

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AMBIENTAL**

CRISTIANE LISBOA GIROLETTI

**PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UV/H₂O₂ APLICADO
COMO PÓS-TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA
INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE**

Florianópolis
2017

Cristiane Lisboa Giroletti

**PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO UV/H₂O₂ APLICADO
COMO PÓS-TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DA
INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof.^a Dra. Maria Eliza Nagel Hassemer.

Coorientador: Prof. Dr. Jean Carlo S. dos Santos Menezes.

Florianópolis
2017

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

Giroletti, Cristiane Lisboa

Processo Oxidativo avançado UV/H₂O₂ aplicado como pós-tratamento de águas residuárias da indústria de papel e celulose / Cristiane Lisboa Giroletti ; orientador, Maria Eliza Nagel Hassemer; coorientador, Jean Carlo Salomé dos Santos Menezes SC, 2017.

111 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Processos Oxidativos Avançados. 3. Efluente industrial. 4. Papel e celulose. 5. Radiação UV. I. Nagel Hassemer, Maria Eliza . II. Menezes, Jean Carlo Salomé dos Santos. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.



“Processo Oxidativo Avançado UV/H₂O₂ Aplicado como Pós-tratamento de Águas Residuárias da Indústria de Papel e Celulose”

CRISTIANE LISBOA GIROLETTI

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

MESTRA EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de Engenharia Ambiental.

Aprovado por:

Prof.ª Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.ª
(Orientadora)

Prof. Jean Carlo S. dos Santos Menezes, Dr.
(Coorientador)

Prof. Flávio Rubens Lapoli, Dr.

Prof.ª Maria Angeles Lobo Recio, Dr.ª

Prof. Elvis Carissimi, Dr.

Prof.ª Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.ª
(Coordenadora)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
MARÇO/2017

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus! Sem ele, jamais teria conseguido chegar até aqui. Por me guiar e me proteger em todas as horas.

A minha orientadora, Maria Eliza Nagel Hassemer, pela oportunidade de realizar este trabalho sob sua orientação. Serei para sempre grata por aceitar me auxiliar em meio as adversidades iniciais.

Ao meu Coorientador professor Jean Carlos Salomé dos Santos Menezes, pelo apoio e acima de tudo pela sua amizade.

À UNOESC pela disponibilização da estrutura dos laboratórios e aos técnicos do Núcleo Biotecnológico, em especial a Tainara pela amizade e por toda ajuda.

Aos meus pais e ao Neudi, pela paciência, incentivo e por sempre acreditarem em mim.

Às minhas colegas Bruna e Fabíola pelos trabalhos, conselhos e risadas; com vocês tudo ficou mais fácil.

Aos colaboradores da indústria que forneceu o efluente, em especial ao Marcos e ao Norberto pelo pronto atendimento.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental pelos conhecimentos repassados durante este período de pesquisa, os quais contribuíram para o andamento deste trabalho.

Aos professores que compuseram a banca examinadora.

A CAPES, pela bolsa de estudos concedida.

Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino (Leonardo da Vinci).

RESUMO

As indústrias de papel e celulose contribuem de forma relevante para o desenvolvimento econômico e social de um país. Porém as mesmas apresentam as maiores fontes de poluição ambiental, principalmente por que geram grandes volumes de efluentes. Considerando as características dos efluentes, a atual escassez dos recursos hídricos e priorizando a proteção do meio ambiente, cresce a demanda por estudos que apontem novas tecnologias e alternativas eficientes para tratamento de águas residuárias industriais. Neste contexto, este trabalho possui como objetivo avaliar o processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ aplicado como pós-tratamento de águas residuárias da indústria de papel e celulose. O efluente estudado foi coletado em uma indústria de papel e celulose localizada no meio oeste do Estado de Santa Catarina. Os ensaios foram realizados em escala de laboratório e executados em um reator fotoquímico equipado com uma lâmpada de mercúrio de 125 W. A coleta das amostras para monitoramento dos parâmetros de interesse foram realizadas nos intervalos de 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos de irradiação UV. As concentrações de H₂O₂ variaram entre 15 e 200 mg.L⁻¹. Os resultados revelaram a efetividade da oxidação de substâncias orgânicas com remoção de 84 % da DQO e 92% da DBO₅. A remoção da cor foi total para todas as concentrações de H₂O₂ testadas. No monitoramento da turbidez, as concentrações de 30, 45 e 100 mg.L⁻¹ de H₂O₂ removeram em média 46%, enquanto que as aplicações de 150 e 200 mg.L⁻¹ reduziram 80% da turbidez. Na remoção de sólidos totais, foram alcançados índices de redução de até 50%. Para os sólidos suspensos totais o processo UV/H₂O₂ mostrou-se mais efetivo, com índices de remoção entre 80 e 100% ao final do tratamento foto-oxidativo. Em relação aos compostos de lignina e aromáticos, a remoção foi total em todas as concentrações de H₂O₂ aplicadas. A toxicidade do efluente pré e pós-tratamento foto-oxidativo foi investigada com bioensaios utilizando *Lactuca sativa*. A comparação dos resultados obtidos em pH ácido (2,5) e em pH natural do efluente, mostrou a efetividade do tratamento dos efluentes da indústria de papel e celulose pelo processo UV/H₂O₂ em meio ácido.

Palavras chave: Efluente industrial; papel e celulose; radiação UV; processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

The cellulose and paper industries contribute of relevant to social and economic development of a country, but the same introduce the biggest sources of environmental pollution, mainly by create big capacity of wastewater. Whereas the characteristics of effluents, the current scarcity of water resources and prioritizing environmental protection, growing demand for studies that point out new technologies and efficient alternatives for industrial wastewater treatment. In this context this work has as objective to evaluate the oxidative process advanced UV/H₂O₂ applied as post-treatment of wastewater from cellulose and paper industry. The effluent studied was collected at the cellulose and paper industry located in the Midwest of the state. The assay were performed on laboratory scale and executed in a photochemical reactor equipped with a mercury lamp of 125 W. The collection samples for monitoring of the parameters of interest were performed in the intervals of 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 and 120 minutes of irradiation UV. The concentration of H₂O₂ varied in between 15 and 200 mg L⁻¹. The results revealed the effectiveness of the oxidation of organic substances with removal of 84% DQO and 92% DBOs. The removal of the color was absolute for all the concentrations of H₂O₂ tested. In monitoring the turbidity, the concentrations of 30, 45 and 100 mg L⁻¹ of H₂O₂ removed on average 46%, while the applications of 150 and 200 mg L⁻¹ reduced 80% of turbidity. In removing total solids, were achieved index of reduction from the 50%. For total suspended solids process UV/H₂O₂ proved to be more effective, with index of removal between 80 and 100% at end of photo oxidative treatment. In relation to lignin aromatic and compounds, removal was total in all concentrations of H₂O₂ applied. The toxicity of effluent pre and post treatment photo oxidative was researched with bioassays using *Lactuca sativa*. The simile of the results in acidic pH (2,5) and at natural pH of effluent, showed the effectiveness of the treatment of the effluents from cellulose and paper industry by process UV/H₂O₂ in acid medium.

Key words: industrial effluents; cellulose and paper; UV radiation; advanced oxidation process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução da produção de papel e celulose no Brasil, de 2003 a 2015.....	21
Figura 2. Estrutura química da celulose.....	24
Figura 3. Equipamento utilizado na formação de lâminas de papel, baseado no sistema <i>Fourdrinier</i>	28
Figura 4. Estrutura do sistema de formação da folha de papel pelo processo de Formas Redondas.....	29
Figura 5. Pontos de geração de efluentes e suas características.....	30
Figura 6. Esquema geral dos processos empregados no tratamento de águas residuárias da indústria de papel e celulose.....	33
Figura 7. Foto por satélite da área ocupada pela indústria.....	41
Figura 8. Sequência das etapas de tratamento de efluentes da indústria.....	42
Figura 9. Esquema do reator fotoquímico.....	43
Figura 10. Fotografia do reator fotoquímico em operação.....	44
Figura 11. Fotografia do tanque de equalização (a); e local de coleta das amostras para caracterização do efluente bruto (b).....	45
Figura 12. Fotografia do decantador secundário (a); e saída do decantador, ponto de coleta das amostras (b).	45
Figura 13. Síntese da metodologia aplicada nos ensaios de toxicidade..	48
Figura 14. Fluxograma geral do estudo realizado.....	51
Figura 15. Superfície de contorno para variável-resposta de remoção da cor em função do tempo de irradiação e das concentrações de H_2O_2	56
Figura 16. Evolução da turbidez em função do tempo de irradiação e da concentrações de H_2O_2	58
Figura 17. Gráfico <i>box plot</i> , destacando os valores médios de ST obtidos com o monitoramento durante os 120 minutos de irradiação com as diferentes concentrações de H_2O_2	59
Figura 18. Gráfico <i>box plot</i> , destacando os valores médios de SST obtidos com o monitoramento durante os 120 minutos de irradiação com as diferentes concentrações de H_2O_2	60
Figura 19. Redução da concentração de SDT após o tratamento foto-oxidativo.....	61
Figura 20. Redução da concentração da lignina durante aplicação do processo foto-oxidativo.....	62
Figura 21. Redução da absorvância (280 nm) em função do tempo de irradiação e das concentrações de H_2O	63
Figura 22. Redução da DBO_5 para as diferentes concentrações de H_2O_2 aplicadas em função do tempo de irradiação.....	64

LISTA DE FIGURAS (CONTINUAÇÃO)

Figura 23. Eficiência da remoção da DQO obtida a partir das diferentes concentrações de H_2O_2 nos 120 minutos de tratamento.....	66
Figura 24. Gráfico tipo <i>box plot</i> , destacando os valores médios, discrepantes e extremos de DQO obtidos ao final do tratamento da aplicação do processo foto-oxidativo.....	67
Figura 25. Curvas analíticas da DQO com as concentrações de H_2O_2 que não causaram interferências nos resultados da DQO.....	68
Figura 26. Curvas analíticas da DQO com as concentrações de H_2O_2 que apresentaram interferência nos resultados da DQO.....	68
Figura 27. Decréscimo das concentrações de H_2O_2 ao longo dos 120 minutos de irradiação.....	69
Figura 28. Coloração indicativa da presença de H_2O_2 nas amostras do efluente tratado.....	70
Figura 29. Velocidade média da decomposição do H_2O_2 ao longo do tempo de irradiação.....	72
Figura 30. Quantificação iônica de cloretos no efluente durante 120 min de tratamento foto-oxidativo.....	73
Figura 31. Quantificação iônica de espécies de nitrato no efluente durante 120 minutos de tratamento foto-oxidativo.	73
Figura 32. Acréscimo das concentrações de acetato nas amostras tratadas pelo processo foto-oxidativo.....	74
Figura 33. Teste de toxicidade fundamentado na germinação de sementes de <i>Lactuca Sativa</i> , preparo da semente (a) e após 5 dias de incubação (b).....	75
Figura 34. Desenvolvimento do hipocótilo em função do tratamento foto-oxidativo.....	76
Figura 35. Crescimento da raiz das plantas em função do tratamento foto-oxidativo.....	76
Figura 36. <i>Lactuca sativa</i> com comprometimento no desenvolvimento da raiz (a) e <i>Lactuca sativa</i> desenvolvidas de maneira normal (b).....	77
Figura 37. Cromatograma da amostra tratada com 200 mg.L^{-1} de H_2O_2 aos 5 minutos de irradiação, com aparecimento de um pico não identificado entre as bandas de acetato e cloreto.....	78
Figura 38. Cromatograma da amostra do efluente tratado biologicamente, presença picos identificados de acetato, cloreto e nitrato e ausência de picos não identificados.....	78
Figura 39. Remoções da DQO e da cor, com a aplicação de 150 mg.L^{-1} H_2O_2 em pH natural do efluente.....	79

LISTA DE FIGURAS (CONTINUAÇÃO)

Figura 40. Remoções da turbidez com a aplicação de $150 \text{ mg.L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ em pH natural do efluente.....	80
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Descrição do potencial de degradação da indústria do ramo papelero de acordo com a Resolução CONSEMA nº 01/2004.....	23
Tabela 2. Cargas de SST, DBO e volume de efluente gerado nas etapas de produção papel e celulose.....	30
Tabela 3. Potencial de redução em Volts de alguns agentes oxidantes.....	35
Tabela 4. Sistemas típicos dos Processos Oxidativos Avançados (POA).....	36
Tabela 5. Métodos analíticos dos parâmetros analisados.....	46
Tabela 6. Soluções padrões preparadas com diferentes concentrações de DQO.....	50
Tabela 7. Caracterização dos efluentes de papel e celulose.....	53
Tabela 8. Equações das retas de regressão linear das curvas de DQO..	69
Tabela 9. Melhores resultados do parâmetros monitorados do tempo de irradiação UV e concentração de H ₂ O ₂	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas
IBGE = Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ABRAF = Associação brasileira de produtores de florestas plantadas
BRACELPA = Associação Brasileira de Celulose e Papel
AOX = Compostos organo-halogenados
COT = Carbono orgânico total
DBO₅ = Demanda bioquímica de oxigênio
DQO = Demanda química de oxigênio
H₂O₂ = Peróxido de hidrogênio
Kg = Quilograma
LaRA = Laboratório de Reuso de Águas
LEMA = Laboratório Experimental de Monitoramento Ambiental
m³ = Metro cúbico
MCRC = Média de comprimento da raiz do controle positivo
MCHC = Média do comprimento do hipocótilo do controle positivo
MCRA = Média de comprimento da raiz da amostra
MCHA = Média do comprimento do hipocótilo na amostra
NaOH = Hidróxido de sódio
Na₂S = Sulfeto de sódio
NTU = Unidade nefelométrica de turbidez
O₂ = Oxigênio
•OH = Radical hidroxila
pH = Potencial hidrogeniônico
POA = Processos oxidativos avançados
SDT= Sólidos dissolvidos totais
SST = Sólidos suspensos totais
ST = Sólidos totais
UFSC = Universidade Federal de Santa Catarina
USEPA = United States Environmental Protection Agency
US= Ultra Son
UV = Ultravioleta
UV-Vis = Ultravioleta e Visível
V = Volts
Vis = Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVOS	19
1.1.1 Objetivo Geral	19
1.1.2 Objetivos Específicos	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 INDÚSTRIAS DE PAPEL E CELULOSE.....	21
2.1.1 Produção de Celulose e Papel	23
2.1.1.1 Preparação da madeira.....	25
2.1.1.2 Polpatação	26
2.2 EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE	29
2.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE	32
2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	34
2.4.1 Características dos POA.....	34
2.4.2 Processo UV/H ₂ O ₂	37
2.4.3 Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	38
2.4.4 Radiação Ultravioleta (UV).....	39
3 METODOLOGIA	41
3.1 EFLUENTE.....	41
3.2 ENSAIOS OXIDATIVOS	43
3.2.1 UV/H ₂ O ₂	43
3.2.2 Monitoramento Analítico	45
3.3 TOXICIDADE	47
3.4 DETERMINAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL	49
3.5 INTERFERÊNCIAS DO H ₂ O ₂ RESIDUAL NA DQO	49

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES	53
4.2 ENSAIOS OXIDATIVOS	55
4.2.1 Cor e Turbidez	56
4.2.2 Sólidos Totais, Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Dissolvidos Totais	59
4.2.3 Lignina e Compostos Aromáticos	61
4.2.4 Matéria Orgânica (DBO ₅ , DQO).....	64
4.3 CORREÇÕES DA INTERFERÊNCIA DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA DQO	67
4.4 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL	69
4.5 ESPÉCIES IÔNICAS	72
4.6 TOXICIDADE.....	74
4.7 TESTES COM EFLUENTE SEM CORREÇÃO DO PH	79
4.8 SÍNTESE DOS MELHORES RESULTADOS APÓS A APLICAÇÃO DO PROCESSO UV/H ₂ O ₂	81
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	83
REFERÊNCIAS.....	87
APÊNDICES	103

1 INTRODUÇÃO

As indústrias de maneira geral desempenham um papel essencial no desenvolvimento econômico e social de um país. O avanço da economia não é imaginável sem a dominância do sistema industrial que dinamiza demais setores. O segmento da produção industrial de papel e celulose é um bom exemplo dessa importância. Além de atender o mercado interno, ao longo dos anos este setor intensificou suas atividades estendendo-se ao comércio exterior contribuindo para o crescimento do país fornecendo produto indispensável para mais de sete bilhões de pessoas no mundo todo. O setor impacta positivamente a esfera econômica, bem como a social, segundo a Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA, 2013) a cada vaga de emprego gerado no setor de papel e celulose, são criadas cinco novas vagas indiretas em atividades vinculadas à produção.

Do ponto de vista econômico, a relevância das indústrias é incontestável, entretanto muitas vezes as mesmas são fontes responsáveis por poluição e contaminação ambiental, principalmente quando não possuem sistemas adequados e eficientes no gerenciamento de seus resíduos.

Nas últimas décadas, registra-se com maior frequência a ocorrência de fenômenos de contaminação ambiental, dentre estes fenômenos os relacionados à poluição hídrica são mais impactantes por atingirem diretamente a existência da vida na terra, podendo causar desde desequilíbrios de ecossistemas até mesmo a extinção de espécies.

Como qualquer segmento que emprega recursos naturais, as indústrias de papel e celulose também apresentam problemas de ordem ambiental. Este ramo de atividade está na lista das indústrias que mais contribuem com a poluição ambiental. Seus processos produtivos demandam grandes quantidades de água, que são devolvidas ao meio ambiente em forma de efluentes.

De acordo com Kamali e Khodaparast (2015), os despejos provenientes das indústrias de papel e celulose são carregados de grandes quantidades de poluentes químicos e compostos resistentes ao tratamento convencional. Quando não recebem tratamento adequado podem comprometer a qualidade do corpo receptor causando aumento da temperatura, eutrofização e efeitos tóxicos sobre os organismos presentes no meio.

Considerando as características das indústrias de papel e celulose no que tange o consumo de água, a geração de efluentes líquidos e a atual crise nos recursos hídricos, evidencia-se a necessidade do tratamento

eficiente para suas águas residuárias, tanto para fins de reuso, quanto para o simples lançamento em corpos receptores. Surgem também necessidades de estudos que apresentem novas tecnologias e alternativas para tratamento destes efluentes.

Geralmente, as indústrias de papel e celulose utilizam sistemas convencionais em suas estações de tratamento de efluentes, como os processos biológicos e físico-químicos, todavia estes processos possuem suas limitações e quase sempre necessitam de outras técnicas aplicadas como pós-tratamento, e justamente são essas limitações que alavancam o desenvolvimento de novos estudos na busca de métodos mais eficientes (COVINICH et al., 2014).

Os processos oxidativos avançados surgem como fonte promissora para tratamento de efluentes industriais. O principal motivo é que são processos destrutivos e não seletivos que degradam inúmeros compostos, não simplesmente transferindo-os de fase. Além disso, podem ser usados para degradar compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou ainda adsorvidos numa matriz sólida (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; ARAÚJO et al., 2016).

Estudos demonstram que os processos oxidativos avançados apresentam boa capacidade na transformação de compostos refratários, diminuindo a toxicidade e melhorando a biodegradabilidade de compostos a base de cloro nos efluentes da indústria de papel e celulose (ESKELINEN et al., 2009). Para Kim e Tanaka (2009), os processos combinados como UV/H₂O₂ apresentam-se como métodos efetivos na redução de compostos recalcitrantes em águas residuárias.

Aplicados ao tratamento de efluentes de indústria de papel e celulose, os processos oxidativos avançados podem representar uma excelente opção, promovendo o aumento da biodegradabilidade das águas residuárias e removendo compostos persistentes.

Este trabalho faz parte de uma sequência de estudos com processos oxidativos avançados do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), realizados por Nagel-Hassemer (2006), Moreira (2011), Brancher (2012), Coral (2012), Souza (2013), Justino (2016) e outros em andamento.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar o processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ como pós-tratamento de águas residuárias geradas na indústria de papel e celulose.

1.1.2 Objetivos Específicos

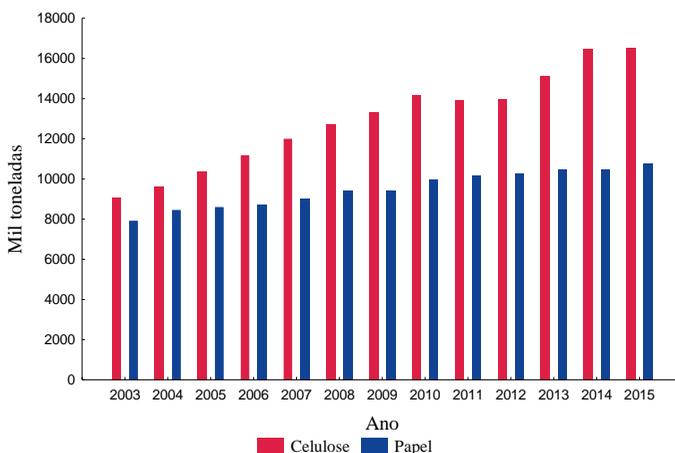
- Determinar a concentração de H₂O₂ e o tempo de radiação UV que levam ao efluente tratado de melhor qualidade;
- Investigar os valores de DQO, DBO₅, cor, turbidez, compostos aromáticos, lignina, sólidos totais e sólidos suspensos totais durante o tratamento foto-oxidativo;
- Avaliar a cinética de decomposição do H₂O₂;
- Investigar a toxicidade do efluente bruto e tratado, através de ensaios com *Lactuca sativa*;
- Verificar a qualidade do efluente tratado pelo processo foto-oxidativo frente a legislação vigente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INDÚSTRIAS DE PAPEL E CELULOSE

As indústrias de papel e celulose apresentam um elevado grau de relevância no âmbito econômico e social de um país. A nível mundial os Estados Unidos lideram o *ranking* entre os maiores produtores de celulose e papel com uma média anual de 124 milhões de toneladas. Em seguida a China, a Alemanha, o Canadá e Brasil compõem o grupo dos cinco maiores produtores mundiais. Desde 2003 a produção nacional continua em ascensão (Figura 1), e segundo dados da Associação Brasileira de Papel e Celulose (BRACELPA, 2016), no ano de 2015 nosso país produziu cerca de 10,7 milhões de toneladas de papel e 16,5 milhões de toneladas de celulose.

Figura 1. Evolução da produção de papel e celulose no Brasil, de 2003 a 2015.



Fonte: Adaptado de BRACELPA (2016).

O setor brasileiro da produção de papel e celulose se destaca também no cenário internacional pela quantidade e qualidade de polpa da celulose exportada. Sendo que o país lidera o *ranking* de maior exportador mundial de celulose branqueada. Estados Unidos e Europa são os principais destinos da produção. No quesito demanda, o destaque é da Ásia, que no ano de 2009 foi destino de 17,6% das exportações de

celulose brasileira, atingindo em 2014 cerca de 33% (BRACELPA, 2016).

De acordo com o Sindicato das Indústrias de Papel e Celulose de Santa Catarina (SINPESC, 2016) grande parte das empresas brasileiras do ramo papelero está localizada no Sul e Sudeste do país. São Paulo é sede de 38% destas indústrias, Paraná 11%, Rio Grande do Sul 10%, Santa Catarina 9,2% e Minas Gerais sedia 8,6%.

O Estado de Santa Catarina conta atualmente com 238 empresas no segmento de papel e celulose que contribuem de forma significativa na produção nacional. De acordo com BRACELPA, em 2012 o Estado foi responsável por 18% da produção de papel e 54,9% de fibra longa. Este setor também contribuiu no desenvolvimento social empregando atualmente cerca de 128 mil trabalhadores diretos e 640 mil indiretos.

Os avanços tecnológicos permitiram que as indústrias de papel e celulose expandissem suas produções. Equipamentos modernos ampliaram consideravelmente a velocidade dos processos fabris, intensificando desta forma a atuação do setor. A variedade de produtos cresceu muitos nos últimos anos, atualmente são produzidos mais de 500 diferentes tipos de papéis no mercado brasileiro.

A tendência é que o consumo do papel se expanda ao longo dos anos, principalmente porque possui relação direta com o crescimento demográfico responsável pelo acréscimo da demanda por bens e serviços. No Brasil, o consumo de papel está estimado em 50 kg/habitante ano, na China 60 kg/hab.ano, no Chile 64 kg/hab.ano, na França 190 kg/hab.ano e liderando o *ranking* os Estados Unidos consomem 290 kg/hab.ano (SINPESC, 2016).

Embora a relevância das indústrias de papel e celulose seja incontestável, principalmente nas esferas econômica e social, este ramo de atividade está entre as maiores fontes de poluição ambiental. Adjunto às indústrias química e metalúrgica, as indústrias de papel e celulose constituem um grupo classificado como as três maiores fontes produtoras de águas residuárias (SAVANT et al., 2006; INCE et al., 2011). Esta classificação caracteriza os ramos de atividades como potencialmente causadoras de degradação ambiental, sendo que para as indústrias de papel e celulose o principal agravante é a geração de efluentes oriundos do grande volume de água consumido no processo produtivo. Geralmente a disposição dos efluentes líquidos ocorre em corpos hídricos e quando não recebem tratamento adequado tendem a comprometer a qualidade das águas do corpo receptor (KAMALI e KHODAPARAST, 2015).

No Estado de Santa Catarina, a Resolução CONSEMA nº 01/2004 define as atividades potencialmente poluidoras, por meio de uma

lista, na qual determina o potencial poluidor da atividade a ser licenciada em pequeno (P), médio (M) ou grande (G) e ainda, se a atividade está sujeita à Autorização Ambiental (AuA), definindo critérios para o exercício da competência do Licenciamento Ambiental Municipal. A referida Resolução classifica as indústrias de papel e celulose de acordo com sua produção. A Tabela 1 apresenta a descrição do potencial de degradação da indústria do ramo papeleiro em relação ao ar, a água, e ao solo.

Tabela 1. Descrição do potencial de degradação da indústria do ramo papeleiro de acordo com a Resolução CONSEMA nº 01/2004.

Item	Atividades	Potencial poluidor		
		Ar	Água	Solo
17.11.00	Fabricação de celulose	G	G	G
17.11.00	Fabricação de pasta mecânica	P	G	P
17.21.00	Fabricação de papel	M	P	M
17.22.00	Fabricação de papelão e cartolina	M	M	M
17.30.00	Fabricação de artefatos de papel	M	M	P

Fonte: CONSEMA, 2004. G= grande M= médio P= pequeno.

O potencial de poluição das indústrias de papel e celulose está intimamente ligado à geração de efluentes líquidos, principalmente pelo grande volume de água consumido neste ramo de atividade. A complexa cadeia produtiva do papel e da celulose continua dependendo da água, um elemento fundamental e insubstituível nesta atividade.

2.1.1 Produção de Celulose e Papel

A primeira fábrica de papel surgiu na Espanha por volta de 1.100 d.C. Pedacos de árvores, bambu, roupas e redes de pesca eram utilizados como matéria prima na produção do papel (SANTOS, 2001). No Brasil, a produção em escala industrial foi estabelecida no final do século XIX, e a madeira passou a ser a principal matéria prima para a produção de papel, principalmente das variedades de eucalipto e pinus. Ambas as espécies são bem adaptadas as condições climáticas do Brasil, isto favorece o bom desempenho da produtividade da cultura. Conforme a Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas (ABRAF, 2013), a produção nacional de pinus chega a 40,1 m³/ha.ano e a de eucalipto 40,7m³/ha.ano com potencial de produtividade de até 70 m³/ha.ano.

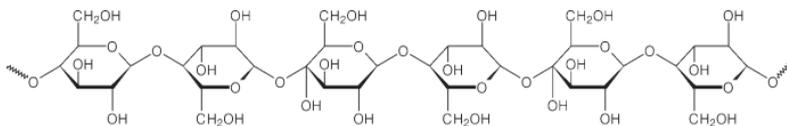
Atualmente o país possui uma área de aproximadamente 700 mil hectares de florestas plantadas direcionadas à produção de papel e celulose. Estes números garantem às indústrias brasileiras autossuficiência em matéria prima. As florestas são bases insubstituíveis para o setor papelheiro, conforme mencionam Pepe e Saraiva (2004), 98% do papel produzido tem como matéria prima as fibras de madeira.

A madeira é um material heterogêneo que possui uma série de composições químicas e físicas as quais são responsáveis pela sua complexidade estrutural. Os principais elementos constituintes da madeira são: o carbono, o hidrogênio, o oxigênio. Também em menor proporção estão presentes o cálcio, o potássio e o magnésio. Estes elementos estão presentes em todas as espécies de madeira com a mesma proporção. A madeira também é composta por elementos macromoleculares como a celulose, a lignina e a hemicelulose (KLOCK et al., 2005). De maneira geral, a madeira apresenta em sua constituição 65 a 75 % de polissacarídeos, ou seja, celulose, lignina e hemicelulose.

A celulose é um componente majoritário da madeira, sendo caracterizada como um polímero linear de alto peso molecular, constituído exclusivamente de b-D-glucose. Devido a suas propriedades químicas e físicas, bem como à sua estrutura supra molecular, a celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais (BOM, 2011).

A estrutura química da celulose é formada pela ligação de milhares de monômeros de glicose, os quais são produzidos durante a fotossíntese da planta (Figura 2).

Figura 2. Estrutura química da celulose.



Fonte: Fengel e Wegner (1989).

Outro elemento constituinte da madeira é a lignina, uma substância macromolecular formada por um sistema aromático composto por conjuntos de fenilpropano. Geralmente, há presença de três tipos de álcoois em sua estrutura, coniferil, cumaril e sinapril. A presença deste material orgânico na madeira confere a ela resistência devido a aderência em suas células (SANTOS, 2001). Do ponto de vista morfológico a lignina é uma substância amorfa localizada na lamela média composta e

na parede secundária das plantas. Durante o desenvolvimento das espécies, ocorre a incorporação da lignina, que será responsável pelo fortalecimento e enrijecimento as paredes celulares das plantas (BOM, 2011).

A hemicelulose, outro constituinte da madeira, é classificada com um grupo de polissacarídeos que possui baixa massa molecular e cadeia ramificada, exercendo o papel de agente de ligação entre a celulose e a lignina nas paredes das plantas. Também promove a flexibilidade das plantas devido a facilidade em absorver água.

A celulose, matéria-prima básica da indústria papelreira, é obtida a partir de cavacos e pedaços de madeira expostos a processos mecânicos e químicos. O objetivo destes processos é separar as fibras de celulose da lignina. Segundo Menegazzo (2012), as fibras denominadas curtas possuem tamanho entre 0,8 a 1,2 mm e são provenientes de madeira dura (*hardwood*) como o eucalipto, sendo geralmente mais adequada à fabricação de papéis sanitários e papéis especiais (revestidos ou não revestidos), já as fibras longas são mais resistentes, e são provenientes de madeira macia (*softwood*) como o pinus e possuem tamanho entre 3 a 5 mm.

Desde 1800 o processo de obtenção de papel é basicamente o mesmo, o que mudou ao longo do tempo foram as tecnologias empregadas. A obtenção de papel e celulose envolve vários processos de produção na indústria, desde o recebimento e preparo da madeira até os processos de polpatação, lavagem e depuração.

De acordo com Castro (2009), no Brasil cerca de 81% da madeira é preparada pelo processo *Kraft*, 12% pelo processo soda e o restante por outros meios. O processo soda, possui como base principal uma solução alcalina de hidróxido de sódio (NaOH), responsável pela remoção da lignina da madeira. Já o processo *Kraft*, predominante no mercado é a modificação do processo soda para a dissolução da lignina da madeira e a dissolução das fibras, este método combina dois reagentes químicos, o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na₂S).

Independente do processo adotado na indústria, as fases de preparação da polpa e celulose ocorrem de acordo com as etapas descritas a seguir.

2.1.1.1 Preparação da madeira

A preparação da madeira envolve basicamente quatro principais etapas: descascamento, picagem, classificação e estocagem.

Após o cultivo e colheita das florestas plantadas, a madeira geralmente em forma de toras é direcionada para a indústria. As toras são enviadas para descascadores mecânicos que removem toda a casca. Este processo é realizado para que se obtenham melhorias das propriedades da polpa de celulose. Segundo Mieli (2007), a presença das cascas da madeira prejudica a qualidade da polpa celulósica a ser produzida, além de consumir maior quantidade de reagentes na etapa da polpação.

Depois de descascada, a madeira é transportada por esteiras até o picador, no trajeto recebe aplicações de jatos de água responsáveis pela remoção de rejeitos, como areia e terra (RODRIGUEZ, 2011). Em pedaços menores ou cavacos como conhecido, a madeira é encaminhada para estocagem onde aguarda o cozimento.

2.1.1.2 Polpação

Na etapa da polpação, os cavacos são submetidos ao cozimento em digestores, com adição de água e produtos químicos. O processo ocorre sob altas temperaturas (~ 150 °C). O objetivo desta etapa é separar as fibras de celulose da lignina (NETO, 2002). Em relação aos produtos químicos empregados neste processo, Perissotto (2005) destaca que a presença de Na_2S favorece a polpação, conferindo maior resistência à polpa e maior rapidez na deslignificação. Em comentário a esta questão, Sékula (2011) enfatiza que a presença do Na_2S aumenta a qualidade da polpa e conseqüentemente a do papel. O produto final resultante é uma pasta marrom que na próxima etapa do processo, passará por uma série de reações químicas responsáveis por depurar, lavar e branquear a pasta conforme desejado.

Vale ressaltar que durante o processo de polpação, ocorre a formação do licor negro, um subproduto formado pela mistura de compostos químicos inorgânicos, lignina e matéria orgânica. De acordo com Rangan (1987), do volume total de efluentes gerados na indústria papeleira, o licor negro representa entre 10 a 15%, entretanto contribui com 95% da carga total de poluentes.

2.1.1.3 Lavagem e depuração

Após o processo de polpação, as fibras celulósicas formam uma pasta marrom, contendo resíduos de lignina e licor negro. Castro

(2009) relata a importância da lavagem da polpa com água quente, este processo é responsável por retirar todos os resíduos da pasta de celulose. Concluída a lavagem, a polpa é direcionada para etapa do branqueamento. Indústrias que não trabalham com a polpa branqueada, encaminham a pasta diretamente para as máquinas de produção do papel.

2.1.1.4 Branqueamento

Na etapa de branqueamento, a polpa recebe uma série de tratamentos físicos e químicos responsáveis pela remoção da lignina residual e outros grupos cromóforos que permaneceram na polpa após o cozimento conferindo coloração escura (SÉKULA, 2011). Os tratamentos aplicados nesta etapa incluem a aplicação de cloro, dióxido de cloro, ozônio e peróxido de hidrogênio (SPRINGER et al., 2000; EUROPEAN COMMISSION, 2001).

Muitos agentes de branqueamento aplicados nesta etapa contribuem com a recalcitrância do efluente líquido gerado na indústria, por produzirem compostos organoclorados. Segundo Amaral (2008), o ozônio e o peróxido de hidrogênio são agentes de branqueamento considerados menos prejudiciais ao meio ambiente, por não apresentarem cloro em sua composição.

De acordo com a BRACELPA (2015), após estas etapas, a celulose segue basicamente, por dois caminhos distintos:

- 1) Bombeamento para uma máquina de papel.
- 2) Secagem e estocagem da pasta.

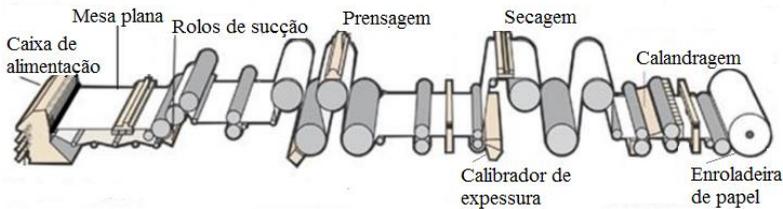
2.1.1.5 Fabricação do papel

A fabricação do papel é realizada em equipamentos semelhantes a liquidificadores gigantes chamados de *hidrapulper*, onde a pasta de celulose é misturada com água formando uma espécie de massa. De acordo com o tipo de papel que será produzido e de suas características, a massa receberá adição de colas e outros aditivos. Como por exemplo, os papéis para embalagens requerem resistência e rigidez, os destinados à escrita precisam ser absorventes e ásperos, na medida certa para o uso de caneta e lápis (BRACELPA, 2015).

A formação da folha de papel pode ser realizada por dois sistemas: “Formação de Mesa Plana” e “Forma ou Máquina com Forma Redonda”.

O primeiro, também é conhecido como sistema *Fourdrinier*, o processo ocorre em uma espécie de máquina contendo uma tela metálica plana esticada e apoiada sobre roletes; enquanto desliza sob velocidade constante a tela recebe a mistura da pasta de celulose e água (SÉKULA, 2011). O entrelaçamento das fibras forma uma manta que é compactada por sistemas de vácuo da máquina de papel. A Figura 3 ilustra os equipamentos que constituem os sistemas de formação de lâmina de papel pelo sistema de Mesa Plana.

Figura 3. Equipamento utilizado na formação de lâminas de papel, baseado no sistema *Fourdrinier*.

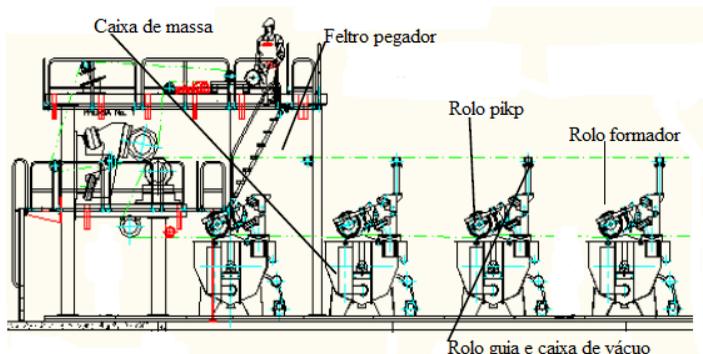


Fonte: Chu et al., (2011).

Após a formação da lâmina, o material passa por outra etapa denominada etapa seca, na qual ocorre a prensagem para retirada da água, secagem da folha e enrolamento do papel em bobinas.

O segundo sistema utilizado na produção do papel, é o de Forma ou Máquina com Forma Redonda, conforme esquema mostrado na Figura 4. Este sistema é constituído de tanques com cilindros cobertos com tela perfurada e submersos em uma solução fibrosa dentro de tanques. Sékula (2011) relata que o cilindro gira em alta rotação e direciona a mistura até o feltro pegador, onde as fibras ficam aderidas formando uma folha que é mantida no feltro por um sistema de vácuo. O autor destaca que devido o cilindro do sistema estar submerso em aproximadamente dois terços de profundidade do tanque, a água que segue com as fibras retorna no processo de passagem pela tela do rolo, este detalhe faz com que o sistema não sofra saturação. As folhas de papel aderidas ao feltro pegador são direcionadas para a etapa seca.

Figura 4. Estrutura do sistema de formação da folha de papel pelo processo de Formas Redondas.



Fonte: Sékula (2011).

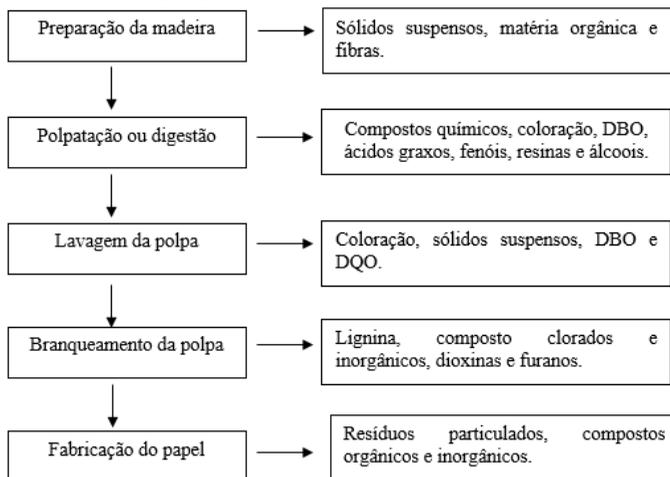
Independente do processo aplicado para a formação da folha, todo o papel passa pela etapa seca. Na prensagem a folha de papel ou lâmina passa entre uma série de grandes rolos de aço que exercem uma compressão na folha a fim de remover maior volume de água. Posteriormente as folhas são encaminhadas para a secagem, nesta seção as folhas ou lâminas entram em contato com cilindros aquecidos que provocam a evaporação da água. Concluídas as etapas descritas o papel chega à última etapa de acabamento ou calandragem, na qual é realizada a correção de qualquer anomalia estrutural, e por fim é armazenado em bobinas.

2.2 EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

A água é uma substância fundamental para a fabricação de papel e devido ao alto consumo deste constituinte ocorre a geração de grandes volumes de efluentes líquidos. De acordo com Pokhrel e Viraraghavan (2004) as águas residuárias oriundas do processo produtivo de papel e celulose apresentam altas concentrações de DQO, DBO, sólidos suspensos, lignina, toxicidade, cor, compostos clorados, ácidos graxos e resinas ácidas. Alguns desses componentes, como a lignina e as resinas ácidas, tem origem natural na madeira, outros são formados nas etapas de fabricação do papel, como é o caso dos fenóis, dioxinas, furanos e ligninas cloradas (ALI e SREEKRISHNAN, 2001). Na Figura 5 são

apontados os principais pontos de geração de efluentes líquidos e suas principais características.

Figura 5. Pontos de geração de efluentes líquidos e suas características.



Fonte: Pokhrel e Viraraghavan (2004).

Grande parte da carga poluente incorporada no efluente é gerada no processamento da polpa celulósica, ou seja, na etapa da polpação e branqueamento. Compostos organoclorados (AOX), fenólicos e dioxinas são os agentes responsáveis pela toxicidade e redução da biodegradabilidade das águas residuárias (SAVANT et al., 2006; BAJPAI, 2013). A Tabela 2 mostra as cargas de SST e DBO geradas durante a produção da pasta celulósica e do papel, estes dois parâmetros são estabelecidos por normas ambientais para controle de contaminação ambiental; o volume de efluente gerado em cada etapa também está exposto na mesma tabela.

Tabela 2. Cargas de SST, DBO e volume de efluente gerado nas etapas de produção papel e celulose.

Etapa	SST (kg/ton)	DBO (kg/ton)	Volume (m³/ton)
Preparo da madeira	3,7	1,0	6,8
Polpatação	6,0	11,5	20,4
Branqueamento	6,0	15,5	47,6
Fabricação do papel	30,8	10,8	51,0

Fonte: Adaptado de SPRINGER et al., (2000).

Outro agravante proveniente da fabricação do papel e da celulose, citado por Peralta-Zamora et al., (1996) é a formação do licor negro, efluente de alta carga orgânica composto da mistura de ácidos carboxílicos alifáticos e ligninas. A fração inorgânica do licor negro é formada por resíduos químicos de reagentes não convertidos na etapa da polpatação. Esta espécie de efluente é considerada problemática na indústria, em função de sua composição química pode interferir de forma negativa no controle das estações de tratamento dotadas de processos biológicos (CARREIRO, 2009).

Buscando a viabilidade econômica, muitas indústrias de papel e celulose, adotam em seus processos a etapa de recuperação do licor negro. As alternativas para recuperação do licor representam economia principalmente no consumo de produtos químicos, além disso reduzem significativamente a carga poluente dos efluentes (INCE et al., 2011).

Segundo Castro (2009), a etapa de recuperação do licor negro consiste basicamente na queima do material num complexo conjunto de instalações denominada Caldeira de Recuperação. Sob altas temperaturas ocorre a queima da matéria orgânica e a fundição dos reagentes químicos que são recolhidos e enviados para tanques de derretimento denominados *smelt*. O material final consiste num líquido de coloração esverdeada rico em carbonato de sódio e sulfeto de sódio. Para que seja empregado no processo de produção novamente, o licor verde é bombeado para caustificadores que transformam este líquido em um produto alcalino forte (hidróxido de sódio).

A recuperação do licor negro representa uma alternativa relevante principalmente em relação ao tratamento biológico das indústrias, pois o excesso de produtos químicos podem oferecer riscos aos microrganismos que são os principais agentes de tratamento do efluente em sistemas de lodos ativados.

Quando lançado sem tratamento prévio o efluente da indústria papelreira pode causar muitos problemas de ordem ambiental, como por exemplo, alteração da coloração da água do corpo receptor, impedindo a penetração da luz e dificultando a ação de organismos fotossintetizantes e a redução do oxigênio dissolvido que espessa a qualidade do ambiente aquático. Certos poluentes podem também conferir toxicidade ao meio receptor, causando efeitos negativos como a mutagenicidade da fauna aquática; um bom exemplo destes poluentes são os compostos orgânicos clorados de baixa massa molecular que possuem capacidade de transfixar na membrana celular e se bioacumularem no organismo (BAJPAI, 2013; DEGHANI et al., 2016).

2.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

O tratamento de efluentes industriais é um assunto de extremo interesse devido à magnitude de seus impactos quando ocorre o gerenciamento inadequado dos mesmos. Nota-se uma crescente tendência das indústrias em buscar alternativas e soluções eficazes em relação aos seus poluentes. Muitas vezes processos convencionais aplicados no tratamento de efluentes são seletivos e a remoção completa de contaminantes torna-se um desafio tecnológico, por esse motivo é necessário cada vez mais estudos que apontem a métodos eficazes (TEIXEIRA e JARDIN, 2004; ARAÚJO et al., 2016).

As indústrias de papel e celulose em sua maioria adotam sistemas convencionais de tratamento de efluentes, que contemplam etapas preliminares, primárias, secundárias e caso o efluente não atinja os padrões de lançamento, o tratamento terciário é uma opção a ser acrescentada (THOMPSON et al., 2001; INCE et al., 2011).

O tratamento primário tem por objetivo a remoção de sólidos suspensos, tais como partículas, fibras de casca da madeira, e materiais orgânicos. O tratamento secundário, normalmente constituído de lagoas aeróbias e lodos ativados, objetiva remoção de DQO, DBO₅, sólidos suspensos e AOX. Por fim o tratamento terciário que nem sempre é aplicado, é destinado à remoção de cor residual, turbidez, metais pesados, nitrogênio, fósforo, compostos orgânicos refratários e desinfecção do efluente. As principais técnicas nesta etapa são: coagulação/floculação/precipitação, biofiltração, membranas, ozonização, etc. (ARAÚJO, 2013).

Ainda em relação às etapas de tratamento, nos países em desenvolvimento, como é o caso do Brasil, grande parte das estações de tratamento de efluentes contemplam apenas o nível secundário, desta maneira o efluente lançado pode ainda estar carregado de compostos poluentes que possibilitam a ocorrência de degradação dos corpos receptores.

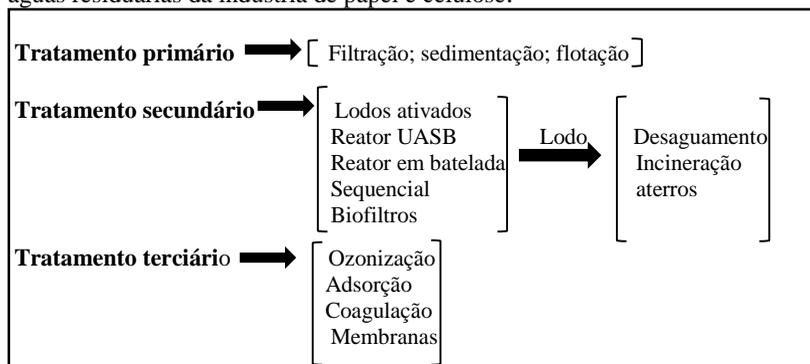
Grande parte das indústrias de papel e celulose utilizam os processos biológicos para tratamento de suas águas residuárias. Esta referência se justifica pelo fato destes processos apresentarem custos relativamente baixos e facilidade de operação (HERMOSILLA et al., 2015). Tais processos geralmente são constituídos de lodos ativados e lagoas aeradas e são eficientes na remoção da matéria orgânica biodegradável, entretanto apresentam inconveniente de serem bastante suscetíveis à compostição do efluente (cargas de choque), necessitam de

controle rígido de nutrientes, temperatura, pH e de microrganismos, além disso produzem grande volume de lodo (KUNZ et al., 2002). Outro aspecto relevante a ser considerado é a baixa efetividade na remoção de alguns parâmetros como a remoção da cor, DQO e compostos refratários.

Em relação aos processos biológicos, vale ressaltar que vários estudos comprovam que alguns de seus inconvenientes podem ser reduzidos com a combinação e uso de processos avançados. Ashrafi et al., (2015) enfatizam que, sistemas integrados passaram a receber maior atenção por aumentarem consideravelmente a qualidade final do efluente.

Os tratamentos baseados em processos químicos constituem outra opção de tratamento de efluentes industriais, com grande aplicabilidade em sistemas ambientais, como por exemplo, desinfecção e purificação de água e tratamento de efluentes industriais. São propostos por serem capazes de promover a degradação ou até mesmo a mineralização da matéria poluente refratária, podendo haver a combinação entre diferentes técnicas e associação aos processos biológicos. Para Kamali e Khodaparast (2015), a aplicação de métodos de sedimentação e flotação, coagulação e precipitação, filtração, osmose reversa, adsorção, ozonização e outros processos avançados de oxidação para águas residuárias das indústrias de papel e celulose tem sido relatada com êxito nas duas últimas décadas, principalmente pelo alto potencial que tais métodos apresentam na remoção de uma variedade de materiais flutuantes e compostos tóxicos das águas residuais. A Figura 6 apresenta os principais processos de tratamento de efluentes empregados nas indústrias de papel e celulose.

Figura 6. Esquema geral dos principais processos empregados no tratamento de águas residuárias da indústria de papel e celulose.



Fonte: Adaptado de Doble e Kumar (2005).

Apesar de existirem várias alternativas para o tratamento de efluentes de indústrias de papel e celulose, a remoção de alguns compostos é um problema que persiste. Atualmente existem tecnologias apropriadas para a remoção de compostos recalcitrantes, entretanto os custos ainda são bastante elevados.

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Historicamente o emprego de agentes oxidantes para tratamento e desinfecção de água teve início no século XIX, por volta de 1886, e em 1973 durante o Simpósio Internacional de Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes foi apresentado um trabalho que empregou o ozônio combinado à radiação ultra violeta para oxidar complexo de cianeto. A partir daí a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada” começou a ser utilizada. Outros trabalhos também contribuíram para que os processos oxidativos avançados (POA) fossem conhecidos: estudos dos pesquisadores Akira Fujishima e Kenichi Honda publicado em 1972, descrevendo a oxidação da água em suspensão de TiO_2 gerando hidrogênio; e o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto em gasosa publicado em 1976 (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Em dezembro de 1998, os POA tiveram sua importância reconhecida por meio da USEPA (United States Environmental Protection Agency) que publicou o *Handbook of Advanced Oxidation Processes*, colaborando para o crescimento dessa área (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; SOUZA, 2009). A partir desta década os POA tornaram-se fonte promissora para tratamento de efluentes industriais.

2.4.1 Características dos POA

Os POA são caracterizados pela capacidade de explorar a alta reatividade dos radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$). Promovem a mineralização total, transformando compostos recalcitrantes em substâncias inorgânicas (CO_2 e H_2O), ou mineralização parcial, transformando-os em substâncias mais biodegradáveis. A aplicação dos POA pode desencadear três níveis de degradação conforme descreve Silva e Jardim (2006) e Covinich et al., (2014):

- 1) Degradação primária: provoca uma alteração na estrutura do composto facilitando a remoção por outros processos, como por exemplo, o biológico e a adsorção.

- 2) Degradação intermediária: decomposição dos compostos, reduzindo sua toxicidade.
- 3) Degradação final: mineralização de compostos orgânicos.

Os POA são capazes de degradar vários compostos poluentes em curto espaço de tempo, promovem a alteração da estrutura química de compostos recalcitrantes tornando-os menos tóxicos e reduzindo sua massa molar. Ademais também podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida (GOGATE e PANDIT 2004; WANG e XU, 2012; OTURAN et al., 2014; MOREIRA et al., 2017).

A eficiência dos POA depende da geração de radicais livres, sendo que o mais importante deles é o radical $\bullet\text{OH}$ (PERA-TITUS et al., 2004; CATALKAYA e KARGI, 2007; OTURAN et al., 2014). Radicais livres são espécies de átomos ou moléculas que possuem um ou mais elétrons desemparelhados, sem ligações ao seu correspondente (Radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\bullet$), radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), radical superóxido ($\text{O}_2\bullet$) e o radical alcóxido ($\text{RO}\bullet$). Nos POA o $\bullet\text{OH}$ é base central por ser uma espécie altamente reativa apresentando alto potencial redutor, por não ser seletivo é capaz de oxidar e degradar vários compostos poluentes (TAI et al., 2002). A Tabela 3 apresenta o potencial de redução do radical $\bullet\text{OH}$ e de alguns oxidantes em meio ácido e em temperatura de 25°C.

Tabela 3. Potencial de redução de alguns agentes oxidantes.

Oxidante	Potencial redox (V)
Flúor (F_2)	3,03
Radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$)	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Permanganato (KMnO_4)	1,67
Ácido hipobromoso (HBrO)	1,59
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl_2)	1,36
Bromo (Br_2)	1,09

Fonte: Pera-Titus et al., (2004)

Os POA podem ser divididos em dois grupos, conforme apresenta a Tabela 4. Os heterogêneos, que contam com a presença dos catalisadores semicondutores, substâncias que intensificam a velocidade da reação, objetivando atingir o equilíbrio químico sem alteração química; e os homogêneos, que ocorrem sem a presença de catalisador,

neste a degradação pode ocorrer por dois mecanismos distintos: fotólise direta com radiação ultravioleta (UV) e geração de radical hidroxila. No primeiro mecanismo a luz é a fonte que destrói o poluente; e no segundo, oxidantes fortes, como H_2O_2 e O_3 , são responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Tabela 4. Sistemas típicos dos Processos Oxidativos Avançados.

Sistemas homogêneos		Sistemas heterogêneos	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$	Eletro-Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3/OH^-	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
Feixe de elétrons	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)		
US			
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$			
UV/US			

Fonte: Teixeira e Jardim (2004).

De acordo com Gonçalves (2003), ocorrem duas reações durante a aplicação dos POA: a formação do radical $\bullet\text{OH}$ e a reação do mesmo radical com o contaminante. Quando o composto alvo não possui ligações moleculares saturadas, por exemplo, ligações duplas e triplas, ou configurações aromáticas a reação é facilitada.

A reação do radical $\bullet\text{OH}$ com compostos orgânicos pode ser classificada de três formas:

- Adição de hidroxila;
- Retirada de hidrogênio;
- Transferência de elétrons.

Os POA apresentam várias vantagens, dentre elas a provável redução de custos no tratamento, visto que os mesmos podem ser aplicados com outros processos para pré ou pós-tratamento; a mineralização dos poluentes e não somente transferência de fase; a oxidação total de espécies inorgânicas e compostos refratários; a ação rápida da cinética de reação devido ao forte poder oxidante dos elementos empregados; e possibilidade do tratamento in situ (GENENA, 2009).

Comparados às aplicações individuais, os POA combinados apresentam melhorias na eficiência da remoção de contaminantes. Isso ocorre devido à aceleração da velocidade de geração de radicais livres. Catalkaya e Kargi (2007) descrevem que entre as combinações mais

utilizadas estão: UV/H₂O₂, O₃/UV, H₂O₂/Fe²⁺ (reagente Fenton), UV/H₂O₂/Fe²⁺ (foto-Fenton) e O₃/H₂O₂.

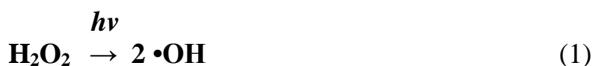
Dentre as principais indústrias que estão aplicando esses processos, estão as têxteis que buscam a remoção da cor, as de extração de azeite de oliva e vinícolas para a remoção de compostos fenólicos e por fim as de papel e celulose que visam aumentar a biodegradabilidade de seus efluentes e reduzir sua toxicidade (RUAS et al., 2012).

Desafios econômicos e ecológicos procedentes da crise hídrica e das restrições impostas pela legislação ambiental também contribuem recentemente para a expansão das aplicações dos POA como técnicas avançadas de tratamento de efluentes para fins de reuso, bem como para tratamento como polimento final melhorando a qualidade dos despejos.

2.4.2 Processo UV/H₂O₂

O processo foto-oxidativo UV/H₂O₂ é um dos POA mais antigos e consiste na combinação do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com radiação ultravioleta (UV). Seu uso tem sido relatado em diversas pesquisas apresentando bons resultados na remoção de poluentes presentes em águas residuárias (KIM e TANAKA, 2009; BAEZA et al., 2011; KATSOYIANNIS et al., 2011; YUAN et al., 2011; DE LA CRUZ et al., 2012).

O processo UV/H₂O₂ consiste na irradiação UV de uma solução contendo H₂O₂. A formação de radicais hidroxilas ocorre via clivagem homolítica, em comprimento de onda menor que 280 nm (SILVA, 2006). Conforme dispõe Freire (2008), o mecanismo do processo de UV/H₂O₂ é caracterizado pela clivagem homolítica de uma molécula de H₂O₂, via ação da radiação UV com formação de dois •OH, conforme a equação 1.



A absorção de fótons UV pelo H₂O₂ o faz dissociar-se em radicais hidroxilas, os quais reagem rapidamente e não seletivamente com a maioria dos compostos orgânicos (LEGRINI et al., 1993; LOPEZ, 2003; MARTÍNEZ et al., 2009; DE LA CRUZ et al., 2012).

O processo UV/H₂O₂ é relativamente de fácil manuseio e ao mesmo tempo resulta em significativa remoção de parâmetros usuais listados na legislação pertinente ao tratamento de efluentes, por isso sua

aplicação tem sido frequentemente estudada (KIM e TANAKA 2009; YUAN et al., 2011; HERMOSILLA et al., 2015).

Para obter-se um bom desempenho dos POA, bem como os sistemas combinados como o UV/H₂O₂, alguns fatores operacionais devem ser monitorados, conforme descreve Gogate e Pandit (2004). O pH do efluente líquido é um parâmetro que deve controlado, valores na faixa de 2,5 e 3,5 resultam em maior eficiência de degradação para a combinação da fotólise UV com adição de H₂O₂. Outro fator relevante é a determinação da dosagem de H₂O₂, dependendo do composto que será atacado, a quantidade de peróxido de hidrogênio poderá ser maior ou menor. Em comentário a esta questão, Nogueira (2010) aponta que o excesso de H₂O₂ aliado a altas concentrações de •OH pode produzir reações que competem entre si e inibem a degradação de compostos, além disso, os radicais •OH são suscetíveis de recombinar-se, consumindo os recém-gerados radicais •OH e a eficiência de oxidação é reduzida. Desta forma é necessário verificar e definir a quantidade de H₂O₂ que será utilizada no sistema para evitar que não ocorram limitações na eficiência do processo. De acordo com Silva (2007), para efluentes oriundos da indústria de papel e celulose que empregam o processo *Kraft*, concentrações acima de 500 mg.L⁻¹ de H₂O₂ não apresentam melhorias significativas na remoção de parâmetros usuais do efluente tratado.

Comparado a outros POA, tais como H₂O₂/Fe²⁺, UV/O₃, UV/TiO₂, o processo UV/H₂O₂ apresenta algumas vantagens como a miscibilidade completa do H₂O₂ em água, mineralização de compostos orgânicos e descoloração de águas residuárias, ausência de problemas de transferência de fase, disponibilidade comercial do H₂O₂ e baixos custos de investimento (AHMED et al., 2009).

2.4.3 Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂)

O H₂O₂ é incolor, não possui odor, não é inflamável e miscível com água. É um agente oxidante com grande potencial, sendo aplicado com êxito no tratamento de poluentes inorgânicos e orgânicos. (SIMONENKO et al., 2015).

Seu poder de oxidação varia de 1,78 para 0,87 V, dependendo dos valores de pH (NOGUEIRA, 2010). De acordo com Gogate e Pandit (2004), em soluções ácidas o H₂O₂ tende a ser mais promissor para tratamento de efluentes líquidos, entretanto o valor exato do pH dependerá dos contaminantes em questão.

Ainda em relação à efetividade do H_2O_2 , Neyens e Baeyen, (2003) e Wang et al., (2010) destacam que dependendo das proporções dos contaminantes este oxidante se aplicado de forma isolada pode não apresentar bons resultados devido a sua baixa velocidade de reação, mas quando aliado aos sistemas combinados este quadro pode ser revertido e sua efetividade tende a aumentar consideravelmente.

Quanto à concentração de H_2O_2 , estas desempenham um papel fundamental no processo de degradação do poluente, na medida em que se aumenta a dosagem paralelamente ocorre um acréscimo na eficiência da decomposição de compostos orgânicos (LIN et al., 1995). Contudo a reação é favorecida até certo ponto, na medida em que se aumenta a concentração de H_2O_2 este agente pode passar a atuar como sequestrador de radicais hidroxilas e conseqüentemente ocorre a redução nas taxas de oxidação (CATALKAYA e KARGI, 2007; GENENA, 2009; NOGUEIRA, 2010; TAREK et al., 2011).

2.4.4 Radiação Ultravioleta (UV)

A radiação UV é um método que tem como base o fornecimento de energia, é classificada pelo Comitê Internacional da Iluminação em três bandas: UV-A (315-400 nm), UV-B (315-280 nm) e UV-C (280-100 nm).

Para compreender os mecanismos envolvidos na desinfecção de um líquido com irradiação UV é necessário entender alguns conceitos determinados pela física, conforme cita Gonçalves et al., (2003).

- Fonte de energia UV (S): é a energia (W) emitida em todas as direções por uma fonte.
- Intensidade (I): energia total incidente em todas as direções de um elemento infinitesimal de uma área transversal considerando um ponto. A unidade comum de I é dada em $W.m^{-2}$.
- Concentração UV: é definida como o produto da intensidade de radiação pelo tempo de exposição.
- Absorbância e Lei de Beer-Lambert: por não apresentar uma intensidade constante à gerada na fonte, a radiação UV sofre um efeito de limitação devido à absorção da radiação originalmente emitida no próprio meio, desta maneira para que esta limitação possa ser avaliada emprega-se o termo coeficiente de absorbância (α), calculada pela equação 2:

$$\alpha \times = A \ln (10) 2,303^a \quad (2)$$

Onde: α = coeficiente de absorvância.

A = absorvância a 254 nm.

Na prática, as lâmpadas de mercúrio são as mais utilizadas nos processos oxidativos avançados que empregam a radiação UV. De acordo com a USEPA (1986), os principais tipos de lâmpadas germicidas são:

- Lâmpadas de baixa pressão e baixa intensidade de radiação: são consideradas monocromáticas e emitem cerca de 80% a 90% da energia no comprimento de onda de 253,4 nm, sendo compostas por mercúrio-índio.
- Lâmpadas de baixa pressão e alta intensidade: possuem características semelhantes às lâmpadas de baixa pressão e baixa intensidade, exceto a composição do mercúrio que neste caso é composta de mercúrio-argônio.
- Lâmpadas de média pressão e alta intensidade: são consideradas lâmpadas policromáticas, emitem radiações com comprimento de ondas de 180 a 1.370 nm, em termos de conversão de energia em UV-VIS sua eficiência varia entre 27% a 44% sendo que destas apenas 7% a 18% possuem 254 nm. Contudo estas lâmpadas emitem quantidade de radiação UV de 50 a 100 vezes superiores às geradas pelas lâmpadas de baixa pressão e baixa intensidade.

Os métodos de radiação UV normalmente são usados para desinfecção de água, contudo a partir de estudos esta técnica tem sido aplicada na degradação de contaminantes em efluentes líquidos. A radiação UV promove a degradação de algumas moléculas orgânicas quebrando suas ligações e gerando radicais livres (GOI e TRAPIDO, 2002).

A efetividade dos sistemas de tratamento com radiação UV, bem como outros POA, depende de alguns fatores como: o tempo de exposição, a intensidade de radiação, a configuração do reator, o posicionamento da lâmpada e as características do líquido que será tratado (USEPA, 1999).

3 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os procedimentos e métodos analíticos empregados no tratamento do efluente da indústria de papel e celulose através do processo foto-oxidativo UV/H₂O. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA) e Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), pertencentes ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e no Laboratório de Tratamento de Água, Efluentes e Resíduos Industriais (LABTRAT), pertencente ao Programa de Pós- Graduação em Ciência e Tecnologia da Universidade do Oeste de Santa Catarina (UNOESC), Campus de Videira.

3.1 EFLUENTE

As amostras de efluente foram coletadas na saída do decantador secundário do sistema de tratamento de águas residuárias de uma indústria de papel e celulose, localizada no meio oeste do Estado de Santa Catarina. O processo produtivo adotado pela unidade industrial é o *Kraft* e como matéria prima é utilizada madeira da espécie *pinus elliotti*, produzidas em florestas da própria indústria. A Figura 7 mostra a localização e vista aérea da planta industrial.

Figura 7. Foto por satélite da área ocupada pela indústria.

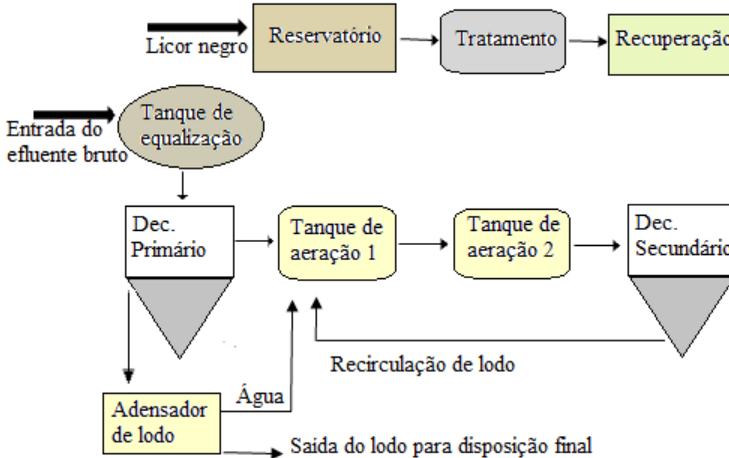


Fonte: Google maps (2016).

As águas residuárias geradas na indústria são provenientes das etapas produtivas da pasta de celulose e da produção de sacos de papel multifoliados e de embalagens de papelão ondulados e micro-ondulados.

O tratamento dos efluentes gerados pela indústria é por sistema biológico de lodos ativados, composto por gradeamento, um tanque de equalização, dois tanques de aeração, um decantador primário e um decantador secundário. O efluente tratado é disposto em corpo hídrico perene de classe II, localizado próximo a planta industrial. A Figura 8 mostra um esquema simplificado das etapas de tratamento de efluentes da indústria.

Figura 8. Sequência das etapas de tratamento de efluentes da indústria.



Conforme apresentado na Figura 8, o sistema de tratamento biológico não recebe o lícor negro, este efluente é direcionado para um reservatório paralelo à ETE da indústria e enviado para a recuperação. No processo de recuperação do lícor negro a fração orgânica é utilizada como fonte de geração de energia para caldeiras. E em processo complementar, a parte inorgânica é convertida em NaOH e retorna como reagente empregado no processo produtivo.

O excesso de lodo gerado no sistema passa pelo adensador de lodo e em seguida é disposto em reservatórios. Uma empresa terceirizada é responsável pela coleta e destinação final deste lodo.

3.2 ENSAIOS OXIDATIVOS

3.2.1 UV/H₂O₂

Todos os experimentos para o tratamento do efluente foram conduzidos em um reator fotoquímico fabricado pela DIST-Indústria Comércio e Serviços Ltda. O reator possui um volume útil de 1300 mL, com parede de vidro dupla para recirculação de água de resfriamento. Um mecanismo de recirculação de água foi utilizado para controlar a temperatura no interior do reator a $20\pm 1^\circ\text{C}$, evitando desta forma o superaquecimento do sistema.

Como fonte de radiação UV utilizou-se uma lâmpada de média pressão de mercúrio de 125 W (OSRAM). Um reator elétrico de uso externo da marca Intral, com intensidade de corrente elétrica de 0,67 A e fator de potência (FP) de 0,92 garantiu a aplicação e a estabilização de voltagem nos eletrodos, possibilitando a descarga elétrica no interior do tubo. Para que a amostra fosse mantida em movimento e recebesse a radiação uniformemente o reator foi instalado sobre um agitador magnético.

A adição de reagentes foi realizado via abertura lateral na parte superior do reator fotoquímico. As amostras para análises dos parâmetros estudados foram retiradas através de abertura lateral inferior do reator. A representação esquemática e a fotografia do sistema de oxidação fotoquímica são apresentadas nas Figuras 9 e 10.

Figura 9. Esquema do reator fotoquímico.

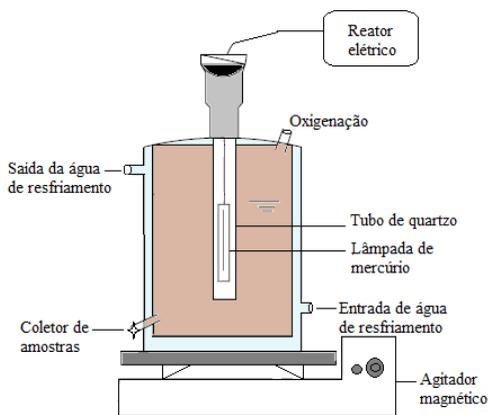


Figura 10. Fotografia do reator fotoquímico em operação.



O tempo de detenção no reator fotoquímico foi de 120 minutos, e o tratamento foi realizado em modo batelada. Para estabilização do fluxo de radiação UV, a lâmpada foi ligada 10 minutos antes do início de cada ensaio. Por aspectos de segurança, o reator fotoquímico foi envolvido em papel alumínio, evitando deste modo a passagem da luz ao ambiente.

Foram testadas 6 diferentes concentrações de H_2O_2 (15, 30, 45, 100, 150 e 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). O peróxido de hidrogênio era da Dinâmica, PM 34,01%. As concentrações de H_2O_2 aplicadas são relativamente baixas se comparadas a outros estudos como os de Silva (2007); Ahmed et al., (2009); Ruas (2012). Tais concentrações foram selecionadas considerando alguns fatores julgados relevantes: o efluente em questão havia passado por um pré-tratamento (biológico); altas concentrações de H_2O_2 tendem a consumir os recém-gerados radicais $\bullet\text{OH}$ reduzindo a probabilidade de oxidação e a eficiência do processo (DOMÈNECH et al., 2001; RABELO, 2005; BADAWY et al., 2006; CATALKAYA e KARGI, 2007; GENENA, 2009; NOGUEIRA, 2010; TAREK et al., 2011; SOARES et al., 2016); e por fim, a indústria não contempla em seu arranjo produtivo a etapa de branqueamento da polpa, processo responsável por grande volume de efluente com alta carga orgânica e fragmentos de moléculas de ligninas.

Os ensaios foram realizados em triplicata e as amostras foram coletadas para serem analisadas após 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120

minutos de irradiação. O pH do efluente foi ajustado para 2,5 com solução a 10% de H_2SO_4 e NaOH quando necessários.

3.2.2 Monitoramento Analítico

Para caracterização inicial do efluente, foram coletadas amostras no sistema de tratamento da indústria, no tanque de equalização (efluente bruto) e no decantador secundário (efluente tratado biologicamente). As Figuras 11 e 12 mostram os pontos das coletas.

Figura 11. Fotografia do tanque de equalização (a); local de coleta das amostras para caracterização do efluente bruto (b).



Figura 12. Fotografia do decantador secundário (a); e saída do decantador, ponto de coleta das amostras (b).



As coletas das amostras foram realizadas entre os meses de janeiro a novembro de 2016, totalizando 15 coletas simples e 5

compostas. Recipientes plásticos com capacidade de 5 litros e caixas térmicas mantiveram as amostras armazenadas entre o período da coleta, transporte e análises.

Durante os meses de coleta as condições de operação da indústria seguiram dentro da normalidade. Não foram identificadas alterações nos parâmetros de estudo, exceto a temperatura que apresentou um leve aumento nos meses correspondentes ao verão.

Os parâmetros analisados estão descritos na Tabela 5, os mesmos seguem as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – APHA (2005)*.

Tabela 5. Métodos analíticos dos parâmetros analisados.

Parâmetros	Metodologia
Cor	Colorimétrico. Leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/2500, em comprimento de onda de 440 nm.
Compostos aromáticos	Leitura da absorbância a 280 nm, em espectrofotômetro Hach modelo DR/5000.
DQO	Método colorimétrico, utilizando Kit Hach faixa 20-1.500 mg.L ⁻¹ . Leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/2500.
DBO ₅	Método da incubação por cinco dias à 20°C, sob agitação em medidor de DBO Hach Trak II.
Espécies Iônicas	Cromatógrafo Dionex (modelo DX – 120).
Fenóis	Método colorimétrico da 4-amino-antipirina, utilizando Kit Hanna.
H ₂ O ₂ residual	Método Colorimétrico proposto por Nogueira et al., (2005). Leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/2500.
Lignina	Método Colorimétrico. Leitura em espectrofotômetro a 430 nm.
pH	Método potenciométrico. Leitura em pHmetro GEHAKA PG1800.
ST, SST e SDT	Método Gravimétrico.
Turbidez	Método Nefelométrico em turbidímetro Hach 2100N.

A intensidade de radiação da lâmpada utilizada neste trabalho foi medida por um Fotômetro Digital modelo MRUR-202, conforme metodologia descrita por Nagel-Hassemer, (2006). A lâmpada testada foi inserida em um tubo de vidro sem fundo fixado num suporte de metal.

Considerando as dimensões do reator e relação ao diâmetro interno; o fotômetro foi colocado abaixo do tubo a uma distância de 12 cm da lâmpada. Após 5 minutos da lâmpada ser ligada foram feitas as leituras. A avaliação consistiu em inserir a lâmpada em um tubo de vidro sem fundo disposto num suporte de metal. O fotômetro foi colocado abaixo do tubo de vidro a uma distância de 12 cm. Após 5 minutos da lâmpada estar ligada foram feitas as medições.

A eficiência de remoção (%) dos parâmetros analisados foi calculada em relação ao seu valor inicial conforme a equação 3.

$$\% \text{ remoção} = \frac{\text{valor inicial} - \text{valor final}}{\text{valor inicial}} \times 100 \quad (3)$$

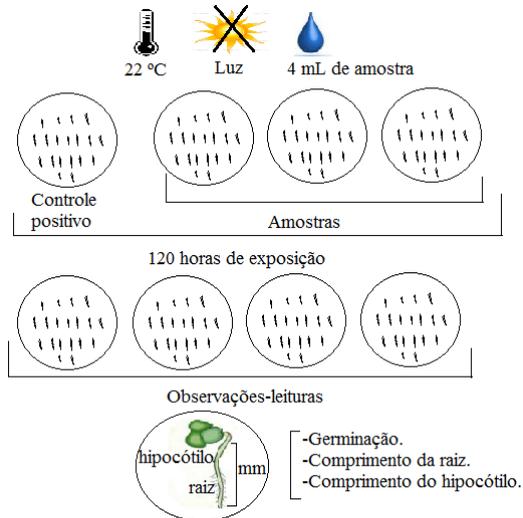
3.3 TOXICIDADE

A toxicidade do efluente foi avaliada por bioensaios com sementes de *Lactuca sativa* (alface). Para os efeitos agudo foram considerados os índices de germinação das sementes e para determinação dos efeitos crônicos foi monitorado o desenvolvimento da planta através do crescimento da raiz e do hipocótilo. Estas três variáveis foram selecionadas por possibilitarem a detecção de diferentes níveis de sensibilidade aos possíveis compostos tóxicos presentes no efluente, ou ainda sobre compostos formados durante o tratamento pelo processo foto-oxidativo. A metodologia utilizada foi proposta por Sobrero e Ronco (2004). Este método apresenta resultados rápidos e não demanda recursos e equipamentos sofisticados. A *Lactuca sativa* é uma das espécies recomendadas para teste padrão de toxicidade (ISO, 1995; USEPA, 1996; OECD, 2003).

Para execução dos ensaios, primeiramente as placas petri de borossilicato, foram lavadas e esterilizadas em autoclave. Discos de papel-filtro Whatmann número 1, com 5 cm de diâmetro foram colocados em cada placa, sobre estes, as sementes de alface foram depositadas, em seguida adicionou-se 4 mL da solução teste (efluente) para saturação do papel filtro. A umidade da placa foi retida com uma cobertura de filme de PVC. Após estes procedimentos as placas foram incubadas por 120 horas em temperatura de 25°C, sob ausência de luz.

Para cada amostra, após tratamento com o processo foto-oxidativo, foi testada a toxicidade em triplicata sem sofrer diluição, totalizando 60 sementes para cada ponto amostral. A Figura 13 ilustra a metodologia aplicada nos ensaios de toxicidade.

Figura 13. Síntese da metodologia aplicada nos ensaios de toxicidade.



Adaptado de Sobrero e Ronco (2004).

As respostas da toxicidade foram avaliadas a partir dos resultados do percentual de germinação e da inibição de crescimento das sementes, obtidos pela média e desvio padrão.

A germinação seguiu como critério de avaliação o surgimento efetivo da raiz em relação ao controle positivo, esta foi calculada pela fórmula apresentada na equação 4. A inibição do crescimento foi determinada pelo comprimento do hipocótilo e da radícula da planta (equações 5 e 6), baseando-se também no controle positivo.

$$\% \text{ germinação absoluta} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de sementes germinadas}}{\text{n}^\circ \text{ de sementes}} \times 100 \quad (4)$$

$$\% \text{ inibição do crescimento relativo do hipocótilo} = \frac{\text{MCHC} - \text{MCHA}}{\text{MCHC}} \times 100 \quad (5)$$

$$\% \text{ inibição do crescimento relativo da radícula} = \frac{\text{MCrC} - \text{MCrA}}{\text{MCrC}} \times 100 \quad (6)$$

Onde:

MCHC = média do comprimento do hipocótilo do controle positivo;

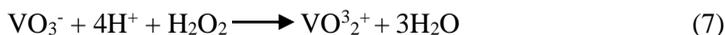
MCHA = média do comprimento do hipocótilo na amostra;

MCrC = média do comprimento da radícula do controle positivo;

MCrA = média do comprimento na radícula da amostra.

3.4 DETERMINAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL

O peróxido de hidrogênio causa interferência nas análises de DQO (*Standard Methods, APHA, 1998*). A determinação da concentração do H₂O₂ residual nas amostras após o tratamento fotoquímico foi obtida por espectrofotometria, utilizando a metodologia descrita por Nogueira et al., (2005). Este método consiste na reação entre o H₂O₂ e o íon vanadato, em meio ácido ocorre a formação do cátion peroxivanádio (Equação 7), que confere a coloração vermelha na solução.



As leituras foram realizadas em espectrofotômetro Hach modelo DR/2500, utilizando uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico e no comprimento de onda de 446 nm.

A construção da curva de calibração do peróxido foi realizada a partir do método proposto por Oliveira et al., (2000). As soluções analíticas contendo H₂O₂ foram preparadas nas concentrações de 0, 15, 30, 45, 90, 130, 150, 180 e 200 mg.L⁻¹.

3.5 INTERFERÊNCIAS DO H₂O₂ RESIDUAL NA DQO

Por ser um bom indicador da concentração de matéria orgânica em águas residuárias, as análises de DQO são comumente utilizadas no monitoramento de estações de tratamento de efluentes. Segundo APHA (1998), o princípio da DQO consiste na oxidação química da matéria orgânica presente numa amostra em meio ácido. Um dos métodos empregados para a determinação da DQO é o colorimétrico, o qual se baseia na oxidação de redutores pela adição de K₂Cr₂O₇ em meio ácido (H₂SO₄) e sob adição da solução catalítica de Ag₂SO₄. A quantidade de Cr³⁺ (cromo III) que se forma é equivalente à quantidade K₂Cr₂O₇ reduzida, essa equivalência corresponde ao valor da DQO.

Contudo, certos agentes oxidantes também atuam como redutores e podem causar interferências no resultado final da DQO. O H₂O₂ é um bom exemplo de redutor, nas análises de DQO, ele possui capacidade de reduzir o K₂Cr₂O₇, conforme mostra a equação 8:



Alguns métodos para correção da interferência da DQO são citados no *Standard Methods*, entretanto relata-se somente a intervenção causada por espécies de sulfetos, cloretos, nitrito e íons de ferro.

Para determinação, avaliação e correção do H_2O_2 na DQO, foi empregado o método de Adição-Padrão descrito por Rabello (2005). Este método consiste na obtenção de equações que correlacionam o valor da DQO com o resíduo do H_2O_2 a partir da sintaxe de curvas analíticas com a presença e a ausência do agente interferente.

Primeiramente, foi preparada uma solução padrão de 852 mg.L^{-1} de $C_8H_5KO_4$ adicionada a um litro de água destilada, esta solução equivale a uma DQO de 1000 mg.L^{-1} . A partir da solução padrão foram preparadas outras soluções com concentrações distintas, conforme apresentado na tabela 6.

Tabela 6. Soluções padrões preparadas com diferentes concentrações de DQO.

DQO (mg.L^{-1})	Volume de solução (mL)	Volume de água (mL)
100	10	90
200	20	80
300	30	70
400	40	60
500	50	50
600	60	40

Para a construção da curva de referência denominada y_0 , foram adicionados 2,0 mL das soluções padrão de $C_8H_5KO_4$ em tubos de ensaios contendo 0,5 mL de água destilada; 3,5 mL de solução digestora de DQO ($H_2SO_4+Ag_2SO_4$) e 1,5 mL de solução catalítica ($K_2Cr_2O_7$). Para o ensaio do branco substituiu-se os 2,0 mL da solução padrão por 2,0 mL de água destilada. Para as outras curvas, repetiu-se o procedimento realizado para a y_0 , com exceção da adição de 0,5ml de água destilada que foi substituída por 0,5 ml de H_2O_2 . Os tubos de ensaio foram mantidos em refluxo fechado por 2 horas em temperatura de 150°C no bloco digestor. Em seguida foram feitas as leituras, em espectrofotômetro no comprimento de onda de 600 nm.

Embasado nos valores de referência do H_2O_2 residual determinado em cada experimento, foram construídas curvas analíticas com as concentrações de 15, 20, 30, 45, 70, 100, 150 e 200 mg.L^{-1} de H_2O_2 .

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

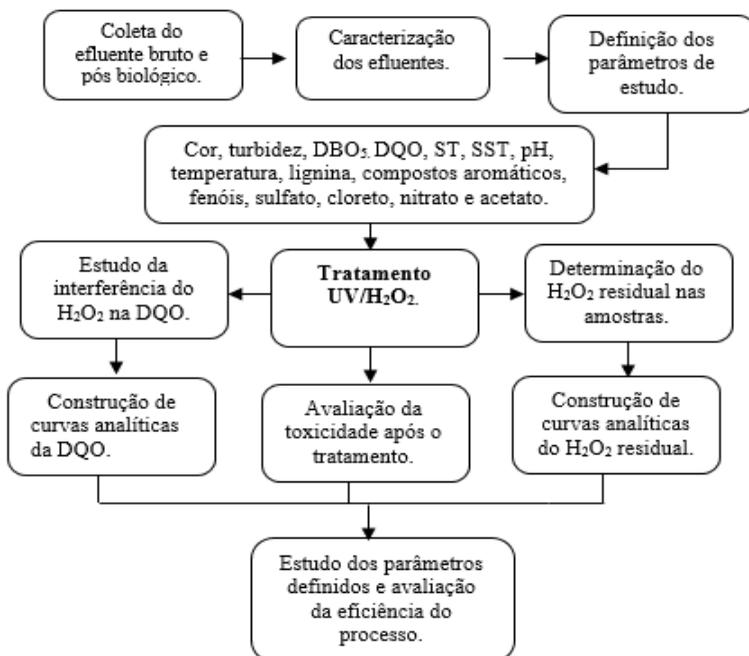
Para avaliar as possíveis diferenças entre as formas de tratamento, foram empregadas análises estatísticas de variância ANOVA (software Statistic 8), utilizando o teste TURKEY, com nível de significância α 0,05. Considerando que:

Se $p > \alpha$, aceita-se H_0 e se $p < \alpha$, rejeita-se H_0 aceita-se H_1 .

- H_0 : as médias dos tratamentos são todas iguais;
- H_1 : as médias dos tratamentos não são todas iguais.

Com base nas hipóteses H_0 e H_1 é possível verificar a interferência sobre as médias de tratamento, ou seja, neste caso, se as 6 concentrações de H_2O_2 aplicadas apresentam diferenças significativas entre as respostas das variáveis analisadas, considerando os fatores de forma isolada com suas possíveis interações. A Figura 14 apresenta uma síntese das principais etapas desenvolvidas neste trabalho.

Figura 14. Fluxograma geral do estudo realizado.



4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os efluentes industriais geralmente são compostos por diversas misturas que a água conduz durante seu percurso nas etapas produtivas das indústrias. Desta forma ao longo do tempo, suas características físico-químicas e biológicas podem apresentar variações complexas em função das atividades desenvolvidas pela unidade industrial.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES

Os resultados dos parâmetros físico-químicos e biológicos analisados na caracterização do efluente são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Caracterização dos efluentes da indústria de papel e celulose (n=3).

Parâmetro	Efluente Bruto ± desvio padrão	Efluente Biotratado ± desvio padrão	Unidade
Acetato	97,09± 2,14	2,71± 0,07	mg.L ⁻¹
COT	559 ± 12,42	250 ± 20,3	mg.L ⁻¹
Cor	278 ± 17,44	139 ± 3,6	PtCo
Compostos Aromáticos (λ =280 nm)	1.087 ± 4,95	0,799 ± 0,08	-
Cloretos	53,7±1	11,15±0,6	mg.L ⁻¹
DQO	1045 ± 6,51	341 ± 29,65	mg.L ⁻¹
DBO ₅	345 ± 48,58	142,87 ±62,5	mg.L ⁻¹
Nitrato	1199	811,43	mg.L ⁻¹
Lignina (λ =430 nm)	0,34 ± 0,01	0,255 ± 0,12	-
pH	7,32 ± 0,08	7,1 ± 0,13	-
Sulfato	17,6	0	mg.L ⁻¹
ST	2040 ± 11,72	1265 ± 138	mg.L ⁻¹
SST	418 ± 6,03	28,8 ± 1,10	mg.L ⁻¹
Sólidos Dissolvidos	1622 ± 7,14	1236,2 ± 113	mg.L ⁻¹
Temperatura	41 ± 1,53	39,5 ± 1,16	°C
Turbidez	4,20 ± 0,62	1,62 ± 0,04	NTU

n= número de repetições dos ensaios.

A caracterização inicial do efluente estudado revelou que o pH manteve-se sempre na faixa da neutralidade entre 7,1 e 7,3; este valor está relacionado à adição de produtos químicos empregados no processo *Kraft*, principalmente o NaOH e Na₂S, uma base forte e um composto químico alcalino. Geralmente as indústrias de papel e celulose que

adotam o processo *Kraft*, trabalham com uma relação percentual entre o NaOH e Na₂S entre 15 a 35% que juntamente com a adição de diversos aditivos como a cola breu, sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃), amido e corantes, determinam os valores de pH. Dependendo da atividade da indústria este parâmetro pode apresentar valores entre 4 e 9 (KANSAL et al., 2008; QU et al., 2012; ZWAIN et al., 2013).

O monitoramento do pH é necessário independentemente do tipo de tratamento aplicado em uma ETE. Nas estações que utilizam os processos biológicos, este parâmetro pode intervir na atividade da comunidade microbiana comprometendo a eficiência do processo. Nos tratamentos físico-químicos, o ajuste do pH estabelece condições de aplicabilidade bem como de desempenho do processo.

Condições de pH em meio ácido favorecem a produção de radicais •OH e aumentam seu potencial de redução. Em meio ácido o potencial de redução do radical •OH é igual a 2,8 V, e em pH de meio alcalino é de 1,9 V (DOMENECH et al., 2001; KUMAR et al., 2011). A faixa de pH entre 2,5 e 3,5 são usualmente preferidos para o processo de UV/H₂O₂ por apresentarem maior eficiência na degradação de vários compostos (ALATON et al., 2002; GOGATE e PANDIT, 2004; CAVALCANTE, 2005; SILVA, 2007; GENENA, 2009; NOGUEIRA, 2010; TAREK et al., 2011).

A temperatura tipicamente é elevada em função das etapas que demandam calor, como a polpatação. É um dos parâmetros listado na Resolução CONAMA nº 430/2011 e deve ser inferior a 40 °C. Altas temperaturas podem causar impactos significativos no corpo receptor alterando características tais como a tensão superficial, o oxigênio dissolvido e a viscosidade, ademais os organismos aquáticos possuem um limite de tolerância térmica, quando estes são ultrapassados, o crescimento e a reprodução podem ser afetados (VANZETTO, 2012).

A turbidez apresentou valores distintos entre o efluente bruto e o tratado biologicamente. De acordo com Richter e Netto (2005) estes valores possuem relação direta com a matéria em suspensão presente no efluente.

A DBO₅ e a DQO dos efluentes das indústrias de papel e celulose, assim como outros parâmetros, também variam em função do processo produtivo empregado. De acordo com a *European Commission* (2001), as que utilizam processo *Kraft* geram uma carga orgânica de DQO em torno de 250 a 400 mg.L⁻¹ após o tratamento primário do efluente. Para a DBO₅ os valores de referência ficam na ordem de 130 a 190 mg.L⁻¹.

A relação entre a DBO₅ e a DQO indica a biodegradabilidade do efluente e permite uma descrição aproximada da decomposição da matéria orgânica após o tratamento biológico. A relação DBO₅/DQO encontrada no efluente bruto foi de 0,33 e pós-tratamento biológico foi de 0,41 indicando que o efluente pode ser tratado de forma efetiva por processos biológicos. Segundo Metcalf & Eddy (2003) um efluente é de natureza recalcitrante quando a relação entre estes dois parâmetros é menor que 0,3. Valores abaixo de 0,3 representam um elevado grau de complexidade das águas residuárias e apontam certa resistência aos tratamentos convencionais. A relação entre estes dois parâmetros, assim como suas concentrações dissociadas apresentam conformidade com os obtidos por outros autores que caracterizaram efluentes oriundos de indústrias de papel e celulose. Moraes (2007) obteve uma relação média da DBO₅/DQO do efluente bruto de 0,43 e do efluente tratado 0,33; Ruas (2012) obteve a relação DBO₅/DQO de 0,41; Vanzetto (2012) relata um valor de 0,32; Zwain et al., (2013) reportam valores de 0,48 a 0,52. Valores discrepantes obtidos nas relações DBO₅/DQO estão vinculados às peculiaridades das etapas da polpatação e branqueamento do papel e celulose. A eficiência da estação de tratamento das águas residuárias também implica no comportamento destes parâmetros.

Os SST e ST geralmente encontram-se na faixa entre 30 a 40 mg.L⁻¹ e 510 a 1900 mg.L⁻¹ respectivamente (QU et al., 2012; ZWAIN et al., 2013). Já para os sólidos dissolvidos os valores encontrados no efluente pós tratamento biológico foi de 1236,2 mg.L⁻¹.

Quanto aos demais parâmetros caracterizados, todos apresentam concordância com outros observados para efluente da indústria de papel e celulose que utilizam o processo *Kraft*.

4.2 ENSAIOS OXIDATIVOS

Este item apresenta os resultados dos parâmetros monitorados neste trabalho após o processo foto-oxidativo. São comparados os resultados obtidos com aplicação das 6 diferentes concentrações de H₂O₂ utilizadas.

As leituras de radiação UV emitida pela lâmpada indicaram valores em torno de 0,14 mW/cm². O pH das amostras fixados em 2,50 não apresentou variações significativas durante o monitoramento das reações, a máxima registrada foi de 2,52 e mínima de 2,47.

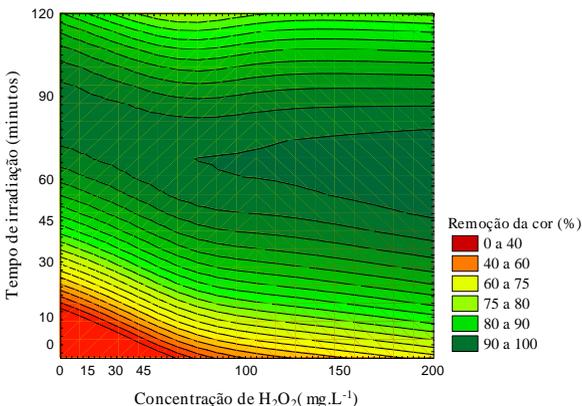
4.2.1 Cor e Turbidez

A legislação ambiental brasileira, através da Resolução CONAMA nº 357/2005 complementada pela 430/2011, dispõe do valor máximo de cor verdadeira de até 75 mg Pt.L⁻¹ para lançamento de efluentes em corpos hídricos classificados como águas doces classe II e III. Inicialmente o primeiro impacto causado pela alteração da cor de um corpo hídrico é o visual. Acompanhado da questão estética a alteração da cor pode desencadear problemas de maior proporção, como a redução das taxas de fotossíntese e o comprometimento da produtividade aquática (WINGATE et al., 2005; VANZETTO, 2012; DEGHANIA et al., 2016).

A coloração do efluente de papel e celulose está relacionada principalmente com a espécie de madeira utilizada como matéria prima, sendo que a lignina presente neste material é uma das principais substâncias que confere cor ao efluente (RODRIGUES, 2011).

A caracterização do efluente revelou um valor de 139 PtCo para a cor do efluente. De acordo com TIKU et al., (2007) este parâmetro não apresenta uma uniformidade. Os mesmos autores caracterizaram efluentes de quatro diferentes indústrias de papel e celulose e observaram valores distintos da cor entre 264 a 1623 PtCo. A Figura 15 apresenta a porcentagem de descoloração do efluente em função do tempo de irradiação e das concentrações de H₂O₂ através do gráfico de superfície de contorno.

Figura 15. Superfície de contorno para variável-resposta de remoção da cor em função do tempo de irradiação e das concentrações de H₂O₂ (n= 20).



n= número de repetições.

As eficiências de descoloração mais significativas foram observadas com a aplicação das concentrações de 150 e 200 mg.L⁻¹ de H₂O₂, onde prevaleceram índices de remoções de 80 a 100% a partir dos 15 minutos de irradiação. A concentração de 100 mg.L⁻¹ de H₂O₂ também apresentou resultados satisfatórios, com remoção inicial de 60% e de 100% a partir dos 50 minutos de irradiação. A adição do H₂O₂ no processo melhora significativamente a remoção da cor se comparado ao tratamento somente com a radiação UV (CATALKAYA e KARGI, 2007; HERMOSILLA et al., 2015; SOARES et al., 2016).

Nagel-Hassemer et al., (2012) reportam índices de 96% de remoção da cor de efluente têxtil com aplicação do processo UV/H₂O₂ utilizando lâmpada de 250 W e concentração de 200 mg.L⁻¹ de H₂O₂ após 60 minutos de irradiação, o mesmo trabalho concluiu que concentrações superiores a 200 ou 250 mg. L⁻¹ de H₂O₂, não melhoram os índices de remoção da cor e correspondem a um consumo em excesso do oxidante.

Para as concentrações de 15, 30 e 45 mg.L⁻¹ de H₂O₂ os índices de descoloração aumentaram na medida em que o tempo de irradiação foi maior, a partir dos 30 minutos obteve-se remoções de 60 a 75 e 80% respectivamente. Catalkaya e Kargi (2007) e Hermosila et al., (2015) relatam que a adição de H₂O₂ em sistemas de tratamento UV, mesmo que em baixas concentrações, favorecem a remoção da cor. A influência da concentração de H₂O₂ para remoção da cor é justificada, ao passo que em baixas concentrações deste oxidante, a quantidade de radicais •OH gerados pela irradiação UV não é totalmente suficiente para descolorir, degradar, ou mineralizar compostos orgânicos contidos nos efluentes (AHMED et al., 2009).

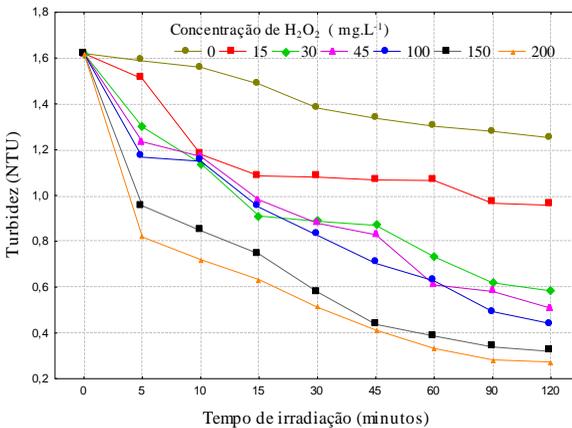
Ao oposto do reportado por Wang et al., (2004), neste estudo a aplicação da radiação UV de forma isolada apresentou remoção significativa da cor. Contudo foi necessário um tempo maior de exposição da amostra para que a cor fosse removida. Nos intervalos de tempo de 90 e 120 minutos de irradiação sem a adição de H₂O₂ a remoção da cor foi de 90%. Neste caso cabe ressaltar a relevância de uma avaliação econômica do sistema, visto que o processo UV ao demandar maior tempo de exposição representaria uma elevação nos custos de tratamento devido aos gastos associados à energia elétrica. A adição de concentrações de H₂O₂ contribui para a viabilidade econômica do processo foto-oxidativo ao reduzir o tempo de irradiação UV.

Alguns valores distintos de descoloração do efluente foram observados nos tempos iniciais de irradiação UV, contudo a partir de 60 minutos todas as concentrações mostraram-se efetivas removendo em média 92 a 100 % da cor presente nas amostras.

Considerando a legislação brasileira para lançamento de efluentes e as condições do corpo receptor no qual a indústria lança suas águas residuárias, todas as concentrações estudadas apresentaram resultados capazes de atender aos requisitos ambientais. Estes resultados também indicam um favorecimento do processo foto-oxidativo na degradação de macromoléculas cromóforas presentes no efluente.

A turbidez do efluente em questão também foi monitorada durante o tratamento do efluente com processo UV/H₂O₂. O efluente biotratado apresentou valores relativamente baixos, em torno de 1,62 NTU. Tang e Chen (2004) mencionam que a elevada turbidez tende a limitar a passagem da luz na amostra, comprometendo a produção de radicais •OH e reduzindo a eficiência do processo. A Figura 16 apresenta o comportamento da turbidez durante os 120 minutos de monitoramento do efluente tratado pelo processo foto-oxidativo.

Figura 16. Evolução da turbidez em função do tempo de irradiação e da concentração de H₂O₂ (n=20).



n= número de repetições.

Todas as concentrações de H₂O₂ promoveram a redução da turbidez. Com a concentração de 15 mg.L⁻¹ a redução da turbidez foi de 41%. As concentrações de 30, 45 e 100 mg.L⁻¹ de H₂O₂ removeram em média 70% da turbidez ao final dos 120 minutos de irradiação.

Nagel-Hassemmer et al., (2012) relatam remoção de 18 a 23% da turbidez de efluente têxtil em 45 e 60 minutos de irradiação utilizando 250 mg.L⁻¹ de H₂O₂. Os mesmo autores reportaram um aumento na turbidez quando testaram concentrações de 350 e 500 mg.L⁻¹ de H₂O₂, o

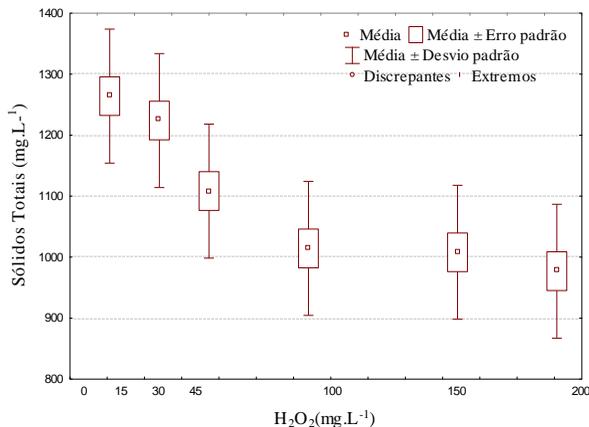
estudo revelou ainda que concentrações acima de 250 mg.L^{-1} não proporcionaram acréscimo na eficiência de remoção da turbidez em 60 minutos de tratamento.

As aplicações de 150 e 200 mg.L^{-1} conduziram os melhores resultados com remoções de até 80% da turbidez. O processo aplicando somente a radiação não favoreceu consideravelmente a remoção da turbidez, ao final dos 120 minutos de irradiação a média de foi de somente 23%.

4.2.2 Sólidos Totais, Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Dissolvidos Totais

A concentração média de sólidos totais encontrado no efluente pós-tratamento biológico foi de 1330 mg.L^{-1} . Na Figura 17 apresenta-se um gráfico *box plot* das concentrações de ST obtidas a partir da aplicação do processo foto-oxidativo.

Figura 17. Gráfico *box plot*, destacando os valores médios de ST obtidos com o monitoramento durante os 120 minutos de irradiação com as diferentes concentrações de H_2O_2 ($n=17$).



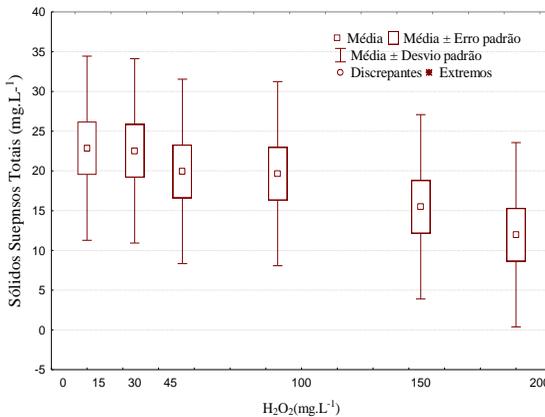
n = número de repetições.

Todas as concentrações de H_2O_2 aliadas à radiação UV foram capazes de reduzir as concentrações de ST presente no efluente. Uma condição restritiva de remoção foi observada quando o efluente recebeu somente a radiação UV sem adição de H_2O_2 , nesta configuração, ao final dos 120 minutos de monitoramento houve somente 11% da redução dos

ST. Melhoras nos índices de remoção foram observados quando foram aplicadas as concentrações de H_2O_2 , com 15 mg.L^{-1} obteve-se uma remoção média de 16%, 30 mg.L^{-1} removeu 27% e 45 mg.L^{-1} atingiu 36% de remoção dos ST aos 120 minutos de irradiação. Uma limitação foi registrada a partir das concentrações de 100 mg.L^{-1} de H_2O_2 , nesta concentração 44,2% dos sólidos foram removidos, enquanto que as concentrações de 150 e 200 mg.L^{-1} removeram em média 48% e 50% respectivamente. Relacionar com a mineralização

Em relação aos SST, a concentração média pós-tratamento biológico foi de $28,8 \text{ mg.L}^{-1}$. Tipicamente os efluentes de indústria de celulose tratados biologicamente apresentam entre 10 a 100 mg.L^{-1} de SST. Amaral (2008) obteve valores semelhantes aos caracterizados neste trabalho, de 20 a 30 mg.L^{-1} . A Figura 18 apresenta o gráfico *box plot* das 8 concentrações de SST obtidas a partir da aplicação do processo foto-oxidativo.

Figura 18. Gráfico *box plot*, destacando os valores médios de SST obtidos com o monitoramento durante os 120 minutos de irradiação nas diferentes concentrações de H_2O_2 ($n=17$).



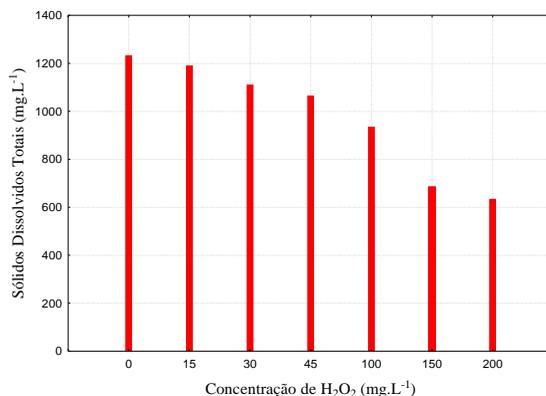
n = número de repetições.

Mais uma vez o processo UV/ H_2O_2 mostrou-se efetivo. Boas reduções das concentrações dos SST foram alcançadas, os índices de remoção variaram entre 80 e 100% ao final do tratamento foto-oxidativo. Com a aplicação somente da radiação UV os resultados obtidos são semelhantes aos apresentados nos ST, houve redução máxima de 11,3%.

Os sólidos dissolvidos totais representam uma parcela de difícil remoção, pois corresponde à matéria recalcitrante do efluente. Este

parâmetro indica que parte da matéria orgânica e inorgânica presente no efluente está dissolvida. Analiticamente substâncias ou partículas com diâmetros inferiores a 45 μm são considerados sólidos dissolvidos (GIORDANO, 2009). A Figura 19 mostra os índices de remoção dos sólidos dissolvidos durante o tratamento foto-oxidativo.

Figura 19. Redução das concentração de SDT após o tratamento foto-oxidativo (n=17).



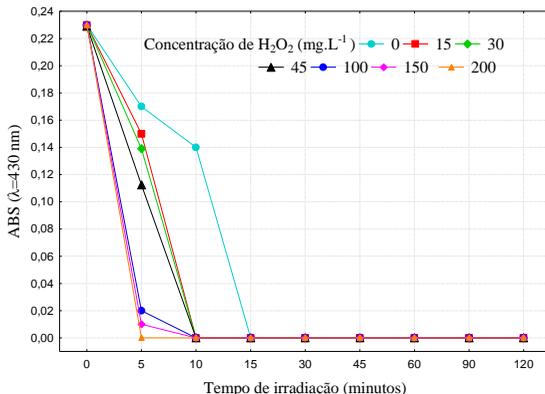
n= número de repetições.

Os melhores índices de remoção dos SDT ocorreram com a aplicação das maiores concentrações de H₂O₂. Contudo os resultados não são satisfatórios. A remoção média alcançada com a aplicação as concentrações de 200, 150 e 100 mg.L⁻¹ foi de 20,3%; enquanto que para as concentrações de 45, 30 e 15 mg.L⁻¹ a remoção foi somente de 9%, estes resultados apontam a baixa eficiência do processo para redução deste parâmetro. Um dos fatores que pode ter contribuído também para a baixa redução dos SDT é a correção do pH, que provoca o aumento de íons em solução e consequentemente acresce a concentração de SDT do efluente.

4.2.3 Lignina e Compostos Aromáticos.

A lignina presente no efluente apresentou comportamento de remoção similar ao receber somente a radiação UV e na presença das diferentes concentrações de H₂O₂. A Figura 20 mostra os decréscimos das concentrações de lignina em função do tempo de irradiação e concentrações de H₂O₂.

Figura 20. Redução da concentração da lignina durante aplicação do processo foto-oxidativo (n= 20).



n= número de repetições.

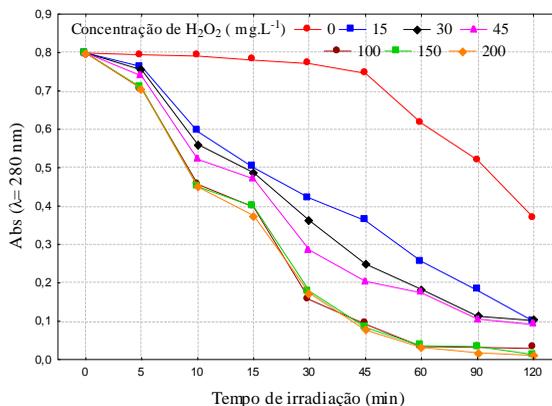
Todas as concentrações de H₂O₂ aliadas à radiação UV foram capazes de remover a lignina presente nas amostras. Porém algumas demandaram um menor tempo de irradiação para a completa remoção, as concentrações de 100, 150 e 200 mg.L⁻¹ removeram 100% da lignina em apenas 5 minutos de irradiação, enquanto que as concentrações de 15, 30 e 45 mg.L⁻¹ exigiram um tempo de 10 minutos. A radiação UV aplicada de forma isolada também removeu toda a lignina do efluente aos 15 minutos de tratamento.

Mehmet e Hamdi (2009) avaliaram a remoção de AOX, nitrogênio total e lignina de efluentes de fábricas de *Kraft* branqueada, pelo processo UV/H₂O₂ e UV/TiO₂/H₂O₂, com lâmpada de 30 W e concentrações de H₂O₂ de 170, 350 e 700 mg.L⁻¹. Em ambos os processos os autores relatam uma constante na concentração da lignina como emprego somente da radiação UV e uma remoção graduada na medida em que adicionou H₂O₂, após 50 minutos de tratamento a remoção do composto foi de 12%.

Ruas (2008) observou comportamento semelhante de remoção da lignina. Os maiores índices de remoção foram de 29%, obtidos a partir da aplicação das concentrações de 250 e 500 mg.L⁻¹ de H₂O₂. Em concordância com os autores, os resultados aqui apresentados mostram uma tendência à redução da lignina quando a amostra é submetida a maiores concentrações de H₂O₂. Este comportamento está associado ao aumento da geração de radicais •OH ocasionados pela adição do H₂O₂.

A determinação dos compostos aromáticos foi realizado através da leitura da absorbância na faixa do UV em 280 nm. A Figura 21 mostra a evolução da absorbância em função das concentrações de H_2O_2 e o tempo de irradiação.

Figura 21. Redução da aromaticidade (absorbância em 280 nm) em função do tempo de irradiação e concentração de H_2O_2 (n=20).



n= número de repetições.

O processo UV/ H_2O_2 aplicado como pós-tratamento biológico intensificou a remoção dos compostos aromáticos presente no efluente. O uso somente da radiação UV também reduziu a aromaticidade, contudo o processo limitou-se a um valor máximo de 64% aos 120 minutos de irradiação. Enquanto que neste mesmo tempo a radiação UV aliada às diferentes concentrações de H_2O_2 removeram em média 87 e 98% dos compostos aromáticos presentes no efluente. Estes resultados indicam que o processo modificou a estrutura destes compostos, transformando-os em fragmentos menores.

Junto ao monitoramento dos compostos aromáticos e da lignina, foi realizado a caracterização inicial das concentrações de fenóis, os resultados mostraram concentrações extremamente baixas. A ausência de maiores concentrações de fenóis neste caso, ocorre porque não há incorporação do licor negro no tratamento biológico da indústria, este efluente que é oriundo da produção da pasta celulósica apresenta espécies resistentes à degradação biológica; neste contexto buscando a viabilidade econômica a indústria que disponibilizou o efluente para o presente estudo implantou um mecanismo que direciona todo o licor negro para

outro sistema de reciclagem e posteriormente o líquido retorna ao processo de produção.

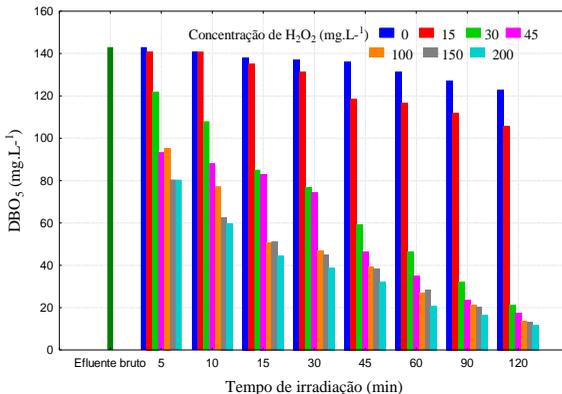
Vários estudos destacam a eficiência do processo UV/H₂O₂ na remoção de fenóis. Brito-Pelegrini et al., (2009) ressaltam a importância do processo UV/H₂O₂ na degradação de compostos fenólicos, quando obtiveram uma remoção de 92% em 90 minutos de irradiação. Ahmed et al., (2009) relata um rápido desaparecimento de fenóis durante o tratamento UV/H₂O₂. De acordo com Mansouri et al., (2007), a degradação do fenol por POA ocorre via ataque do radical •OH às moléculas de fenol nas posições 2 e 4 em relação ao grupo •OH do anel aromático.

Todos os resultados indicam a ocorrência de várias etapas na oxidação fotoquímica de compostos orgânicos, iniciando com a degradação de derivados da lignina, compostos aromáticos e ácidos carboxílicos alifáticos que são mineralizados e convertidos em CO₂ e H₂O.

4.2.4 Matéria Orgânica (DBO₅, DQO)

A caracterização do efluente revelou que o processo de tratamento biológico na indústria remove 60% da carga orgânica, ou seja, o mínimo exigido pela legislação em vigor disposta na Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. A Figura 22 mostra a redução da DBO₅ após o tratamento foto-oxidativo do efluente.

Figura 22. Redução da DBO₅ para as diferentes concentrações de H₂O₂ aplicadas em função do tempo de irradiação UV (n=17).



n= número de repetições.

O emprego somente da radiação UV não favoreceu o processo de remoção da DBO₅, aos 120 minutos de irradiação a remoção limitou-se a 14%. Entretanto todas as concentrações de H₂O₂ foram capazes de reduzir a DBO₅. A concentração de 15 mg.L⁻¹ promoveu uma remoção de 26% aos 120 minutos de irradiação. Neste mesmo tempo, as aplicações de 30 e 45 mg.L⁻¹ reduziram 85% da DBO₅. Com 100, 150 e 200 mg.L⁻¹ obteve-se uma remoção em torno de 92%.

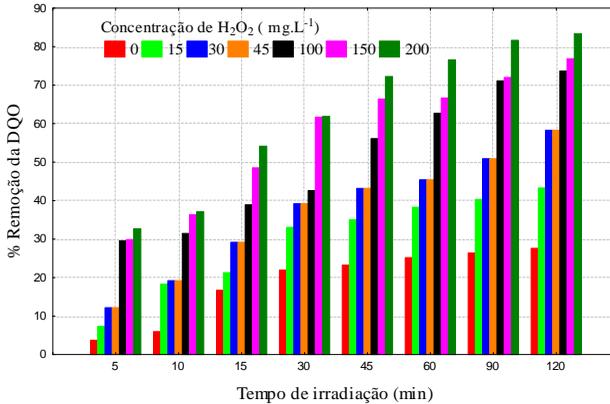
O processo foto-oxidativo alterou a biodegradabilidade das amostras. O efluente tratado biologicamente apresentou uma biodegradabilidade de 0,41; após o tratamento foto-oxidativo esta relação decaiu para 0,21 com a aplicação das cinco maiores concentrações de H₂O₂ ocasionando a perda da biodegradabilidade. O oposto foi observado com a aplicação da menor concentração de H₂O₂ testada, com 15 mg.L⁻¹ ocorreu um aumento da biodegradabilidade das amostras em 5%. Estes resultados divergentes são justificados pela ocorrência da desproporção dos índices de remoção da DBO₅ e da DQO pelas diferentes concentrações de H₂O₂ aplicadas no processo. Deste modo, é possível concluir que a concentração de 15 mg.L⁻¹ de H₂O₂ foi efetiva na remoção de espécies recalcitrantes, aumentando a biodegradabilidade do efluente. E as demais concentrações de H₂O₂ testadas promoveram a mineralização transformando compostos recalcitrantes em CO₂ e H₂O.

Mounteer et al., (2007) reportaram a perda da biodegradabilidade ao tratarem efluentes oriundos de indústrias de papel e celulose com processo UV/H₂O₂ utilizando lâmpada de 125 W e concentrações de H₂O₂ que variaram entre 68 a 340 mg.L⁻¹.

Ruas et al., (2012) relatam um significativo aumento da biodegradabilidade do efluente de 0,05 para 0,2 após a aplicação de 250 mg.L⁻¹ de H₂O₂ em apenas 15 minutos de irradiação.

Em relação a DQO, a Figura 23 mostra os índices de remoção deste parâmetro para cada concentração de H₂O₂ aplicada em função do tempo de irradiação. Estes resultados correspondem aos valores reais da DQO, com as interferências do H₂O₂ devidamente corrigidas pelo método de Adição-padrão conforme descrito no item 5.3.

Figura 23. Eficiência da remoção da DQO obtida a partir das diferentes concentrações de H_2O_2 nos 120 minutos de tratamento.

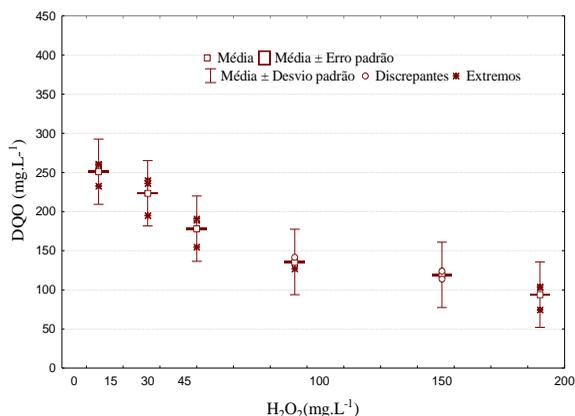


A aplicação somente da radiação UV não foi suficiente para remoção da DQO, o valor máximo foi de 27,6% e atingido aos 120 minutos de tratamento. A adição de H_2O_2 promoveram maiores remoções. O mesmo comportamento foi observado por Tarek et al., (2011).

Com 15 mg.L^{-1} de H_2O_2 a remoção foi de 43% aos 120 minutos de irradiação. Neste mesmo tempo, a aplicação 30 mg.L^{-1} de H_2O_2 resultou em 58,3% de redução da DQO. Com 45 e 100 mg.L^{-1} obteve-se 73% de remoção da DQO. As concentrações de 150 e 200 mg.L^{-1} de H_2O_2 foram as que proporcionaram os melhores resultados na remoções da DQO, com valores na ordem de 76 e 84%. Tarek et al., (2011) avaliaram o processo foto-oxidativo UV/ H_2O_2 com lâmpada de 250 W e com concentração de 5 g.L^{-1} de H_2O_2 , obtiveram remoção de 55,6% da DQO em um tempo de irradiação de 75 minutos. O mesmo estudo revelou um efeito negativo para concentração aplicada, o excesso do agente oxidante não promoveu maiores índices de remoção da DQO, contudo aumentou a biodegradabilidade do efluente passando de 0,21 para 0,7. Silva (2007), operou um reator fotoquímico com as mesmas características deste trabalho, exceto as concentrações de H_2O_2 que variaram entre 100 e 1100 mg.L^{-1} . A autora relata que os melhores índices de remoção da DQO foram obtidos com aplicação de 500 mg.L^{-1} de H_2O_2 em 140 minutos de irradiação, resultando em 60% de redução da DQO. Ahmed et al., (2009) reporta significativas remoções de DQO tratando efluentes de papel e celulose pelo UV/ H_2O_2 , após 300 minutos de irradiação e aplicação de 2100 mg.L^{-1} de H_2O_2 , os índices de remoção ficaram acima de 90%.

Os resultados obtidos no presente estudo apontam que as concentrações de H_2O_2 aplicadas não foram excessivas, uma vez que o tratamento foto-oxidativo apresentou índices satisfatórios na oxidação de substâncias orgânicas. Quando há excesso de H_2O_2 no processo, o oxidante reage como agente inibidor da produção de radicais $\bullet\text{OH}$ comprometendo a taxa de remoção de compostos orgânicos (BADAWY et al., 2006; SOARES et al., 2016). O forte poder de oxidação dos radicais $\bullet\text{OH}$ e de outros oxidantes produzidos na foto decomposição do H_2O_2 são fatores responsáveis pela boa efetividade do processo UV/ H_2O_2 ; (MAMANE et al., 2007; PEREIRA, 2007; RUAS et al., 2012). A Figura 24 apresenta um gráfico *box plot* das concentrações de DQO após o tratamento do efluente via processo foto-oxidativo.

Figura 24. Gráfico *box plot*, destacando os valores médios de DQO obtidos em 120 minutos da aplicação do processo foto-oxidativo (n=17).

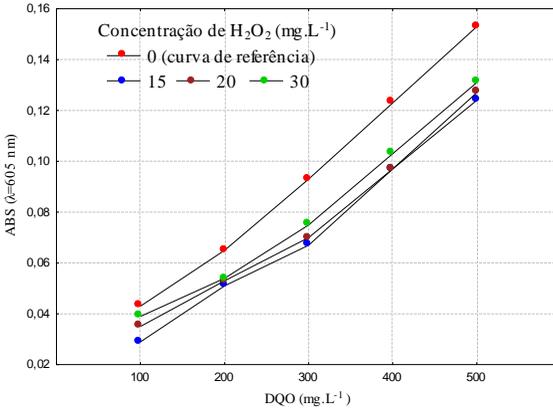


n= número de repetições.

4.3 CORREÇÕES DA INTERFERÊNCIA DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA DQO

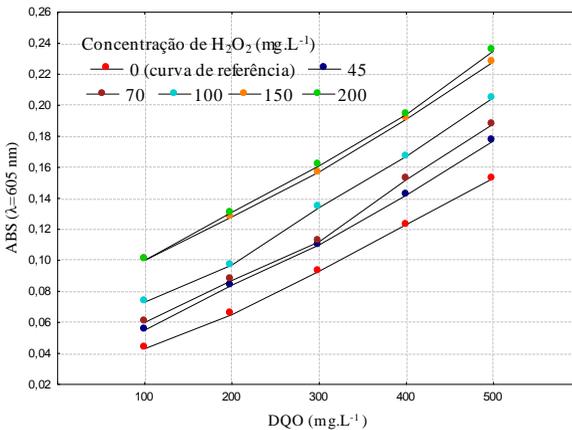
O método de Adição-padrão permitiu verificar a interferência do H_2O_2 nos ensaios de DQO. O acréscimo da absorvância esteve diretamente relacionado com o residual do H_2O_2 presente nas amostras. A partir das curvas obtidas verificou-se que as concentrações iniciais de 15, 20 e 30 mg.L⁻¹ de H_2O_2 não ocasionaram aumento da absorvância, conforme apresenta a Figura 25.

Figura 25. Curvas analíticas da DQO com as concentrações de H_2O_2 que não causaram interferências nos resultados da DQO.



Comportamento diferente foi observado quando testadas as concentrações de 45, 100, 150 e 200 mg.L^{-1} de H_2O_2 , pois estas acresceram consideravelmente os valores da absorvância, conforme mostra a Figura 26. De acordo com Rabello (2005), um residual de H_2O_2 acima de 50 mg.L^{-1} causa acréscimo na DQO.

Figura 26. Curvas analíticas da DQO com as concentrações de H_2O_2 que apresentaram interferência nos resultados da DQO.



Detectado as alterações ocorridas na DQO devido à presença do H_2O_2 , procedeu-se a correção dos valores obtidos da DQO real nas amostras do efluente tratado pelo processo foto-oxidativo. Esta correção foi efetuada através da equação da reta do branco, obtendo-se uma relação

linear entre as concentrações de H_2O_2 e os valores de DQO. A Tabela 8 apresenta as equações das retas de regressão linear obtidas através das curvas. A reta com 0 mg.L^{-1} de H_2O_2 corresponde à curva de referência, na qual as amostras não receberam adição de H_2O_2 .

Tabela 8. Equações das retas de regressão linear das curvas.

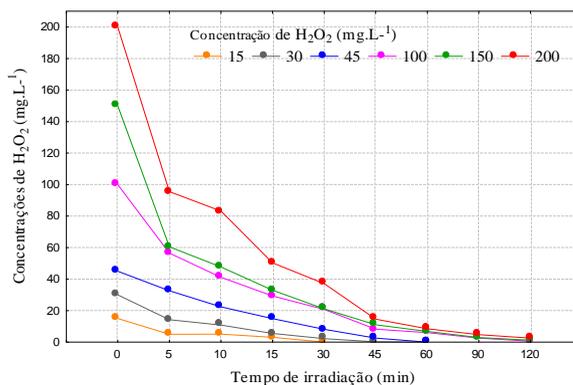
H_2O_2 (mg.L^{-1})	Equações das retas
0	$y = 0,028x + 0,0109$; $R^2 = 0,9977$
45	$y = 0,028x + 0,0305$; $R^2 = 0,9949$
70	$y = 0,033x + 0,0235$; $R^2 = 0,9945$
100	$y = 0,033x + 0,0350$; $R^2 = 0,9949$
150	$y = 0,033x + 0,0611$; $R^2 = 0,9983$
200	$y = 0,033x + 0,0643$; $R^2 = 0,9959$

Correlacionando o H_2O_2 e a DQO presentes nas amostras, foram obtidos os valores reais da DQO conforme descrito no item 5.2.4.

4.4 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL

O comportamento das concentrações de H_2O_2 foi monitorado durante os 120 minutos de irradiação UV, nos mesmos intervalos das coletas realizadas para determinação dos outros parâmetros de interesse. A Figura 27 apresenta o perfil de decaimento das concentrações de H_2O_2 durante o tratamento do efluente com o processo foto-oxidativo.

Figura 27. Decréscimo das concentrações de H_2O_2 ao longo dos 120 minutos de irradiação (n= 17).



n= número de repetições.

O tempo necessário para que o H_2O_2 fosse consumido na reação foi diferente para cada concentração aplicada. Entretanto, pode se observar que após os instantes iniciais de irradiação ocorre um decaimento em todas as concentrações de H_2O_2 . A Figura 28 apresenta as cubetas com amostras do efluente tratado com 200 mg.L^{-1} de H_2O_2 nos intervalos de tempo de 5, 10, 15, 30, 45 e 60 minutos de irradiação. O efluente tratado com esta concentração de H_2O_2 apresentou os melhores índices de remoção de cor (conforme apresentado no item 5.2.1). Desta maneira é possível afirmar que a coloração das amostras nas cubetas corresponde somente presença de H_2O_2 residual do processo, que reagiu com o íon vanadato e coloriu às amostras.

Figura 28. Coloração indicativa da presença de H_2O_2 nas amostras do efluente tratado.



É possível observar que a coloração mais intensa ocorreu nas amostras coletadas nos primeiros minutos de irradiação, indicando a presença de maiores concentrações de H_2O_2 .

O efluente submetido ao tratamento foto-oxidativo com as concentrações de 15, 30 e 45 mg.L^{-1} apresentou ausência total do oxidante a partir dos 30 e 45 minutos de irradiação. Nas amostras tratadas com as concentrações de 100, 150 e 200 mg.L^{-1} de H_2O_2 o residual foi inferior a 3% ao final dos 120 minutos de irradiação.

Comparando aos resultados alcançados por Ruas (2008), os resultados aqui obtidos foram bastante satisfatórios, isso por que o mesmo autor verificou o consumo de diferentes concentrações de H_2O_2 (50, 100, 250 e 500 mg.L^{-1}) em 60 minutos de irradiação com lâmpada de 15 W, ao final do tempo de exposição observou que o decréscimo das concentrações de H_2O_2 também foram diferentes para cada concentração aplicada, com 50 mg.L^{-1} de H_2O_2 o residual foi de 12 mg.L^{-1} . Com 100 mg.L^{-1} de H_2O_2 o residual foi de 39 mg.L^{-1} . As concentrações de 250 a

500 mg.L⁻¹ de H₂O₂ conferiram às amostras um residual de 51 e 61,5 mg.L⁻¹, respectivamente. Cabe aqui ressaltar que a lâmpada utilizada neste trabalho possui uma potência superior à lâmpada que Ruas (2008) utilizou, e conseqüentemente emitiu uma radiação maior, desta maneira observa-se que a intensidade de radiação é um fator que interfere na decomposição do H₂O₂ e conseqüentemente na eficiência do processo.

Com a finalidade de verificar a velocidade média da decomposição do H₂O₂ para cada concentração aplicada, foram realizados cálculos determinados pela razão entre a variação da concentração do H₂O₂ e o intervalo de tempo de irradiação. A velocidade de uma reação nos diz quão rápido um número de mols de uma espécie química está sendo consumida para formar outra (FOGLER, 2013). Para Nogueira (2010) as equações ou leis de velocidade determinadas por experimentos cinéticos apontam a variação da concentração de uma espécie molecular em relação ao tempo como uma função matemática da constante de velocidade e da concentração da espécie. Inicialmente a equação 9 foi usada para verificar a ordem da reação do H₂O₂.

$$\frac{1}{Ca} - \frac{1}{Ca0} = K \times t \quad (9)$$

Onde:

Ca = concentração final do H₂O₂ (mg.L⁻¹).

Ca0 = concentração inicial do H₂O₂ (mg.L⁻¹).

K= constante de velocidade.

T = tempo da reação (s).

Os cálculos revelaram que a constante cinética da reação do H₂O₂ era de segunda ordem, a partir desta informação foram calculadas as constantes de velocidades, dadas pela equação 10.

$$-ra = k \times Ca^2 \quad (10)$$

Onde:

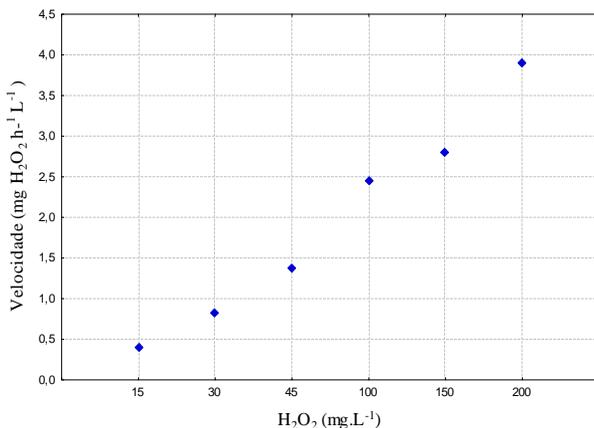
- ra = velocidade da reação (mg H₂O₂ h⁻¹ L⁻¹).

K = constante específica da reação.

Ca = concentração final do H₂O₂ (mg.L⁻¹).

A Figura 29 mostra a velocidade média de decomposição do H₂O₂ durante os 120 minutos de irradiação.

Figura 29. Velocidade média da decomposição do H_2O_2 ao longo do tempo de irradiação.



Os cálculos da constante específica de velocidade (K) mostraram que a velocidade da reação de decomposição do H_2O_2 foi maior nos primeiros minutos de tratamento, seguindo uma tendência de linearidade. Estes resultados eram esperados, uma vez que a velocidade das reações químicas é mais rápida quando se tem maior disponibilidade do oxidante.

4.5 ESPÉCIES IÔNICAS

A detecção de espécies iônicas presentes no efluente foi realizada através da cromatografia iônica. De acordo com Guise (2003), a separação de íons que ocorre na coluna cromatográfica segue uma ordem, primeiramente são eluídas os ânions valentes, seguidos dos monovalentes e dos trivalentes, desta maneira para análise de íons inorgânicos em cromatografia iônica a sequência de quantificação é a seguinte: cloreto, nitrito, nitrato, fosfato, acetato e sulfato.

Para as análises das amostras foram estabelecidas as curvas de calibração com soluções de cloreto, nitrito, nitrato, sulfato, acetato e fosfato. A Figuras 30 e 31 mostram a quantificação iônica de cloreto e nitrato encontrados nos cromatogramas das amostras do efluente pós-tratamento biológico e pós-tratamento fotoquímico em intervalos de tempo de 15 minutos de irradiação UV.

Figura 30. Quantificação iônica de cloretos no efluente durante 120 minutos de tratamento fotoquímico em função da concentração e H_2O_2 .

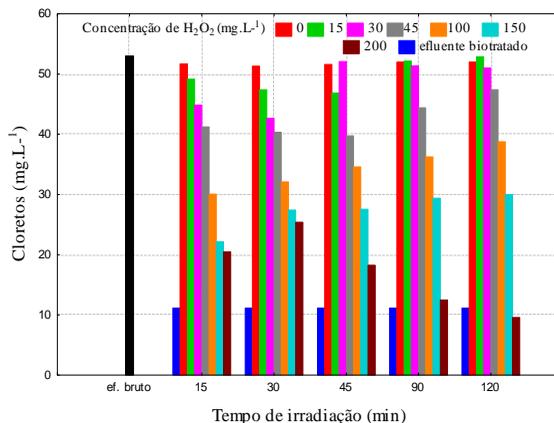
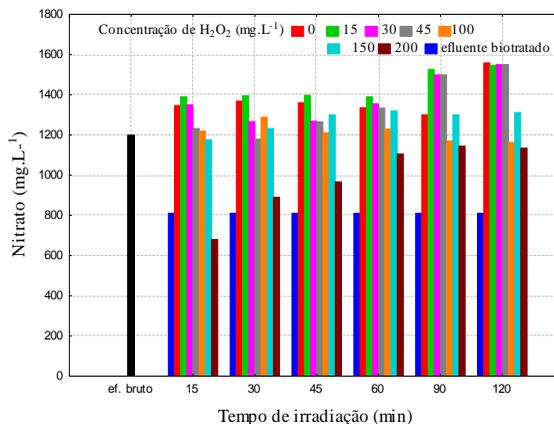


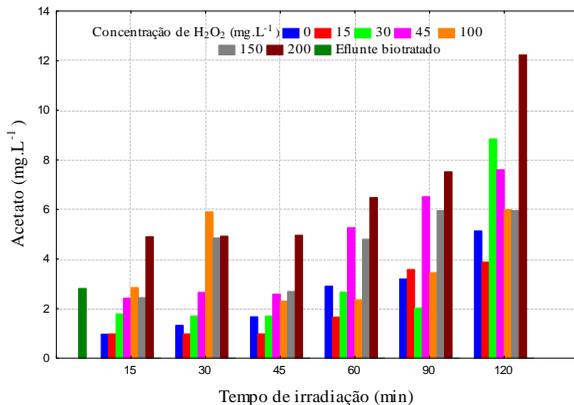
Figura 31. Quantificação iônica de espécies de nitrato no efluente durante 120 minutos de tratamento foto-oxidativo.



Para ambas as espécies não houve variações significativas durante os intervalos de tempo em relação ao efluente bruto. Já no efluente tratado biologicamente, foram observados alguns acréscimos em suas concentrações, principalmente a partir dos 90 minutos de irradiação com a aplicação de 15, 30 e 45 mg.L^{-1} de H_2O_2 .

As análises de cromatografia também revelaram a presença de acetato nas amostras, a Figura 32 mostra que houve um acréscimo desta espécie em função das concentrações de H_2O_2 e do tempo de irradiação.

Figura 32. Acréscimo das concentrações de acetato nas amostras tratadas pelo processo foto-oxidativo.



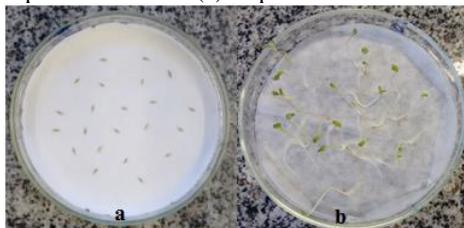
O aumento das concentrações de acetato ocorreu de forma progressiva em função das maiores concentrações de H₂O₂ e do tempo de irradiação UV. Este comportamento indica que o processo foto-oxidativo apresentou boa oxidação. O aparecimento do acetato ocorre quando há ruptura das duplas ligações carbono-carbono presentes nos compostos e a subsequente oxidação dos carbonos terminais, e conseqüentemente ocorre o surgimento de compostos carboxílicos (GUISE, 2003; MALIK et al., 2004).

Em relação ao sulfato, a caracterização inicial revelou concentrações de 17 mg.L⁻¹ no efluente bruto, bem como sua ausência no efluente tratado biologicamente. Os cromatogramas do efluente bruto, pós-tratamento biológico e tratado pelo processo foto-oxidativo se encontram no Anexo 2.

4.6 TOXICIDADE

A toxicidade do efluente foi avaliada através de ensaios de fitotoxicidade utilizando sementes de alface (*Lactuca sativa*). Brito-Pelegrini et al., (2009), relatam o bom desempenho destes organismos para ensaios toxicológicos em efluentes, a alta sensibilidade ao estresse químico e a rápida germinação são características que contribuem para a representatividade dos resultados. A Figura 33 apresenta as placas com as sementes testes semeadas e germinadas.

Figura 33. Teste de toxicidade fundamentado na germinação de sementes de *Lactuca sativa*, preparo da semente (a) e após 5 dias de incubação (b).



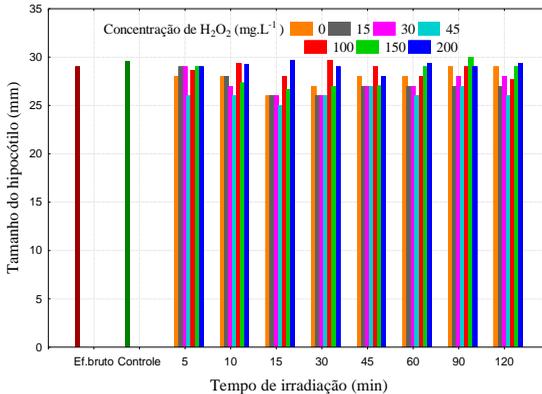
Amostras dos efluentes biotratado e bruto, também foram submetidos aos ensaios de toxicidade. Ambos não apresentaram alterações no comportamento das variáveis monitoradas. Furley (2009) relata que a toxicidade dos efluentes de papel e celulose geralmente está relacionada com os resíduos de compostos clorado, tais como dioxinas e furanos, devido ao uso de cloro na etapa de branqueamento do papel, isto justifica a ausência da toxicidade na caracterização dos efluentes bruto, uma vez que a indústria não contempla em seu arranjo produtivo a etapa de branqueamento da polpa. Contudo o trabalho de avaliação prosseguiu investigando a possível formação de compostos intermediários pós-tratamento foto-oxidativo. De acordo com Shu et al., (2013), o processo UV/H₂O₂ é eficaz na remoção de diversos contaminantes, mas carrega o risco de produzir subprodutos tóxicos.

As respostas da toxicidade aqui apresentadas são inerentes à avaliação do efluente tratado via processo foto-oxidativo, com as 6 concentrações de H₂O₂, durante 120 minutos de irradiação. Todas as respostas foram comparadas com as respostas produzidas pelo controle positivo.

A avaliação da germinação contabilizou as sementes que germinaram, dentre as 60 que compreendem a triplicata, nos diferentes tratamentos aplicados. Como critério base foram consideradas germinadas as sementes nas quais visivelmente surgiram o aparecimento da radícula da planta. Baseado nestes princípios de avaliação, não foram detectados efeitos que comprometessem a capacidade germinativa do organismo teste. A taxa de germinação encontrada foi de 96%. Freitas (2008) avaliando a toxicidade de águas contaminadas por toxinas, tratadas por diferentes POA, obteve uma taxa de germinação variada entre 90 a 100% após o tratamento foto-oxidativo. Young et al., (2012), ressalta que índices de germinação acima de 80% são suficientes para desconsiderar os possíveis efeitos negativos sobre germinação.

O crescimento do hipocótilo também não sofreu alterações consideráveis quando exposto às diferentes amostras do efluente tratado, conforme mostra a Figura 34.

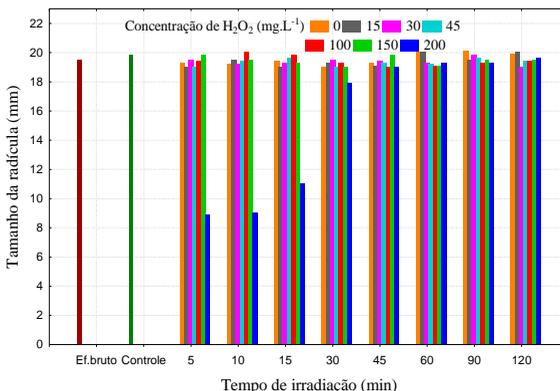
Figura 34. Desenvolvimento do hipocótilo em função do tratamento foto-oxidativo.



Enquanto que a média do comprimento do hipocótilo das plantas controle foi de 29,3 mm com desvio padrão de 0,3; a média geral do comprimento do hipocótilo obtidas em todos os tratamentos foi de 27,4 mm com desvio padrão de 0,24. Estatisticamente, estes resultados não apresentam diferenças relevantes.

Em relação ao desenvolvimento da raiz, apenas a concentração de 200 mg.L⁻¹ de H₂O₂ promoveu uma notável inibição em seu crescimento, conforme mostra a Figura 35.

Figura 35. Crescimento da raiz das plantas em função do tratamento foto-oxidativo.



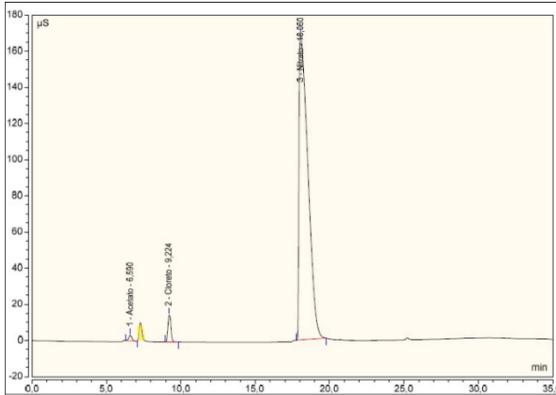
É possível observar que nos primeiros 5 minutos de tratamento houve redução de 54,5% no crescimento da raiz, sendo este o maior efeito tóxico registrado. Aos 10 minutos a redução foi de 42% e aos 15 minutos 9,6%. Entretanto este efeito negativo desapareceu ao longo do tempo de tratamento. A Figura 36 mostra uma comparação entre as sementes germinadas de *Lactuca sativa* que receberam amostras do efluente tratado com 200 mg.L⁻¹ de H₂O₂ no tempo de 5 minutos de irradiação e as que receberam amostras do efluente tratado no tempo de irradiação de 30 minutos.

Figura 36. *Lactuca sativa* que recebeu amostra do efluente tratado com 200 mg.L⁻¹ de H₂O₂ no tempo de 5 minutos de irradiação, com comprometimento no desenvolvimento da raiz (a). E *Lactuca sativa* desenvolvidas de maneira normal (b) com amostras de efluente 200 mg.L⁻¹ de H₂O₂ no tempo de 30 minutos de irradiação.



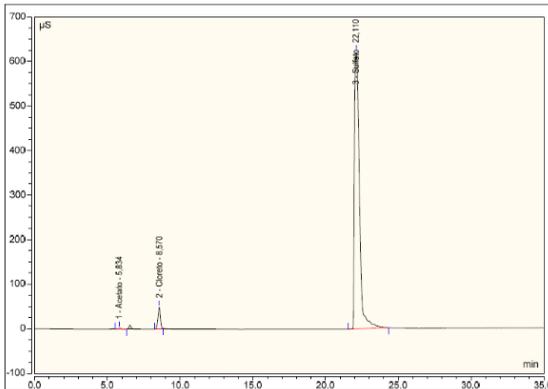
Os efeitos inibitórios do crescimento da raiz desapareceram a partir dos 30 minutos de irradiação, possivelmente as maiores concentrações de H₂O₂ contribuíram para a formação de algum subproduto tóxico não identificado que atuou durante o tempo em que a disponibilidade de H₂O₂ era maior, cedendo sua ação na medida em que o tempo de irradiação foi prolongado e a concentração de H₂O₂ reduzida. As imagens obtidas pela cromatografia iônica (Figura 37) revelam a presença de um pico não identificado que provavelmente corresponde ao composto que causou o efeito negativo no crescimento da raiz da planta.

Figura 37. Cromatograma da amostra tratada com 200 mg.L⁻¹ de H₂O₂ aos 5 minutos de irradiação, com aparecimento de um pico não identificado entre as bandas de acetato e cloreto.



Assim como em outros cromatogramas (Apêndice 2), a Figura 38 mostra a ausência do mesmo pico apresentado na Figura 37, esta imagem corresponde ao efluente tratado com a concentração de 200 mg.L^{-1} de H_2O_2 em 30 minutos, o qual não apresentou nenhum efeito inibitório no desenvolvimento dos organismos testes.

Figura 38. Cromatograma da amostra do efluente tratado biologicamente, presença picos identificados de acetato, cloreto e nitrato e ausência de picos não identificados.



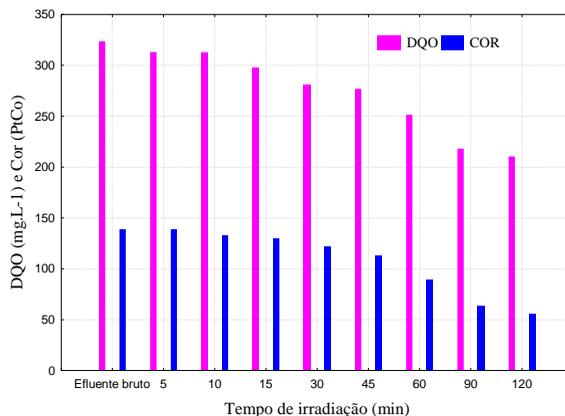
Garcia et al., (2009) avaliou a toxicidade de efluentes têxteis após tratamento com $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, o processo aumentou a toxicidade durante um certo tempo de exposição, entretanto ao final do processo, todas as amostras tratadas apresentaram uma toxicidade inferior à do efluente bruto. Resultados de estudos anteriores asseguram que o

tratamento de efluentes pelo processo foto-oxidativo UV/H₂O₂ reduzem a toxicidade das amostras. Brito-Pelegrini et al., (2009) obtiveram redução de 80% toxicidade no efluente de chorume. Grangeiro (2014) aplicou o mesmo processo em efluente de lavagem do biodiesel, caracterizado como potencialmente tóxico, a autora obteve um aumento de 26% na germinação da *Lactuca sativa* em relação ao efluente bruto e 60% de aumento no crescimento da planta. Kern (2012) observou redução da toxicidade em efluente hospitalar tratado por processo de ozonização fotocatalítica, um aumento do comprimento total das raízes foi registrado indicando efeitos positivos e eficiência dos métodos de tratamento em degradar poluentes responsáveis pela inibição do desenvolvimento da planta.

4.7 TESTES COM EFLUENTE SEM CORREÇÃO DO PH

Para fins de comparação dos resultados obtidos com o processo foto-oxidativo em pH ácido fixado em 2,5 foram realizados ensaios em pH natural do efluente, ou seja, na faixa de 7,3 sem qualquer correção. Nesta etapa, o efluente foi tratado pelo processo foto-oxidativo com a concentração de 150 mg.L⁻¹ de H₂O₂; esta concentração foi selecionada por apresentar bons índices de remoção dos parâmetros estudados e não conferir toxicidade ao efluente. Os parâmetros analisados foram: DQO, cor e turbidez. A Figura 39 mostra os resultados obtidos para DQO e cor.

Figura 39. Remoções da DQO e da cor, com a aplicação de 150 mg.L⁻¹ H₂O₂ em pH natural do efluente (n=3).



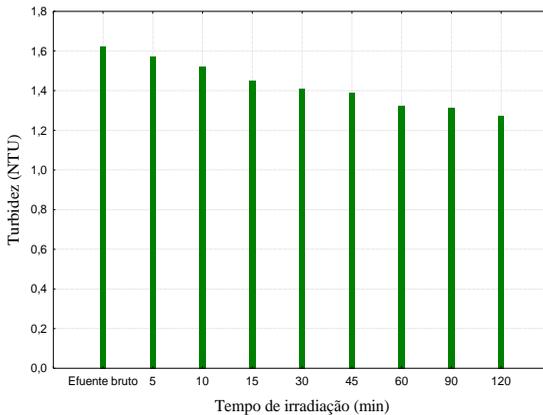
n= número de repetições.

Os resultados indicam uma limitação na remoção da DQO, ao final dos 120 minutos de irradiação somente 35% da DQO da amostra foi removida. Em pH 2,5 com a adição da mesma concentração de H_2O_2 o mesmo índice de remoção foi alcançado aos 5 minutos de irradiação. Estes resultados indicam a baixa efetividade do processo UV/ H_2O_2 aplicado em efluentes da indústria de papel e celulose em pH neutro, bem como sua limitação em oxidar substâncias orgânicas nestas configurações.

Na remoção da cor os resultados foram mais satisfatórios, aos 120 minutos de irradiação a remoção da cor foi de 60%. Entretanto nesta mesma concentração de H_2O_2 em pH 2,5 este índice de remoção foi obtido nos primeiros 10 minutos de irradiação, com remoção total da cor aos 60 minutos de irradiação.

Dentre os três parâmetros avaliados com pH natural do efluente, a turbidez apresentou os piores resultados, aos 120 minutos de irradiação ocorreu somente 21% de remoção, conforme apresenta a Figura 40. Com a mesma concentração de H_2O_2 neste mesmo tempo de irradiação e em pH ácido a média de remoção foi de 80%.

Figura 40. Remoções da turbidez com a aplicação de $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 em pH natural do efluente (n=3).



n= número de repetições.

4.8 SÍNTESE DOS MELHORES RESULTADOS APÓS A APLICAÇÃO DO PROCESSO UV/H₂O₂

A partir do monitoramento dos parâmetros estudados, na Tabela 9 são apresentados os melhores resultados obtidos com a aplicação do processo UV/H₂O₂.

Tabela 9. Melhores resultados dos parâmetros monitorados em função do tempo de irradiação UV e concentração de H₂O₂.

Parâmetro	Efluente Pós-Biológico	Efluente Pós-Processo UV/H₂O₂	H₂O₂ (mg.L⁻¹)	Tempo de Irradiação UV (min)
Acetato (mg.L ⁻¹)	2,71	12,23	200	120
Cor (PtCo)	139	2	150	30
Compostos Aromáticos (λ =280 nm)	0,799	0	200	120
Cloretos (mg.L ⁻¹)	11,15	9,58	200	120
DQO (mg.L ⁻¹)	341	54	200	120
DBO₅ (mg.L ⁻¹)	142,87	11,78	200	120
Nitrato (mg.L ⁻¹)	811,43	680,46	200	15
Lignina (λ=430 nm)	0,255	0	100	5
ST (mg.L ⁻¹)	1265	658	200	120
SST (mg.L ⁻¹)	28,8	0	200	60
SDT (mg.L ⁻¹)	1236,2	635	200	120
Turbidez (NTU)	1,62	0,27	200	200

Considerando os índices de remoção dos parâmetros monitorados e com base nas análises estatísticas, dentre as seis concentrações de H₂O₂ testadas, a que apresentou os melhores resultados foi 200 mg.L⁻¹. Entretanto nos primeiros 30 minutos de irradiação UV, esta mesma concentração apresentou um efeito negativo considerado tóxico reduzindo o crescimento das raízes da *Lactuca Sativa*, organismos-teste deste trabalho, e por este motivo 150 e 100 mg.L⁻¹ de H₂O₂ são as concentrações que se destacaram neste estudo.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A avaliação dos resultados obtidos no estudo do processo UV/H₂O₂ aplicado no tratamento de efluentes das indústria de papel e celulose permite as seguintes conclusões:

- ✓ A cor desapareceu progressivamente ao longo do tempo de tratamento. O aumento das concentrações de H₂O₂ conduziram maiores remoções da cor. Aos 5 minutos de tratamento, o efluente apresentou valores de cor inferior a 75 PtCo, atendendo aos requisitos impostos pela legislação para lançamento de em águas doce classe II. Aos 120 minutos de irradiação as concentrações testadas apresentaram índices de remoção entre 71 e 100%.
- ✓ Para a turbidez, os maiores índices ocorreram em função da aplicação das maiores concentrações de H₂O₂, a redução máxima foi de 83%.
- ✓ Na remoção dos ST e SST todas as concentrações de H₂O₂ testadas foram efetivas. Foram alcançados remoções na ordem de 16 a 50% para os ST e de 80 a 100% para os SST. Para os sólidos dissolvidos a remoção máxima foi de 20,3% com a aplicação das três maiores concentrações de H₂O₂.
- ✓ O processo UV/H₂O₂ foi efetivo na oxidação de substâncias orgânicas, apresentando redução da DQO em 84% com a aplicação de 100, 150 e 200 mg.L⁻¹ de H₂O₂ aos 120 minutos de irradiação; e redução da DBO₅ em 91% com a aplicação das concentrações de 150 e 200 mg.L⁻¹ de H₂O₂
- ✓ O tempo de irradiação de 120 minutos do efluente no reator fotoquímico foi suficiente para que não restasse residual de H₂O₂ nas amostras, em todas as concentrações de H₂O₂ aplicadas.
- ✓ A velocidade da reação de decomposição do H₂O₂ foi maior nos primeiros minutos de tratamento, sendo reduzida na medida em que a concentração do oxidante era menor.

- ✓ O efluente bruto e pós-tratamento biológico, assim como o efluente tratado pelo processo foto-oxidativo não apresentaram toxicidade. Exceto quando foi exposto à concentração de 200 mg.L⁻¹ de H₂O₂, os resultados indicam o aparecimento de algum composto intermediário. No entanto o efeito negativo desapareceu aos 30 minutos de irradiação.
- ✓ A aplicação da radiação UV de forma isolada foi efetiva na remoção da cor, atingindo redução na ordem de 90%, na remoção dos compostos aromáticos com 64% e na redução da lignina com remoção de 100%. Contudo não foram alcançados resultados satisfatórios na remoção da DQO onde se obteve 27,6% de redução. Para a DBO₅ a remoção máxima foi de 14%, para a turbidez 23%, para os ST e SST 11% e 11,3%.
- ✓ O processo UV/H₂O₂ aplicado em pH natural do efluente não apresentou bons resultados. Demandou maior tempo de irradiação para remoção da cor; apresentou limitações na remoção da DQO e da turbidez.
- ✓ Com base nos índices de remoção e nas análises estatísticas, dentre as 6 concentrações de H₂O₂ trabalhadas, a que apresentou melhores resultados para os parâmetros monitorados foi a dosagem de 150 mg.L⁻¹. Acima desta concentração foi observado efeito tóxico nos primeiros 15 minutos de irradiação. O mesmo efeito desapareceu a partir dos trinta minutos de tratamento.
- ✓ Em relação ao tempo de tratamento, os resultados mostraram que não há necessidade de 120 minutos de irradiação para que o efluente atenda aos padrões de lançamento exigidos pela legislação ambiental vigente.
- ✓ Considerando os gastos associados à energia elétrica empregada no processo foto-oxidativo e a melhoria da qualidade do efluente, o tempo indicado para tratamento do efluente estudado é de 15 minutos.

Algumas sugestões de trabalhos futuros da aplicação do processo UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes da indústria papelarias são:

- ✓ Investigar e identificar a presença de possíveis compostos intermediários formados durante a aplicação do processo.
- ✓ Aplicação do processo como pré tratamento de efluentes.
- ✓ Avaliar o uso de lâmpadas com diferentes potências.

Vários estudos registram a efetividade dos processos oxidativos no tratamento de efluentes oriundos das indústrias de papel e celulose, porém grande parte destes possuem foco na remoção de parâmetros listados na legislação ambiental. A necessidade de completar lacunas em relação ao comportamento desses processos alternando variáveis podem intensificar e melhorar sua aplicabilidade real.

REFERÊNCIAS

ABRAF. Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas. **Anuário estatístico ABRAF 2013 ano base 2012/ABRAF**. Brasília, 2013.

AHMED, B.; MOHAMED, H.; LIMEM, E.; NASR, B. Degradation and mineralization of organic pollutants contained in actual pulp and paper mill wastewaters by a UV/H₂O₂ process. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 3370-3379, 2009.

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebatch effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₃/UV-A process. **Water Research**, n.36, p.1143-1145, 2002.

ALI, M.; SREEKRISHANAN, T. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. **Advances in Environmental Research**, v. 5, p. 175-196, 2001.

AMARAL, K.J. **Uso de água em Indústria de Papel e Celulose sob a Ótica da Gestão de Recursos Hídricos**. 2008. 196 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: APHA, AWWA, WEF. 20. ed., 2005.

AQUINO, S.F.; SILVA, S.Q.; CHERNICHARO, C.A.L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.11, n. 4. Rio de Janeiro, 2006.

ARAÚJO, K.S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.P.; MALPASS, G.R.P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Água**, p. 387-401, 2016.

ARAÚJO, J.E. **Processos de tratamento terciário para redução da DQO e cor dos efluentes de uma fábrica integrada de celulose kraft branqueada e papel**. 2013. 68 f. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel. Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais.

ASHRAFI, O.; YERUSHAIMI, L.; HAGHIGHAT, F. Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of treatment process and the associated greenhouse gas emission. **Journal of Environmental Management**, v. 158, p. 146-157, 2015.

BADAWY, M.I.; GHALY, M.Y.; GASD-ALLAHA T.A. Advanced oxidation processes for the removal of organo-phosphorus pesticides from wastewater, **Desalination**, v. 194 p. 166-175, 2006.

BAEZA, C.; KNAPPE, D.R.U. Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV photolysis and UV/H₂O₂ advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 45, p. 4531-4543, 2011.

BAJPAI, P. Bleach Plant Effluents from de Pulp and Paper. **Springer Cham Heidelberg** New York. 2013.

BOM, P. **Estrutura da Madeira**. Apostila do Curso de Engenharia Industrial da Madeira. Centro Universitário de União da Vitória. 2011.

BRACELPA. Associação Brasileira de Celulose Papel. **Anuário Estatístico 2014 ano base 2013**. Brasília, 2014.

BRACELPA. Associação Brasileira de Celulose Papel. **Relatório Estatístico 2013/2014**, São Paulo, 2013.

BRANCHER, M. **Avaliação da degradação fotocatalítica de H₂S em um reator anular**. 2012. 142 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BRASIL. Ministério Do Meio Ambiente, Conselho Nacional De Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005 – In: Resoluções, 2005**.

BRITO-PELEGRINI, N.N.; PATERNIANI, J.E.S.; BROTA, G.A.; SANTOS, E.M.; SILVA, N.B. Ensaio biológicos com sementes para avaliar a redução da toxicidade do chorume tratado por processo fotoquímico. **Minerva**, v.6 (3), p. 219-228, 2009.

BUSTILLO-LECOMPTE, C.F.; MEHRVAR, M. Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: A review on trends and advances. **Journal of Environmental Management**, v. 161, p. 287-302, 2015.

CAMPBELL, L. **Environmental Impacts of Pulp & Paper Mills**. Engineering Science (ENSC), Department of the Faculty of Applied Sciences at Simon Fraser, Burnaby, British Columbia, Canadá, 2007.

CARREIRO, M.R.M. **Análise Energética e ambiental do processamento do licor negro gerado em fábricas de celulose e papel**. 2009. 141f. Dissertação de Mestrado. Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais.

CASTRO, H.F. **Processos químicos industriais**. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena. 2009. 30f. São Paulo.

CAVALCANTE, A.M. **Técnicas Oxidativas para a Remoção do Teor de Matéria Orgânica de uma Corrente de Soda Exausta de Refinaria de Petróleo**. 2005. 127f. Dissertação De Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, Rio de Janeiro.

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

CAVICCHIOLI, A. E.; GUTZ, I.G.R.G. O Uso de Radiação Ultravioleta para o Pré-tratamento de Amostras em Análise Inorgânica **Química Nova**, v. 26, p.913-921, 2003.

CHU, D.; FORBES, M.; BACKSTRÖM, J.; GHEORGHE, C.; HONEYWELL, S.C. Model Predictive Control and Optimization for Papermaking Processes. **World's largest Science, Technology e Medicine. INTECH**. Canadá, 2011.

CONSEMA/SC – Conselho de Meio Ambiente do Estado De Santa Catarina. **Resolução n° 01/2004** - Define as atividades potencialmente poluidoras, por meio de listagem, e os critérios para o exercício da competência do Licenciamento Ambiental Municipal.

CORAL, L.A. **Avaliação da pré-ozonização no controle de cianobactérias e degradação de microcistinas**. 2012. 216f. Tese Doutorado em Engenharia Ambiental. Programa de Pós-Graduação de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CORDI, L.; ASSALIN, M.R.; ALMEIDA, E.S.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Impacto na microbiota do lodo ativado durante a aclimação com diferentes efluentes industriais. **Engenharia Ambiental**, v. 7, n. 3, p. 03-11, 2010.

COVINICH, L.G; BENGOCHEA, D.I; FENOGLIO, R. J; AREAL, M. C; Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment in the Pulp and Paper Industry: A Review. **American Journal of Environmental Engineering**, p. 56-70, 2014.

DEHGHANIA, M.H.; KARIMIA, B.; RAJAEIC, M.S. The effect of aeration on advanced coagulation, flotation and advanced oxidation processes for color removal from wastewater. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 75-80, 2016.

DE LA CRUZ, N.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GRANDJEAN, D.; ALENCASTRO L.F. DE.; PULGARIN, C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, v. 46 p. 947-957, 2012.

DIEZ, M. C.; RUBILAR, O.; CEA, M.; NAVIA, R.; DE MARTINO, A.; CAPASSO, R. Recovery and characterization of the humate-like sulfated polymeric organic fraction (lignimerin) from Kraft cellulose mill wastewater. **Chemosphere**, v. 68, n. 9, p. 1798-1805, 2007.

DOBLE, M.; KUMAR, A. Paper and Pulp. In: **Biotreatment of Industrial Effluents**. Elsevier, p. 197-207, 2005.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W.F., LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESA, M. A. (Org.). **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**, cap. 1. La Plata: Rede CYTED, 2001.

ESKELINEN, K.; SÄRKKÄ, H.; KURNIAWAN, T.A. MIKA E.T; Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: A comparative study. **Desalination**, p. 179-187, 2009.

EUROPEAN COMMISSION. **Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry**. 2001.

FENGEL, D.; WEGNER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure and Reactions**. Walter de Gruyter. 2 ed. Berlin, 1989.

FOELKEL, C. Aspecto da evolução tecnológica da fabricação da celulose e do papel. **Revista Ciência e Ambiente**, Santa Catarina, v. 40, p. 1-11, 2010.

FOGLER, H.S.; **Elementos de engenharia das reações** químicas. 4 ed. Rio de Janeiro. LTC, 2013.

FREIRE, R.S. Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas. **Química Nova**, v.23, n.4, p.504-511, 2000.

FREITAS, A. M. **Utilização de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas por toxinas produzidas por cianobactérias**. 2008. 132 f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

FURLEY, T.H. Identificação da causa da toxicidade de efluentes de fábricas de celulose e papel da América Latina. **Revista o Papel**, p. 34-42, 2009.

GARCIA J. C.; SIMIONATO J.I.; ALMEIDA V.C.; PALÁCIO S.M.; ROSSI F.L.; SCHNEIDER M. V.; SOUZA N. E. Evolutive Follow-up of the Photocatalytic Degradation of Real Textile Effluents in TiO₂ and

TiO₂/H₂O₂ Systems and their Toxic Effects on Lactuca sativa Seedlings. **Journal Brazilian Chemical Society**, v.20, p.1589-1597, 2009.

GENENA, A.K. **Tratamento de efluente agroindustrial contendo compostos persistentes por meio dos processos de coagulação-floculação, fenton, foto-fenton, foto-peroxidação e ozonização**. 2009. 139 f. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

GIODANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2009.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-551, 2004.

GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen Peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for degradation of nitrophenols: a comparative study. **Chemosphere**, n. 46, p. 913-922, 2002.

GONÇALVES, R. F. **Desinfecção de efluentes sanitários**. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 438 p.: il. Projeto PROSAB. 2003

GUISE, L.M.T. **Estudo da Degradação de Compostos Orgânicos Voláteis por Radiação Ultravioleta**. 2003. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Portugal.

HERMOSILLA, D.; MERAYO, N.; CASCÓ, A.; BLANCO, Á. The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review. **Environmental Science Pollution Research**, v. 22, p. 168-191, 2015.

INCE, B.; CETECIOGLU, Z.; INCE, O. **Environmental Management in Practice**. Pollution Prevention in the Pulp and Paper. Capítulo 11- Volume editado por Elzbieta Broniewicz. 2011.

JUSTINO, N. M. **Processo foto-fenton solar mediado por ferrioxalato (FeOx/H₂O₂/UV) aplicado ao tratamento de efluente têxtil**. 2016. 132f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em

Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

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

KATSOYIANNIS, I.A.; CANONICA, S.; VON GUNTEN, U. Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O₃/H₂O₂ and UV/ H₂O₂. **Water Research**, v. 45, p. 3811-3822, 2011.

KERN, D. I. **Avaliação da eficiência da ozonização fotocatalítica no tratamento de efluentes de lavanderia hospitalar, por meio de ensaios ecotoxicológicos e genotóxicos**. 2012. 142f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul.

KIM, I.; YAMASHITA, N.; TANAKA, H. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H₂O₂ treatments. **Chemosphere**, v. 77, p. 518-525, 2009.

KLOCK, U.; MUNIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. 3ª ed. UFPR. Curitiba, 2005.

KOTZ, J. C. **Química Geral 2: e reações químicas**. São Paulo, Pioneira Thomsom Learning, 2005.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v.25, n. 1, p.78-82, 2002.

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

LOPEZ, A.; BOZZI, A.; MASCOLO, G.; KIWI, J. Kinetic investigation on UV and UV/ H₂O₂ degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.156, p.121-126, 2003.

MALIK, P. K.; SANYAL, S. K. - Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/H₂O₂ process. **Separation and Purification Technology**, v.36, p.167-175, 2004.

MARTÍNEZ- HUITLE, C.A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.87, p.105-145, 2009.

MAMANE, H.; SHEMER, H.; LINDEN, K. G. Inactivation of E. coli, B.subtilis spores, and MS2, T4, and T7 phage using UV/ H₂O₂ advanced oxidation. **J. Hazard. Mater**, v.146, p.479-486, 2007.

MANSOURI, L.; BOUSSELMI, L.; GHRABI A. Degradation of recalcitrant organic contaminants by solar photocatalysis. **Water Science and Technology**, v.55, n. 12, p.119-125, 2007.

MEHMET, U. M.; HAMDİ, M. Removal of AOX, total nitrogen and chlorinated lignina from bleached Kraft mill effluents by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as photocatalyst. **Environmental Science and Pollution Research**, v.16, p.265-273, 2009.

MENEGAZZO, M. L. **Características morfológicas de celulosas branqueadas de pinus e eucalyptus em analisador óptico automático de fibras**. 2012. 77 f. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências Agrônômicas, São Paulo.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering - Treatment and reuse**. 4. ed. Boston: McGraw-Hill, 2003.

MIELI, J.C.A. **Sistemas de avaliação ambiental na indústria de celulose e papel**. 2007. 111 f. Tese de doutorado. Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais.

MOUNTEER, AH.; PEREIRA, R.O.; MORAIS, A.A.; RUAS, D.B.; SILVEIRA, D.S.; VIANA, D.B.; MEDEIROS, R.C. Advanced oxidation of bleached eucalypt kraft pulp mill effluente, v.55(6), p.109-116, 2007.

MOREIRA, F.C.; BOAVENTURA, R.A.R.; BRILLAS, E.; VILAR, V.J.P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their Application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.202, p.217-261, 2017.

MOREIRA, I.M. **Síntese e caracterização de fotocatalisadores aplicados a desinfecção do ar de ambientes internos climatizados**. 2011. 140f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

NAGEL-HASSEMER, M.E.; CORAL, L.A.; LAPOLLI, F.R.; AMORIM, M.T.S.P. Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, v.35, p. 900-904, 2012.

NAGEL-HASSEMER, M.E. **Oxidação fotoquímica UV/H₂O₂ para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 2006. 175f. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

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

NETO, G. C. **Decomposição de fenol e efluente da Indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogênea**. 2002. 92 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

NOGUEIRA, M.R.C.; **Tratamento de efluentes líquidos através de adsorção e oxidação catalítica utilizando**. 2010. 85 f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

NOGUEIRA, R.F.P.; SILVA, M.R.A.; TROVÓ, A.G. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Solar Energy**, n.79, p.384-392, 2005.

OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; NETO, J.A.G.; JARDIM, W.F.; ROHWEDDER, J.J.R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, n.2, v.24, p.188-190, 2001.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT OECD-208: **Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test**, 2003.

OTURAN, M.A.; AARON, J.J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. **Critical Reviews Environmental Science and Technology**, v.44, Londres, 2014.

PEREIRA, R. O. **Combinação de tratamento biológico aeróbio com processo oxidativo avançado visando a intensificação da remoção de matéria orgânica em efluentes de fábricas de celulose têxtil e kraft**. 2007. 100 f. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais.

PEPE, L.; SARAIVA, F. Setor de celulose e papel – visão panorâmica sobre momento e perspectivas. **Revista O Papel**, p.40-49, 2004.

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BANOS, M.; GIMENÈZ, J.; ESPULGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of Advanced process: a general review. **Applies Catalisys B: Environmental**, v.47, p. 219-256, 2004.

PERISSOTTO, D. O. **Estudo comparativo das propriedades químicas de polpas kraft convencionais e MCC de eucalipto**. 2005. 127 f. Tese de Doutorado -Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

P. PERALTA-ZAMORA, E. ESPOSITO, J. REYES E N. DURÁN. Remediação de Efluentes Derivados da Indústria de Papel e Celulose. Tratamento Biológico e Fotocatalítico. **Química Nova**, v.20, n.2, p. 186-190, 1996.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater-review. **Science of Total Environmental**, v.333, p. 37-58, 2004.

QU, X.; GAO, W.J.; HAN, M.N.; CHEN, A.; LIAO, B.Q. Integrated thermophilic submerged aerobic membrane bioreactor and electrochemical oxidation for pulp and paper effluent treatment – towards system closure. **Bioresource Technology**, v.116, p.1-8, 2012.

RABELO, M. D. Application of Photo-Fenton Process for the Treatment of Kraft Pulp Mill Effluent. **Advances In Chemical Engineering And Science**, v.04, n. 04, p.483-490, 2014.

RABELO, M. D. **Avaliação da aplicação combinada dos processos foto-fenton e biológico no tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada**. 2005. 116f. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais.

RANGAN, S. G. **Pollution Abatement in Paper Industry**. IPPTA Convention Issue, p. 141-168, 1987.

RODRIGUES, C. L. S. Mecanismos de remoção de compostos orgânicos no sistema de lodos ativados de uma fábrica de polpa Kraft branqueada de eucalipto. 2011. 87 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais.

RUAS, D.B. **Aplicação do processo oxidativo UV/ H₂O₂ como pós-tratamento de reator anaeróbio de efluentes da indústria de celulose Kraft branqueada**.2008. 137f. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo.

RUAS, D.B.; CHAPARRO, T.R; PIRES, E.C. Advanced oxidation process H₂O₂/UV combined with anaerobic digestion to remove chlorinated organics from bleached kraft pulp mill Wastewater. **Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia**, n.63, 2012.

SANTOS, L.F. **Sistemas de lodos ativados aplicados ao tratamento de efluentes oriundos das etapas de fabricação de nitrocelulose**. 2001. 118f. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia Química de Lorena. São Paulo.

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

SÉKULA, P.R.; **Uso de modelo de referência para melhoria do processo de fabricação de papel kraft**. 2011. 123 f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa.

SEVIMLI, M.F.; DELIKTAS,E.; SAHINKAYA, S. A.; GÜCLÜ, D. Comparative study for treatment of white liquor by different applications of Fenton process. **Arabian Journal of Chemistry**, v.7, p.1116-1123, 2014.

SHU, Z.; BOLTON, J.R.; BELOSEVIC, M.; EL DIN, M. G. Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process. **Water Research**, v. 47, p. 2881-2889, 2013.

SILVA, J.O.; SILVA, K.V.; CARDOSO, V.L.; MACHADO, A.E.H.; TROVÓ, A.G. Treatment of Sanitary Landfill Leachate by Photo-Fenton Process: Effect of the Matrix Composition. **Journal of the brazilian chemical society**, v.27, nº.12, 2016.

SILVA, T.C.F. **Processos oxidativos avançados para tratamento de efluentes de indústria de celulose Kraft branqueada**. 2007. 104 f. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais.

SIMONENKO, E.; GOMONOV, A.; ROLLE, N.; MOLODKINA, L. Modeling of H₂O₂ and UV Oxidation of Organic Pollutants at Wastewater Post-treatment. **Procedia Engineering**, v.117, p.337-344, 2015.

SINPESC. Sindicato das Indústrias de Celulose e Papel. Disponível em: <http://www.sinpesc.com.br/index.php/o-setor>. Acesso em: 9 de ago. 2016.

SOARES, P.A.; SILVA, T. F.V.; ARCY, A. R.; SOUZA, S.M.A.G.U.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P. Assessment of AOPs as a polishing step in the decolourisation of bio-treated textile wastewater: Technical and economic considerations. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.317, p.26-38, 2016.

SOBRERO, M. S. RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga. In: Ensayos Toxicologicos y Métodos de Evaluacion de calidad de Aguas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. **Facultad de Ciencias Físicas e Matemáticas** Ed. Chile, cap. 4, 2004.

SOUZA, R.C. **Avaliação da remoção de amoxicilina e cefalexina da urina humana por oxidação avançada (H₂O₂/UV) com vistas ao saneamento ecológico.** 2013. 113 f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SOUZA, K.V. **Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizadas em matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de resíduos industriais.** 2009. 192f. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química. UTPF. Curitiba.

SPRINGER, A.M., NOLASCO, M.A., PIRES, E.C. Uma Revisão sobre Aspectos Ambientais Relacionados aos Efluentes Líquidos das Indústrias de Celulose e Papel. **O Papel**, setembro, p.70-75. 2000.

TANG, C.; CHEN, V. The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor. **Water Research**, v.38, p. 2775-2781, 2004.

TAI, C.; GU, X.X.; ZOU, H.; GUO, Q.H. A new simple and sensitive fluorometric method for the determination of hydroxyl radical and its application. **Talanta**, v. 58, p. 661-667, 2002.

TAREK S. J; MONTASER Y. G; IBRAHIM E. E.S; EGLAL R. S; RABAB A. N. A comparative study among different photochemical oxidation processes to enhance the biodegradability of paper mill Wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 353-358, 2011.

TEIXEIRA, B. A. P. C.; JARDIM, F. W. **Caderno Temático.** Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p.485, 2004.

THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY, M.; FOSTER, C.F. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. **Bioresource Technology**, v.77, n.27, p. 275-286, 2001.

TIKU, K.D; KUMAR, A.; SAWHNEY, A.S.; SINGH, V.P.; KUMAR, R. Effectiveness of Treatment Technologies for Wastewater Pollution Generated by Indian Pulp Mills. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.132, p. 453-466, 2007.

USEPA. Wastewater disinfection. Cincinnati: Center for Environmental Research Information, 1986. (EPA/625/1-86/021).

USEPA – Environmental Protection Agency. Alternative disinfectants and oxidants guidance manual. New York, USA, 1999.

VANZETTO, S.C. **Estudo de viabilidade de tratamento de efluente de indústria de celulose Kraft por reator biológico com leito móvel (MBBR)**. 2012. 54 f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em ciência e tecnologia ambiental Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba.

WANG, J.L.; XU, L.J. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. **Environmental Science and Technology**, v.42, p.251–325, 2012.

WANG, A.; QU, J.; LIU, H.; GE, J. Degradation of azo dye Acid Red 14 aqueous solution by electrokinetic and electrooxidation process. **Chemosphere**, v.55, p. 1189-1196, 2004.

WINGATE, K.; STUHRIDGE, T.; WRIGTH, L.; HORWITZ, C.; COLLINS, T. Application of TAML catalysts to remove colour from pulp and paper mill effluents. **Water Science and Technology**, v.49, n.4, p. 255-260, 2005.

WU, J.; WANG, T. Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. **Water Research**, v.35, n 4, p.1093-1099, 2001.

YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, n.76, p.182-186, 2012.

YUAN, F., HU, C., HU, X., WEI, D., CHEN, Y., QU, J. Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/

H₂O₂ process. **Journal of Hazardous Materials**, v.185, p. 1256-1263, 2011.

ZANELLA, G.; SCHARF, M.; PERALTA-ZAMORA, P. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-fenton e avaliação da potencialidade de reuso. **Química Nova**, v. 33, n.5, p. 1039-1043, 2010.

ZHANG, Q.; CHUANG, K. Adsorption of organic pollutants from effluents of a *Kraft* pulp mill on activated carbon and polymer resin. **Advances in Environmental Research**, v.3, p.251-258, 2001.

ZWAIN, H. M.; HASSAN, S. R.; ZAMAN, N. Q., AZIZ, H. A.; DAHLAN, I. The start-upperformance of modified anaerobic baffled reactor (MABR) for the treatment of recycled paper mill wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p.61-64, 2013.

APÊNDICES

APÊNDICE 1

Especificações técnicas do reator fotoquímico.

Reator Fotoquímico DIST	
Material	Vidro borosilicato
Volume útil (ml)	1300
Altura (mm)	300
Diâmetro interno (mm)	110
Diâmetro externo (mm)	420

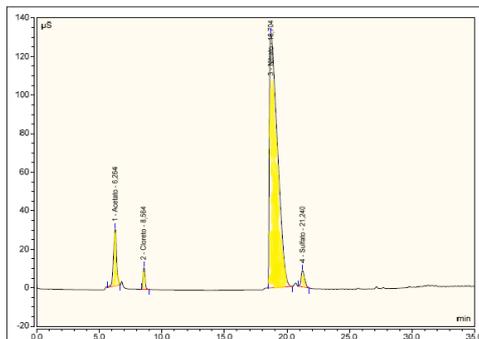
Tubo de imersão	
Material	Quartzo
Comprimento total (mm)	270
Diâmetro (mm)	130

Lâmpada	
Marca	OSRAN
Potência (W)	125
Comprimento total (cm)	14
Vida útil estimada (h)	16.000

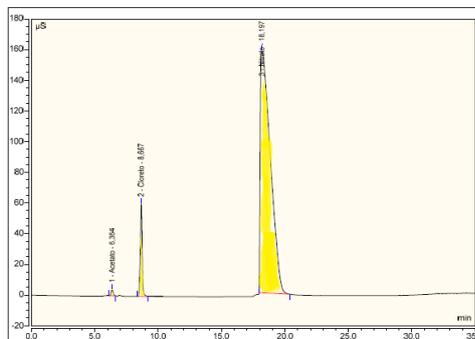
APÊNDICE 2

Cromatogramas do efluente bruto, pós processo biológico e tratados após 120 minutos de irradiação.

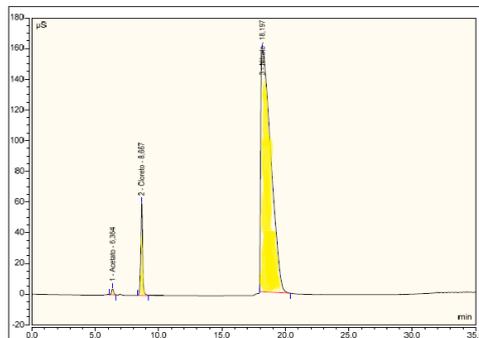
Cromatografia iônica do efluente Bruto.



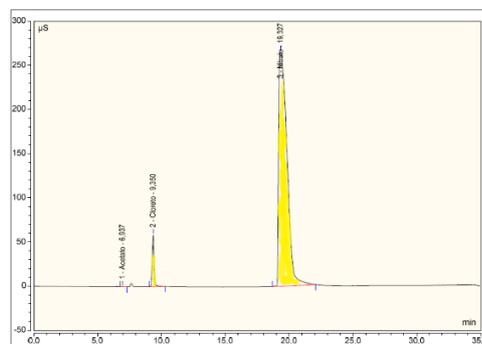
Cromatografia iônica do efluente pós-tratamento biológico.



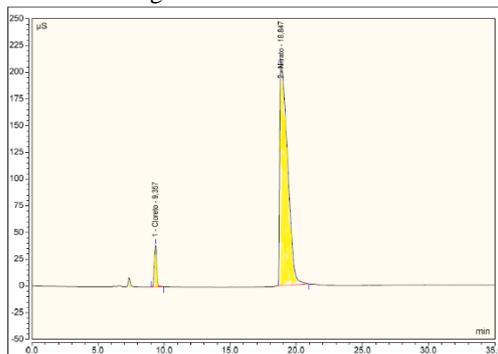
Cromatografia iônica do efluente pós 120 minutos de tratamento fotoquímico.
15 mg.L⁻¹ de H₂O₂.



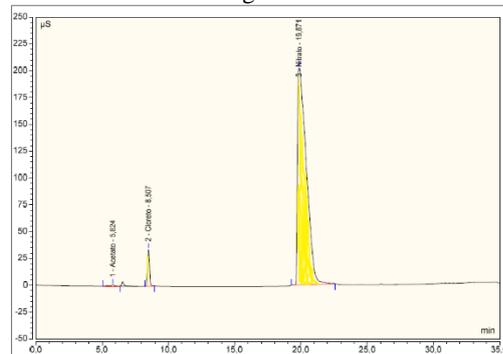
30 mg.L⁻¹ de H₂O₂.



45 mg.L⁻¹ de H₂O₂.

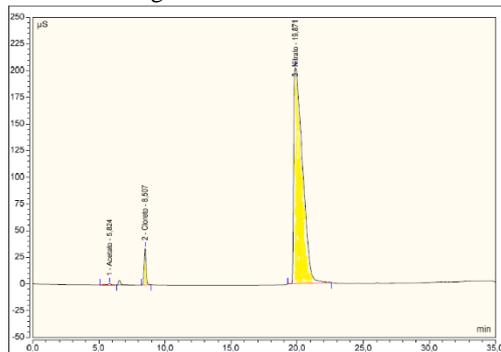


100 mg.L⁻¹ de H₂O₂.

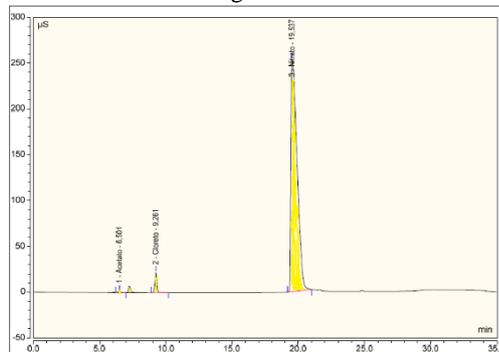


Cromatografia iônica do efluente após 120 minutos de tratamento fotoquímico.

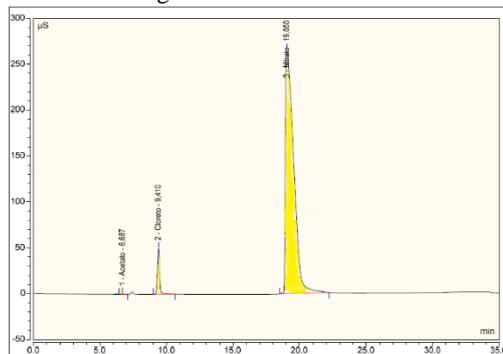
150 mg.L⁻¹ de H₂O₂.



200 mg.L⁻¹ de H₂O₂.



0 mg.L⁻¹ de H₂O₂.



APÊNDICE 3

Resultados estatísticos: teste de hipóteses ANOVA e do teste de comparação múltipla de TUKEY.

Tabela 1a – Resultados da ANOVA para a Cor.

Fonte de Variação	Soma quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados médio	F	Valor de P
H ₂ O ₂	973,15	6	162,19	10,467	0,000170
Resíduo	325,15	14	23,22		
Total	1298,2	20			

Tabelas 1b – Resultados do teste de TUKEY para a Cor.

H₂O₂	Média	Grupo
200	25,29	a
150	29,83	a
100	40,86	b
45	41,66	b
30	42,46	b
15	43,15	b
0	43,30	b

Tabela 2a – Resultados da ANOVA para DQO.

Fonte de Variação	Soma quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados médio	F	Valor de P
H ₂ O ₂	726657,4	1	7324,52	7324,52	0,00
Resíduo	1388,9	14	99,2		
Total	728046,3	15			

Tabelas 2b – Resultados do teste de TUKEY para a DQO

H₂O₂	Média	Grupo
200	110,75	a
150	128,81	a b
100	139,49	b
45	173,90	c
30	205,21	d
15	254,51	e
0	289,43	f

Tabela 3a – Resultados da ANOVA para DBO₅.

Fonte de Variação	Soma quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados médio	F	Valor de P
H ₂ O ₂	22796,5	6	3799,4	34,964	0,00
Resíduo	1524,4	14	108,7		
Total	24320,9	20			

Tabelas 3b – Resultados do teste de TUKEY para DBO₅.

H₂O₂	Média	Grupo
200	46,64	a
150	48,96	a
100	56,27	a
45	64,40	a
30	70,16	a
15	107,18	b
0	122,92	c

Tabela 4a – Resultados da ANOVA para turbidez.

Fonte de Variação	Soma quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados médio	F	Valor de P
H ₂ O ₂	2,340	6	0,16702	974,3	0,00
Resíduo	0,00240	14	0,00017		
Total	1,00450	20			

Tabelas 4b – Resultados do teste de TUKEY para turbidez.

H₂O₂	Média	Grupo
200	0,27	a
150	0,31	b
100	0,43	d
45	0,49	d
30	0,58	e
15	0,95	f
0	1,25	g

Tabela 5a – Resultados da ANOVA para ST.

Fonte de Variação	Soma quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados médio	F	Valor de P
H ₂ O ₂	349537	6	58256	14,983	0,00
Resíduo	54434	14	3888		
Total	403971	20			

Tabelas 5b – Resultados do teste de TUKEY para ST.

H₂O₂	Média	Grupo
200	936,25	a
150	998,44	a
100	1004,33	a
45	1081,25	a b
30	1224,18	b c
15	1234,00	b c
0	1292,96	c

Tabela 6a – Resultados da ANOVA para SST.

Fonte de Variação	Soma quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados médio	F	Valor de P
H ₂ O ₂	272,80	6	45,467	1,31	0,3138
Resíduo	484,43	14	34,602		
Total	757,23	20			

Tabelas 6b – Resultados do teste de TUKEY para SST.

H₂O₂	Média	Grupo
200	11,97	a
150	15,15	a
100	19,30	a
45	19,66	a
30	21,00	a
15	22,00	a
0	22,66	a

Tabela 7a – Resultados da ANOVA para Sólidos dissolvidos.

Fonte de Variação	Soma quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados médio	F	Valor de P
H ₂ O ₂	271019	6	45170	16,558	0,00
Resíduo	38192	14	2728		
Total	309211	20			

Tabelas 7b – Resultados do teste de TUKEY para Sólidos dissolvidos.

H₂O₂	Média	Grupo
200	965,02	a
150	992,51	a
100	994,67	a
45	1088,39	a
30	1201,47	b
15	1238,52	b
0	1241,14	b

Tabela 8a – Resultados da ANOVA para compostos aromáticos.

Fonte de Variação	Soma quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados médio	F	Valor de P
H ₂ O ₂	2,340	6	0,390097	10240	0,00
Resíduo	0,000533	14	0,000038		
Total	2,340053	20			

Tabelas 8b – Resultados do teste de TUKEY para compostos aromáticos.

H₂O₂	Média	Grupo
200	0,011	a
150	0,013	a
100	0,028	a
45	0,070	a
30	0,091	a
15	0,104	a
0	0,286	a