uso de álcalis ou ácido para correção do pH do efluente. Os custos aqui apresentados são referentes ao dia de efluente tratado, não incluindo custos de implantação do sistema de tratamento. A Tabela 11 apresenta a composição geral dos custos do tratamento por POA, e a tabela 12 os custos relativos ao tratamento por POA (reagente *Fenton*).

Tabela 11 – Composição geral dos custos com reagente *Fenton*.

Descrição	(R\$ t ⁻¹)
Hidróxido de sódio (NaOH, 50 %)	1.733,35
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄ , 98%)	404,00
Sulfato Ferroso (FeSO ₄ , %)	4.950,00
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂ , 60%)	976,76

Fonte: A autora, 2015.

Tabela 12 – Custos relativos ao tratamento por reagente *Fenton*.

Tratado

Tratamento com reagente <i>Fenton</i>				
Produto	Dosagem (mg/L)	Eficiência de remoção da cor (%)	Custo de remoção da cor real (R\$/dia de efluente tratado)	pH final
Hidróxido de sódio (NaOH, 50 %)	0,05			
Sulfato Ferroso (FeSO ₄ , %)	10	99	R\$ 4.318,6	4,98
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂ , 60%)	4,5			

Fonte: A autora, 2015.

Sem dúvida alguma o tratamento que apresentou melhor eficiência a um baixo custo comparando-se entre todos os tratamentos testados foi o tratamento por reagente *Fenton*, alcançando 99% de remoção de cor verdadeira ao custo de R\$ 4.318,6 por dia de efluente tratado.

5.6 EFICIÊNCIA X CUSTO

Tabela 13 – Comparativo entre a eficiência e custo dos tratamentos para as dosagens ótimas dos coagulantes testados aplicado ao efluente Tratado.

Parâmetro	Unid.	Tratamento				
		Efluente sem tratamento	Sulfato de alumínio	PAC	Cloreto Férrico	Reagente Fenton
			Remoção (+) Incremento (-)	Remoção (+) Incremento (-)	Remoção (+) Incremento (-)	Remoção (+) Incremento (-)
		(%)	(%)	(%)	(%)	
vazão média	m ³ /d	64892	-	-	-	-
pH	-	8,54	21	44	43	32
condutividade	ms/cm	2,59	-27	-15	-21	-14
temperatura	°C	33,02	34	37	37	37
cor	uC	1071,6	79	93	97	99
turbidez	NTU	5,61	71	-123	39	-31
DQO	mgO ₂ /L	284	52	58	80	46
cloro	mg/L	228,4	-27	-96	-196	-3
ferro	mg/L	0,08	76	3	-359	-665
alumínio	mg/L	0,218	80	-2987	79	100
sódio	mg/L	583,5	-23	-2	-9	-6
potássio	mg/L	34,3	6	3	-3	-3
TOC	mg/L	99,1	55	57	88	83
SST	mg/L	11	71	-25	75	84
Ssed	ml/L	0,2	-37400	-67400	-87400	-74900
custo	R\$ de eflu. trat./d	0	88.124,80	182.420,80	240.030,70	4.318,60

Legenda	
	Remoção
	Incremento significativo
	Incremento pouco significativo

Fonte: A autora, 2015.

Dentre todos os tratamentos testados, constatou-se que o reagente *Fenton*, com aplicação de H₂O₂ e sulfato ferroso nas concentrações 4,5 e 10 mg/L respectivamente, foi o que apresentou a melhor relação custo-benefício e, portanto, o mais viável economicamente. Mesmo não tendo removido cloro, sódio e potássio o que já se esperava para este trata-

mento, o mesmo é aplicável para reuso, uma vez que a indústria de celulose produz água desmineralizada em seu processo e esses compostos podem ser removidos na desmineralização já existente. No entanto, algumas considerações deverão ser observadas:

- Devido ao elevado valor de condutividade encontrado, o que tornaria inviável o reuso do efluente tratado, sugere-se que se faça uma pequena alteração no sistema de tratamento já existente para remoção da condutividade e insira-se uma caixa de areia e abrandamento no sistema.

Uma sequência desejável e recomendada para esse sistema seria:

areia → carvão → abrandamento →
 → cátion → ânion → leito misto

- A concentração de ferro aumentou consideravelmente devido ao uso do sulfato ferroso como fonte de Fe (II) para o tratamento com reagente *Fenton*, portanto para que o tratamento seja aplicável ao reuso faz-se necessário a implantação de um sistema para a precipitação do ferro. Sugere-se a implantação de uma torre de lavagem ao final do tratamento para a remoção desse composto através do mecanismo de precipitação.

6 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os resultados obtidos, neste estudo (tabela 13), demonstraram que o tratamento terciário tanto por processos oxidativos avançados, quanto por tratamento físico-químico através de coagulação/floculação/ sedimentação são alternativas tecnicamente viáveis para redução da cor dos efluentes oriundos do tratamento biológico para uma indústria de celulose *Kraft* branqueada. No entanto, os mesmos não foram efetivos para os efluentes do branqueamento, com exceção do tratamento com o coagulante PAC que chegou a remover 80% da cor real do efluente EP.

- Na comparação dos tipos de tratamento testados, o tratamento através da técnica de processos oxidativos avançados por reagente *Fenton*, mostrou-se como a alternativa mais viável dos pontos de vista técnico e econômico;

- Os tratamentos físico-químicos, de uma maneira geral, apresentaram desempenhos inferiores aos verificados para o tratamento com reagente *Fenton* na remoção de cor dos efluentes nos níveis de concentrações testados e por isso os custos comparados com os tratamentos físico-químicos, não se mostraram competitivos;
- Devido ao baixo custo do coagulante sulfato de alumínio, sugere-se que um estudo aprofundado seja realizado com a utilização do mesmo, variando concentrações e pH;
- Para os efluentes oriundos do branqueamento recomenda-se misturar os dois e testar novamente os tratamentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOU-ELELA, Sohair I. et al. Pollution prevention pays off in a board paper mill. **Journal Of Cleaner Production**, [s.l.], v. 16, n. 3, p.330-334, fev. 2008. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jclepro.2006.07.045. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0959652606002824?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 02 jun. 2015.

ALI, M.; SREEKRISHNAN, T. R.. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents:a review. **Advances in Environmental Research**, v. 5, p. 175-1196, mai. 2001.

BARRETTO, Vitor Corrêa de Mattos. **Resíduos de indústria de celulose e papel na fertilidade do solo e no desenvolvimento de eucalipto**. 2008. 73 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Agrárias e Veterinárias, Unesp - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal, 2008.

BIRJANDI, Noushin; YOUNESI, Habibollah; BAHRAMIFAR, Nader. Treatment of waste water effluents from paper-recycling plants by coagulation process and optimizatin of treatment conditions with response surface methodology. **Springer**, Tarbiat, v. 1, n. 1, p.1-7, 1 set. 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/>>. Acesso em: 25 maio 2015.

BOISE CASCADE CORPORATION, BOISE, ID.. Harold L. Newman; William S. Adams, Jr; Brace Boyden. **Pulp mill effluent color removal process**. US nº 4,874,521, 18 out. 1988, 17 out. 1989. Boise Cascade Corporation, 1989. Tipo de publicação Concessão.

BRAILE, Pedro Marcio; CAVALCANTI, José Eduardo W. A.. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. 18. ed. São Paulo: Cetesb, 1979. 764 p.

BRACELPA (Brasil) (Org.). **Associação Brasileira de celulose e Papel**. 2014. Disponível em: <<http://bracelpa.org.br/bra2/index.php>>. Acesso em: 01 maio 2015.

BÜLOW, Clemens; PINGEN, Georg; HAMM, Udo. PPI (PULP & PAPER INTERNATIONAL) MAGAZINE: Complete water system closure. **Risi: PPI Magazine**, Darmstadt, v. 12, n. 1, p.14-17, ago. 2003. Disponível em: <<http://www.risiinfo.com/magazines/August/2003/PPI/11453.html>>. Acesso em: 11 jun. 2015.

CARPENTER, C. H. et al, **Papermaking fibers New York**, State University College of Forest at Syracuse Universid, 1963.

CATALKAYA, Ebru Cokay; KARGI, Fikret. Color, COT and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. **Journal Of Hazardous Materials**, Izmir, v. 139, n. 2, p.244-253, 13 jun. 2006.

CELULOSE NIPO BRASILEIRA - CENIBRA (Minas Gerais). **Meio Ambiente Fabril**. 2015. Disponível em: <<http://www.cenibra.com.br>>. Acesso em: 21 set. 2015.

CHERYAN, M.; **Ultrafiltration Handbook**, Pennsylvania (USA): Technomic Publishing Company Inc. Lancaster PA, 375p, 1986.

CHERNICHARO, C.A.L. **Reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia sanitária e Ambiental, Minas Gerais, 1997.

CHOUDHARY, Ashutosh Kumar; KUMAR, Satish; SHARMA, Chhaya. Removal of chloro-organics and color from pulp and paper mill wastewater by polyaluminium chloride as coagulant. **Desalination And Water Treatment**, [s.l.], v. 53, n. 3, p.697-708, 24 set. 2013. Informa UK Limited. DOI: 10.1080/19443994.2013.848670.

COVINICH, Laura G. et al. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry: A Review. **American Journal Of Environmental Engineering**, [s.l.], v. 4, n. 3, p.56-70, 1 jun. 2014. Scientific and Academic Publishing. DOI: 10.5923/j.ajee.20140403.03.

D'ALMEIDA, M. L. O. (1998) *Celulose e papel – Tecnologia de fabricação de pasta celulósica*. 2. Ed, São Paulo IPT.

DILEK, F. B.; BESE, S.. Treatment of pulping effluents by using alum and clay - Colour removal and sludge characteristics. **Water SA**, Ankara, v. 3, n. 27, p.361-366, 03 jul. 2001.

DOMÉNICH, X.; JARDIM, W.F.; LITTER, M. I. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2001.

ESPLUGAS, Santiago et al. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, [s.l.], v. 36, n. 4, p.1034-1042, fev. 2002. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0043-1354(01)00301-3. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0043135401003013?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 07 nov. 2015.

ESSINGTON, Michael E.. **Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach**. N.c: Crc Press, 2003. 656 p.

FREIRE, R. S., PELEGRINE, R., KUBOTA L. F., DURAN, N. (2000). **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. *Química Nova*, **23**(4): 504 – 511.

GREENLEE, Lauren F. et al. Effect of antiscalants on precipitation of an RO concentrate: Metals precipitated and particle characteristics for several water compositions. **Water Research**, [s.l.], v. 44, n. 8, p.2672-2684, abr. 2010. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.watres.2010.01.034. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0043135410000680?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 2 mai. 2015.

HAMM, Udo; SCHABEL, Samuel. Effluent-free papermaking: industrial experiences and latest developments in the German paper industry. **Water Science & Technology**, Darmstadt, v. 55, n. 6, p.205-211, jul. 2007.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Escola Piloto em Engenharia Química: **Processos de Separação com Membranas**. Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.

HASSEMER, Maria Eliza Nagel. **Oxidação Fotoquímica - UV/H₂O₂ – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 2002. 162 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; FERREIRA, L. F. V. – **A Utilização de Processos Oxidativos Avançados na Descontaminação do Meio Ambiente**. *Química - Boletim SPQ*. Lisboa. N°79 (2000), p.16-20.

IRFAN, Muhammad et al. The removal of COD, TSS and colour of black liquor by coagulation–flocculation process at optimized pH, settling and dosing rate. **Arabian Journal Of Chemistry**, Saud, p.1-12, 13 ago. 2013. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.08.007.

JUDD, S.; JEFFERSON, B. (2003). **Membranes for industrial wastewater recovery and re-use**. New York, NY, USA : Elsevier Science, c2003. p.318.

KAMALI, Mohammadreza; KHODAPARAST, Zahra. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. **Elsevier**, Aveiro, v. 114, n. 0, p.326-342, 18 jun. 2014.

KHANSORTHONG, Sittichok; HUNSOM, Mali. Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by the electrochemical technique. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 151, n. 1-3, p.228-234, ago. 2009. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.cej.2009.02.038. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S1385894709001661?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 24 jun. 2015.

KREETACHAT, T.; DAMRONGSRI, M.; PUNSUWON, V.; VAITHANOMSAT, P.; CHIEMCHAISRI, C; CHOMSURIN, C., 2007. **Effects of ozonation process on lignin-derived compounds in pulp and paper mill effluents.** Journal of Hazardous Materials, n. 142, p. 250- 257.

KAMALI, Mohammadreza; KHODAPARAST, Zahra. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. **Eco-toxicology And Environmental Safety**, [s.l.], v. 114, p.326-342, abr. 2015. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2014.05.005. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0147651314002024?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 1 jun. 2015.

KUMAR, Parveen; KUMAR, Satish; BHARDWAJ, Nishi Kant. PhocoTalytic oxidation of elemental chlorine free bleaching effluent with UV/TiO₂. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2., 2011, Singapore. **Conference**. Saharanpur: Ipcbee, 2011. v. 6, p. 300 - 304.

KUMAR, Pradeep *et al.* Treatment of Paper and Pulp Mill Effluent by Coagulation. **World Academy Of Science, Engineering And Technology: International Scholarly and Scientific Research & Innovation**, India, v. 5, n. 8, p.967-972, 20 ago. 2011.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. - **Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis.** *Química Nova*. V25 N1 (2002), p.78-82.

LEI, Lirong; LI, Youming. Effect of ozonation on recalcitrant chemical oxygen demand, color, and biodegradability of hardwood *Kraft* pulp bleaching effluent. **Bioresources**, China, v. 9, n. 1, p.1236-1245, June 2014.

MEDEIROS, Daniel Reis. **Tratamento de Efluentes do Branqueamento da Polpa Celulósica por Processos Oxidativos Avançados Baseados em Ozônio**. 2008. 223 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2008.

Metcalf & Eddy, Inc. (1991). **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse** - Third Edition, McGraw-Hill, Inc., New York, NY. State of California. (2000). Code of Regulations, Title 22, Division 4, Chapter 3 Water Recycling Criteria, Sections 60301 et Seq., December 2, 2000.

MINAS GERAIS - COPAM. Constituição (1986). Deliberação Normativa nº 10, de 16 de janeiro de 1986. **Deliberação Normativa Copam Nº 10, de 16 de Dezembro de 1986**. Belo Horizonte, MG.

MOMENTI, Thiago José. **Processo aeróbio conjugado com Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento dos efluentes da indústria celulósica**. 2004. 140 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2016.

MORAIS, Anderson de Assis. **Uso de ozônio como pré e pós tratamento de efluentes da indústria de celulose Kraft branqueada**. 2004. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

MOREIRA, José Marcio Quintão. **Uso da radiação gama de fonte de cobalto - 60 combinado com o tratamento físico-químico para a remoção da matéria orgânica recalcitrante de efluente para uma fábrica de celulose**. 2012. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Industrial, Centro - Unileste, Coronel Fabriciano, 2012.

MOURA, J.P. de; URTIGA FILHO, S.L. **Prevenção de corrosão em caldeiras**. 2011. Artigo em Hypertexto. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2011_2/Caldeiras/Index.htm>. Acesso em: 13/11/2015.

NANDY, Tapas; KAUL, S.n.; SHASTRY, Sunita. Upgrading a paper industry effluent treatment plant for capacity expansion with recourse to recycling effluent. **Resources, Conservation And Recycling**, [s.l.], v. 34, n. 3, p.209-228, fev. 2002. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0921-3449(01)00106-9. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0921344901001069?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 20 jun. 2015.

NASSAR, Mamdouh M. Studies on internal and external water treatment at a paper and cardboard factory. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [s.l.], v. 78, n. 5, p.572-576, 2003. Wiley-Blackwell. DOI: 10.1002/jctb.812.

NUNES, José Alves. **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais**. 4. ed. Aracaju: Gráfica Editora J. Andrade, 2004. 298 p.

PACE, Luiz W. B.. Estudo para implantação de OSMOSE REVERSA SPIRAX SARCO – Sólidos Totais Dissolvidos. **Mecatrônica Atual**, Campinas, v. 15, n. 1, p.1-1, abr. 2004. Disponível em: <<http://www.mecatronicaatual.com.br/educacao/1148-automao-em-caldeiras-tratamento-de-gua-parte-1>>. Acesso em: 13 nov. 2015.

PERALTA-ZAMORA, Patrício; FREIRE, Renato Sanches; PELEGRINI, Ronaldo. **Novas Tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. 1999. 511 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

PERALTA-ZAMORA, P.; ESPOSITO, E.; REYES, J. e DURAN, N. **Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose: tratamento biológico e fotocatalítico**. Quím. Nova [online]. 1997, vol.20, n.2, pp. 186-190.

PIZZICHINI, M.; RUSSO, C.; MEO, C. di. Purification of pulp and paper wastewater, with membrane technology, for water reuse in a closed loop. **Desalination**, [s.l.], v. 178, n. 1-3, p.351-359, jul. 2005. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.desal.2004.11.045. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0011916405002626?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 24 jun. 2015.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review. **Science of the Total Environment**. Amsterdam, v. 333, n.1-3, p. 37-58, 2004.

QUARTAROLI, Larissa *et al.* Aplicação de polímeros aniônico e catiônico na flotação por ar dissolvido como forma de pós-tratamento de efluente de indústria de papel e celulose. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n. 101, p.57-67, mar. 2014.

RODRIGUES, Cleuber Lúcio da Silva. **Mecanismos de remoção de compostos no sistema de lodos ativados de uma fábrica de polpa Kraft branqueada de eucalipto**. 2011. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

RABELO, M. D. et al. Application of Photo-Fenton Process for the Treatment of Kraft Pulp Mill Effluent. **Advances In Chemical Engineering And Science**, [s.l.], v. 04, n. 04, p.483-490, 2014. Scientific Research Publishing, Inc., DOI: 10.4236/aces.2014.44050.

RAJ, C. B. C.; QUEEN, H. L. (2005). Advanced oxidation process for wastewater treatment: optimization of UV/H₂O₂ processes through statistical technique. *Chemical Engineering Science*, **60**: 5305 – 5311.

RUAS, Diego Botelho; CHAPARRO, Tatiana Rodríguez; PIRES, Eduardo Cleto. Proceso de oxidación avanzada H₂O₂/UV combinado con digestión anaerobia para remoción de compuestos organoclorados presentes en efluentes de papel y celulosa Kraft. **Revista Facultad de Ingeniería**, São Carlos, v. 63, n. 1, p.43-54, 23 maio 2012.

SAVANT, D. V; ABDUL-RAHMAN, R.L; RANADE, D. R. (2006). **Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry waste water**. *Bioresource technology*, 97: 1092 – 1104.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso**. 1ed, São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 234p. 2001.

SCOTT, Keith. **Handbook of Industrial Membranes**. Oxford: Elsevier Advanced Technology, 1995.

SHARMA, Richa et al. DEGRADATION OF PULP AND PAPER MILL EFFLUENTS. **The Iioab Journal - Institute Of Integrative Omics And Applied Biotechnology (iioab)**, Rajasthan - India, v. 5, n. 3, p.6-12, jun. 2014. REVIEW ARTICLE.

SHUKLA, Sudheer Kumar et al. Combining activated sludge process with membrane separation to obtain recyclable quality water from paper mill effluent. **Clean Technologies And Environmental Policy**, [s.l.], v. 17, n. 3, p.781-788, 26 ago. 2014. Springer Science + Business Media. DOI: 10.1007/s10098-014-0836-2.

SHUKLA SK, Kumar V, Chakradhar B, Kim T (2013b) Recycling of regenerated wastewater in the process using water cascade analysis in pulp and paper mills. In: *Recycling: Technological Systems, Management Practices and Environmental Impact*. **Environmental Research Journal**, India, v. 7, n. 2, p.209-224, jan. 2013.

SILVA, Syllos Santos da. **Integração dos Processos de Flotação e Foto-Fenton para a Redução de Óleos e Graxas de Água Produzida em Campos de Petróleo**. 2013. 119 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, UFRGN, Natal, 2013.

SINGHAL, A., THAKUR, I.S., 2009. **Decolourization and detoxification of pulp and paper mill effluent by *Emericella nidulans* var. *nidulans***. *Biochem. Eng. J.* 171, 619–625.

TEIXEIRA, Claudia Poli de Almeida Barêa; JARDIM, Wilson de Figueiredo. **Processos Oxidativos Avançados**: Conceitos teóricos. 3. ed. Campinas: Unicamp, 2004. 83 p.

THIAM, Abdoulaye et al. Two-step mineralization of Tartrazine solutions: Study of parameters and by-products during the coupling of electrocoagulation with electrochemical advanced oxidation processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 150-151, p.116-125, maio 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.12.011. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S092633731300756X?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 20 jun. 2015.

TIKU, D.K., KUMAR,A., CHATURVEDI,R., DAYAL,S., MANOHARAN,A., KUMAR,R., 2010. **Holistic bioremediation of pulp mill effluents using auto chthonous bacteria**.*Int. biodeterior.Bio-degrad*.64,173–183.

TISA, Farhana; RAMAN, Abdul Aziz Abdul; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan. Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 146, p.260-275, dez. 2014. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.jenvman.2014.07.032. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0301479714003818?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 24 jun. 2015.

TORRADES, Francesc *et al.* Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. **Chemosphere**, [s.l.], v. 53, n. 10, p.1211-1220, dez. 2003. Elsevier BV. DOI: 10.1016/s0045-6535(03)00579-4. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0045653503005794?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 20 jun. 2015.

WANG, Jian-ping et al. Optimization of the coagulation-flocculation process for pulp mill wastewater treatment using a combination of uniform design and response surface methodology. **Water Research**, [s.l.],

v. 45, n. 17, p.5633-5640, nov. 2011. Elsevier BV. DOI: 10.1016/j.watres.2011.08.023. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S004313541100460X?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 24 jun. 2015.

XAVIER, C.R., 2006. **Influencia de la tecnología de tratamiento en la eliminación de fitoesteroides contenidos en efluentes de celulosa Kraft y en la toxicidad de estos compuestos en organismos acuáticos**. Tese de Doutorado, Centro de Ciências Ambientais – EULA – Chile, Universidade de Concepción – Chile.

YASER, Abu Zahrim et al. Current Review on the Coagulation/Flocculation of Lignin Containing Wastewater. **Waste Resources**, Malaysia, v. 4, n. 2, p.2252-5211, 10 ago. 2014.

YASER, Abu Zahrim et al. Current Review on the Coagulation/Flocculation of Lignin Containing Wastewater. **International Journal Of Waste Resources**, Sabah, v. 4, n. 2, p.2252-5211, abr. 2014.

APÊNDICE A

Quadro 2 - Aparelhos utilizados nos procedimentos analíticos

Parâmetro	Aparelho	Marca e Modelo
pH	Peagâmetro	Digimed – DM 22
Condutividade	Condutivíme-	Digimed – DM 3P
Cor	Espectrofotô-	Hatch – DR 2800
Turbidez	Turbidímetro	Hatch – 2100 P
DQO	Reator	Marconi Dry Block – MA 4004
DBO ₅	Incubadora	Hach – B.O.D 411 e B.O.D Track
Cloreto	Bureta	Dosimat digital 876 Plus Metrohm
Sódio	Fotômetro de	Digimed – DM 62
Potássio	Fotômetro de	Digimed – DM 62
TOC	Leitor de TOC	Shimadzu – TOC.L

Fonte: A autora, 2015.

APÊNDICE B

Tabela 14 - Diluições utilizadas para as análises

Parâmetro	Diluição D_{ht}	Diluição EP	Diluição Tratado
DQO	5x	5x	-
DBO ₅	5 x	5x	5x
Cloreto	10x	10x	10x
Ferro	-	-	4x
Sódio	100x	100x	100x
Potássio	4x	4x	10x
COT	10x	10x	-
Cor	2x	-	10x

Fonte: A autora, 2015.

APÊNDICE C

Tabela 15 – Concentrações de peróxido e ferro (II) utilizadas para o POA por reagente *Fenton*

reagente <i>Fenton</i>	
Concentração (mg/L)	
H₂O₂	Fe (II)
5	12
7	16
9	20
10	24
12	28

Fonte: A autora, 2015.