

MARIANA DE BITTENCOURT GRÖTZNER

**TRATAMENTOS DE EFLUENTE DE PROCESSO DE POLPA
QUIMIOTERMOMECÂNICA CTMP**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CURITIBA
2014

MARIANA DE BITTENCOURT GRÖTZNER

**TRATAMENTOS DE EFLUENTE DE PROCESSO DE POLPA
QUIMIOTERMOMECÂNICA CTMP**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito à obtenção do grau de mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientadora:
Profa. Dra. Claudia Regina Xavier

Coorientador:
Dr. Sérgio Henrique Saavedra Martinelli

CURITIBA
2014

TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Dissertação n° 034/2014

TRATAMENTOS DE EFLUENTE DE PROCESSO DE POLPA
QUIMIOTERMOMECÂNICA CTMP.

por

Mariana de Bittencourt Grötzner.

Dissertação apresentada às 9 horas do dia 06 de Junho de 2014, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS, na área de concentração Tecnologias e Processos Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Banca examinadora:

Profa. Dra. Cláudia Regina Xavier (Orientador)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Prof. Dr. Marcelo Real Prado
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

Profa. Dra. Simone Maria Ribas Vendramel
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro - IFRJ

Visto da Coordenação:

Prof. Dr. Thomaz Aurélio Pagioro
Coordenador do PPGCTA

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

G881t Grötzner, Mariana de Bittencourt
2014 Tratamentos de efluente de processo de polpa
quimiotermomecânica CTMP / Mariana de Bittencourt Grötzner
.-- 2014.
82 f.: il.; 30 cm

Texto em português, com resumo em inglês.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica
Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e
Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2014.
Bibliografia : f. 74-82.

1. Resíduos industriais - Purificação. 2. Indústria de
celulose - Aspectos ambientais. 3. Polpação. 4. Processo de
pasta mecânica. 5. Físico-química. 6. Coagulação. 7.
Floculação. 8. Processos oxidativos. 9. Fenton. 10.
Tecnologia ambiental - Dissertações. I. Xavier, Claudia
Regina, orient. II. Martinelli, Sérgio Henrique Saavedra,
coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.
IV. Título.

CDD 22 -- 363.7

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, em especial aos meus pais, que me motivaram a finalizar este trabalho e aos meus irmãos, pela paciência.

A minha orientadora Prof^a Dr^a Claudia Regina Xavier pelos ensinamentos e tempo dedicado a realização desta pesquisa.

A Klabin pelo fornecimento das amostras e realização de análises. Em especial, ao meu co-orientador Dr. Sérgio Henrique Saavedra Martinelli, ao Osvaldo Vieira e às equipes de laboratório e operação.

A Andritz, em especial, ao Marco Antônio de Andrade, por todo auxílio na viabilização do projeto.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Aos colegas do GTEF que contribuíram com a pesquisa. Agradeço ao Luiz Schroeder, Alexandre Santos, Kethlyn Moscon, Lucas Nunes e aos outros alunos do grupo que ajudaram com análises, troca de informações e apoio. Ao Eduardo agradeço pelo auxílio com as análises de COT e Camila, com as de toxicidade.

Aos colegas do GPTec, em especial a Mayara, que me auxiliou com procedimentos e análises do processo oxidativo avançado Fenton.

À Luciane, do LABEAM pelas análises de COT.

O meu agradecimento a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

GROTZNER, Mariana. TRATAMENTOS DE EFLUENTE DE PROCESSO DE POLPA QUIMIOTERMOMECÂNICA CTMP, 2014. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

O setor de celulose e papel contribui significativamente para a economia brasileira, de acordo com o crescimento na produção de celulose e papel nos últimos anos. O efluente gerado em indústria deste setor é comumente formado por compostos orgânicos originados da degradação das moléculas de lignina, que é um dos constituintes básicos da madeira. Em geral, os contaminantes são mensurados através de análises de cor, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), carbono orgânico total (COT), teor de compostos lignínicos, turbidez, sólidos, compostos fenólicos e toxicidade. O objetivo deste trabalho foi realizar tratamento de um efluente de planta de polpa quimiotermomecânica CTMP por processos físico-químico e avançado. De acordo com a literatura, diferentes métodos podem ser utilizados para tratamento deste efluente. Tratamento físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação foi realizado e as condições de pH, concentração e tipo de coagulante e tempo de sedimentação foram otimizadas. Curvas de pH e concentração de coagulante permitiram verificar que as melhores condições do tratamento, que foram: pH 3,0, sulfato de alumínio como coagulante, concentração do coagulante em 750 mg.L^{-1} e tempo de sedimentação de 60 minutos. As eficiências de remoção obtidas para esta condição foram 20, 40 e 50% para DQO, cor e turbidez, respectivamente. A eficiência de remoção de COT ficou em 78% e a toxicidade não foi alterada pelo tratamento. Para a condição otimizada do tratamento foi testado o efeito de um floculante catiônico de alta massa molecular, o qual demonstrou melhora nas eficiências de remoção de, em média, 10%. O efluente tratado na melhor condição do tratamento físico-químico foi submetido a um tratamento por processo oxidativo avançado – Fenton. Com este, obteve-se remoção de DQO e COT de 51,6 e 78,9%, respectivamente. Assim a combinação dos métodos permitiu uma remoção total de 74% de turbidez, 53% para cor, 61% para DQO e 95% para COT.

Palavras-chave: Tratamento de efluente. Processo CTMP. Coagulação-Floculação-Sedimentação. Fenton.

ABSTRACT

GROTZNER, Mariana. EFFLUENT TREATMENTS FROM CHEMICAL-THERMOMECHANICAL CTMP PULP PROCESS, 2014. Thesis presented to Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

Pulp and paper sector contributes significantly to Brazilian economy, accordingly to the crescent grow in production of pulp and paper in the last years. Effluent generated in mills of this sector is commonly formed by organic compounds originated from lignin molecules degradation. In general, contaminants are measured through color, chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD), total organic carbon (TOC), lignin compounds, turbidity, solids and phenolic compounds contents. The aim of this study was to run a technically feasible treatment for an effluent from CTMP (chemiothermalmechanical pulping) plant. According to the literature, different methods can be applied for this kind of effluent. Physical-chemical treatment of coagulation-flocculation-sedimentation was performed and the conditions of pH, coagulant type and concentration and settling time were optimized. Coagulant concentration and pH curves verified the best treatment condition, which were: pH 3.0, aluminum sulphate as coagulant, concentration of coagulant at 750 mg.L^{-1} and settling time of 60 minutes. The removal efficiencies obtained for these condition were 20, 40 and 50% for COD, color and turbidity, respectively. The TOC removal was 78% and toxicity was not changed due to the treatment. For the optimized condition of the treatment, it was testes a high molar mass cationic flocculant, which demonstrated improvements in the removal efficiencies in 10% (average). The effluent treated using the most efficient condition of the physical-chemical treatment passed through a oxidative process – Fenton. In this sense, it was obtained removal of COD and TOC of 51.6 and 78.9%, respectively. Finally, the combined methods lead to a total removal of 74% for turbidity, 53% for color, 61% for COD and 95% for TOC.

Keywords: Effluent treatment. CTMP Process. Coagulation-Flocculation-Clarification. Fenton

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção de celulose e papel no Brasil (BRACELPA, 2014b).....	3
Figura 2 – Distribuição energética no setor (BRACELPA, 2014a).....	4
Figura 3 – Consumo de água na indústria de celulose (ANDRADE, PIKKA, 2011)	5
Figura 4 – Diagrama de processo de produção CTMP	8
Figura 5 – Informações das principais correntes do processo CTMP	20
Figura 6 – Curva de pH da remoção de DQO do efluente CTMP	33
Figura 7 – Curva de pH da remoção de cor do efluente CTMP.....	34
Figura 8 – Curva de pH da remoção de turbidez do efluente CTMP.....	34
Figura 9 – Consumo de substâncias químicas e pH para remoção de DQO e cor ...	36
Figura 10 – Concentração de coagulante $Al_2(SO_4)_3$ vs. remoção de DQO	38
Figura 11 – Concentração de coagulante $Al_2(SO_4)_3$ vs. remoção de cor	38
Figura 12 – Concentração de coagulante $Al_2(SO_4)_3$ vs. remoção de compostos lignínicos e CFT	39
Figura 13 – Concentração de coagulante $Al_2(SO_4)_3$ vs. remoção de turbidez.....	40
Figura 14 – Remoção de turbidez	41
Figura 15 – Remoção de SST e SSV	42
Figura 16 – Remoção de DQO.....	43
Figura 17 – Remoção de cor.....	44
Figura 18 – Remoção de DBO_5	45
Figura 19 – Remoção de Compostos Fenólicos Totais (CFT).....	46
Figura 20 – Remoção de Compostos Lignínicos.....	46
Figura 21 – Matriz de correlação de Pearson para a turbidez.....	49
Figura 22 – Correlação da remoção de turbidez medida (ERM) e calculada (ERC) .	50
Figura 23 – Análise dos resíduos da remoção de turbidez calculada (ERC)	50
Figura 24 – Matriz de correlação de Pearson para SST	51
Figura 25 – Matriz de correlação de Pearson para SSV	51
Figura 26 – Correlação da remoção de SST e SSV medida (ERM) e calculada (ERC)	52
Figura 27 – Análise dos resíduos da remoção de SST e SSV calculada (ERC)	52
Figura 28 – Matriz de correlação de Pearson para DQO	53
Figura 29 – Correlação da remoção de DQO medida (ERM) e calculada (ERC).....	54
Figura 30 – Análise dos resíduos da remoção de DQO calculada (ERC)	54
Figura 31 – Matriz de correlação de Pearson para Cor.....	55
Figura 32 – Correlação da remoção de cor medida (ERM) e calculada (ERC).....	56
Figura 33 – Análise dos resíduos da remoção de cor calculada (ERC)	56
Figura 34 – Matriz de correlação de Pearson para DBO_5	57
Figura 35 – Correlação da remoção de DBO_5 medida (ERM) e calculada (ERC).....	58
Figura 36 – Análise dos resíduos da remoção de DBO_5 calculada (ERC)	58
Figura 37 – Matriz de correlação de Pearson para CFT	59
Figura 38 – Correlação da remoção de CFT medida (ERM) e calculada (ERC).....	60
Figura 39 – Análise dos resíduos da remoção de CFT calculada (ERC)	60

Figura 40 – Matriz de correlação de Pearson para compostos lignínicos	61
Figura 41 – Correlação da remoção de compostos lignínicos medida (ERM) e calculada (ERC)	62
Figura 42 – Análise dos resíduos da remoção de compostos lignínicos calculada (ERC)	62
Figura 43 – Curvas de residual de H ₂ O ₂	65
Figura 44 – Curvas de Fe ⁺² e Fe ⁺³	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição da madeira de Pinus e Eucalipto (SIXTA, 2006)	7
Tabela 2 – Remoção de contaminantes por tratamentos de efluente de indústria de celulose e papel, descrita em 31 referências, de 2007 a 2013.....	12
Tabela 3 – Remoção de toxicidade para tratamentos de efluente de indústria de celulose e papel, descrita em 9 referências, de 2007 a 2013	14
Tabela 4 – Métodos de análise físico-química e de preservação de amostra.....	22
Tabela 5 – Variáveis do tratamento físico-químico.....	26
Tabela 6 – Desenho experimental fatorial do tratamento físico-químico.....	26
Tabela 7 – Variáveis do tratamento Fenton	28
Tabela 8 – Desenho experimental fatorial do tratamento Fenton.....	29
Tabela 9 – Características físico-químicas do efluente de CTMP combinado	30
Tabela 10 – Características físico-químicas do efluente de CTMP	31
Tabela 11 – Incremento na eficiência de remoção por adição de floculante.....	48
Tabela 12 – Condição intermediária para aplicação do tratamento Fenton	64
Tabela 13 – Eficiências de remoção do POA.....	66
Tabela 14 – Eficiência de remoção do tratamento combinado.....	69

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – Sulfato de alumínio
APHA – American public health association
APMP – Alkaline peroxide mechanical pulping
BRACELPA – Associação brasileira de celulose e papel
CTMP – Chemical thermal mechanical pulping
C0 – Concentração inicial
Cf – Concentração final
CFT – Compostos fenólicos totais
CINT – Concentração intermediária
CON – Concentração de coagulante
COT – Carbono orgânico total
DBO₅ – Demanda bioquímica de oxigênio, medida após 5 dias
DQO – Demanda química de oxigênio
DBO₅/DQO – Relação entre demanda bioquímica de oxigênio e a demanda química de oxigênio
ER – Eficiência de remoção
ERM – Eficiência de remoção medida
ERC – Eficiência de remoção calculada
ETE – Estação de tratamento de efluente
Fe⁺² – Íon ferroso
Fe⁺³ – Íon férrico
FeCl₃ – Cloreto férrico
Fe(OH)₃ – Hidróxido de ferro III
FeSO₄ – Sulfato ferroso
FT – fator de toxicidade
H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio
H₂SO₄ – Ácido sulfúrico
kg/tsa – quilograma por tonelada de polpa seca ao ar
min – minutos
mg.L⁻¹ – miligramas por litro
NaHSO₃ – bissulfito de sódio
NaOH – hidróxido de sódio
·OH – Radical hidroxil
pH – Potencial hidrogeniônico
POA(s) – Processo(s) oxidativo(s) avançado
Rpm – Rotação por minuto
SST – Sólidos suspensos totais
SSV – Sólidos suspensos voláteis
TAPPI – Association for the worldwide pulp, paper, packing and converting industries
TMP – Thermo mechanical pulping
TS – Tempo de sedimentação
Tsa – Tonelada de polpa seca ao ar
UNT – Unidade de turbidez
UV₂₁₅ – Comprimento de onda no ultravioleta – 215 nm – medida de compostos fenólicos totais
UV₂₈₀ – Comprimento de onda no ultravioleta – 280 nm – medida de compostos lignínicos
VIS₄₄₀ – Comprimento de onda no visível – 440 nm – medida de cor

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
2.1 OBJETIVO GERAL	2
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 PANORAMA DO SETOR DE CELULOSE E PAPEL	3
3.1.1 Panorama Econômico	3
3.1.2 Panorama de Utilização de Energia e Água	4
3.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CELULOSE	6
3.2.1 Processo de Polpação Quimiotermomecânica	7
3.3 EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE CELULOSE	9
3.3.1 Características do Efluente de Processo de CTMP	10
3.4 TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE CELULOSE	10
3.4.1 Tratamento físico-químico	15
3.4.2 Tratamento oxidativo avançado – Fenton	16
4. METODOLOGIA	19
4.1 IDENTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DO PROCESSO CTMP	19
4.2 AMOSTRAGEM, ARMAZENAMENTO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE E TOXICIDADE	21
4.3 TRATAMENTO DO EFLUENTE CTMP	24
4.3.1 Tratamento Físico-Químico	24
4.3.1.1 Determinação do coagulante e melhor faixa de pH	24
4.3.1.2 Determinação das concentrações de coagulante	25
4.3.1.3 Ensaio de coagulação-floculação-sedimentação	25
4.3.1.4 Utilização de floculante	26
4.3.1.5 Análise estatística por regressão linear	27
4.3.2 Processo oxidativo avançado	28
4.3.2.1 Ensaio do tratamento Fenton	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE DE CTMP	30
5.2 TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO	32
5.2.1 Coagulante e melhor faixa de pH (curvas de pH)	33
5.2.2 Concentrações de coagulante	37
5.2.3 Resultados do ensaio de coagulação-floculação-sedimentação	41
5.2.4 Análise estatística por regressão linear	48
5.2.4.1 Turbidez	48
5.2.4.2 Sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV)	50
5.2.4.3 DQO	53
5.2.4.4 Cor	55
5.2.4.5 DBO ₅	57

5.2.4.6 Compostos fenólicos totais.....	59
5.2.4.7 Compostos lignínicos	61
5.3 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO.....	63
5.3.1 Curvas de residual de H ₂ O ₂ e de Ferro	64
5.3.2 Resultados dos ensaios do processo oxidativo avançado	66
5.4 EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO COMBINADO	68
6. TRABALHOS FUTUROS.....	70
7. PUBLICAÇÕES	71
8. CONCLUSÃO	72
REFERÊNCIAS.....	74

1. INTRODUÇÃO

A importância econômica da produção de celulose e papel no Brasil é significativa e o país está entre os cinco maiores produtores mundiais de celulose.

Existem diferentes processos de produção de celulose e entre eles está o de polpação quimiotermodinâmica, denominado de CTMP. Este processo tem como característica gerar baixo volume específico de efluente quando comparado a processos químicos, como o Kraft. Ao mesmo tempo em que este fato é positivo porque o consumo de água é relativamente baixo, a concentração de cor, DQO (demanda química de oxigênio) e DBO₅ (demanda bioquímica de oxigênio) é maior.

Métodos de remoção destes parâmetros estão sendo estudados para efluente de celulose e papel. Devido às características físico-químicas que os efluentes do setor de celulose e papel podem apresentar, diferentes metodologias podem ser indicadas para tratamento. A coagulação-floculação-sedimentação e os processos oxidativos avançados aparecem como opções para tratamento de efluentes que contém relevante quantidade de carga orgânica, cor, sólidos e outros parâmetros. A principal fonte destas substâncias são os produtos da quebra de moléculas da lignina, um dos constituintes básicos da madeira.

Neste trabalho, duas opções de tratamento de efluente foram estudadas, sendo estes testados em sequência. O efluente utilizado é oriundo de um processo de CTMP, de uma indústria de celulose e papel brasileira e é tratado separadamente dos demais efluentes da indústria em função do baixo volume gerado e da sua maior concentração de contaminantes quando comparado aos outros efluentes da indústria. Em função das características físico-químicas apontadas na literatura para o efluente da CTMP e dos tipos de tratamento mais utilizados recentemente para efluente de indústria de celulose e papel, foram aplicados dois tratamentos: a coagulação-floculação-sedimentação como método físico-químico e o Fenton como processo oxidativo avançado. O tratamento Fenton foi aplicado ao efluente de CTMP tratado por coagulação-floculação-sedimentação, em sua melhor condição. Com isso, pretendeu-se melhorar as condições do tratamento de efluentes e contribuir com a gestão ambiental desta indústria, além de gerar informações sobre a aplicação destes métodos a serem divulgadas nos meios científicos como revistas e congressos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar o tratamento de um efluente de planta de polpa quimiotermomecânica CTMP por processos físico-químico e oxidativo avançado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar pontos de geração de efluente em um processo produtivo de polpa quimiotermomecânica CTMP;
- Caracterizar o efluente quanto a: demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), carbono orgânico total (COT), pH, cor, sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV), compostos fenólicos totais, compostos lignínicos e toxicidade;
- Aplicar sequencialmente método de coagulação-floculação-sedimentação como tratamento físico-químico e Fenton como processo oxidativo avançado;
- Avaliar a eficiência dos tratamentos aplicados como: remoção de matéria orgânica (DQO, DBO₅, COT, cor), sólidos (SST e SSV), compostos fenólicos totais (CFT) e compostos lignínicos e toxicidade;
- Analisar os resultados do tratamento físico-químico através de regressão linear para obtenção de modelos matemáticos estatísticos que permitam a estimativa das eficiências de remoção.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PANORAMA DO SETOR DE CELULOSE E PAPEL

3.1.1 Panorama Econômico

O setor de celulose e papel contribui de forma significativa na economia de diferentes países, inclusive do Brasil. Em 2012, os Estados Unidos foram os maiores produtores de celulose, seguidos pela China, Canadá e Brasil. Já para produção de papel, o país que mais produziu foi a China, seguido pelos Estados Unidos, Japão e Alemanha. Neste mesmo ano, o Brasil foi 9º colocado para produção de papel (BRACELPA, 2014a).

Na Figura 1 constam informações a respeito da evolução da produção de celulose e papel no Brasil entre 2003 e 2013.

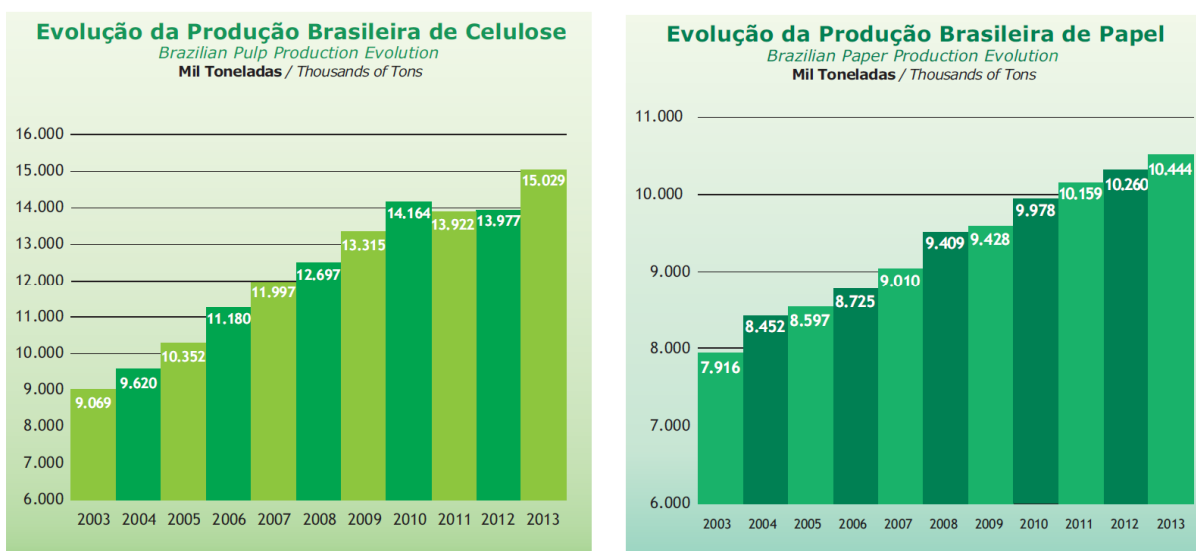


Figura 1 – Produção de celulose e papel no Brasil (BRACELPA, 2014b)

Conforme verificado na Figura 1, em nível mundial, nota-se um aumento de produção de 7,5% e 1,8%, para celulose e papel, para dados de 2012 em comparação com 2013, respectivamente (BRACELPA, 2014a; BRACELPA, 2014b).

A balança comercial brasileira do setor mostra que houve um aumento de 10,2% e 1,0% na exportação de celulose e papel, respectivamente, comparando o ano de 2012 e 2013. Em 2013, a Europa foi o principal destino da exportação de celulose, recebendo 40% do total exportado. A China aparece como o segundo principal destino, com 31%. Já o principal destino do papel produzido no Brasil foi a América Latina, que recebeu 56% do total exportado e a Europa foi segundo principal destino, com 15% (BRACELPA, 2014a).

3.1.2 Panorama de Utilização de Energia e Água

A matriz energética da indústria de celulose sofreu alterações ao longo dos anos, conforme se verifica na Figura 2.

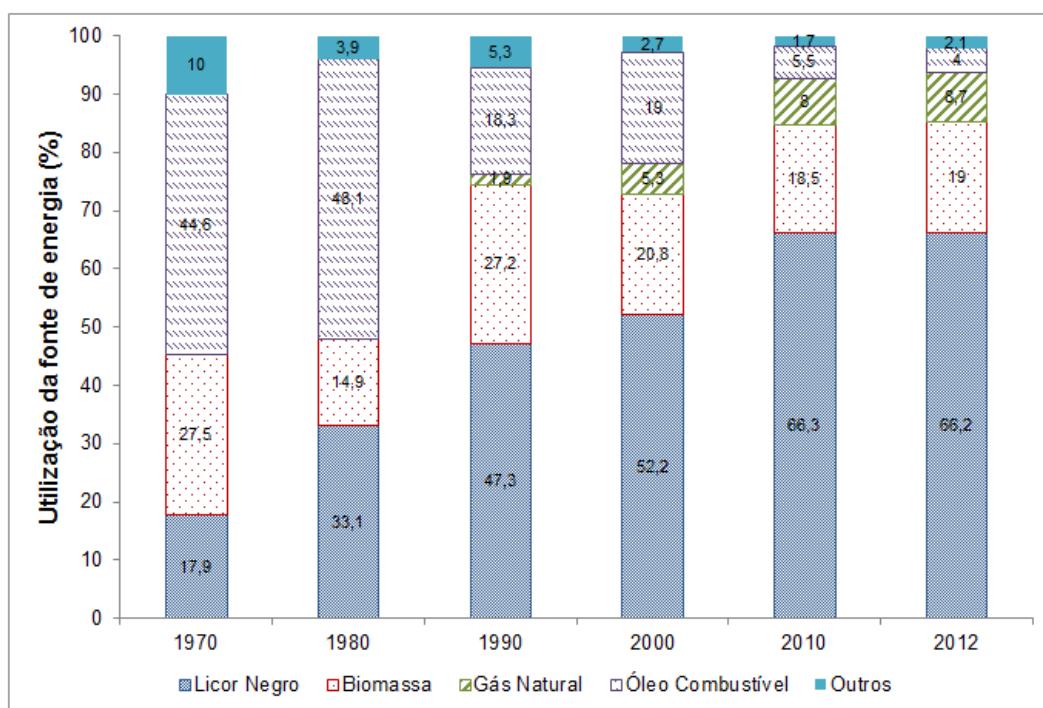


Figura 2 – Distribuição energética no setor (BRACELPA, 2014a)

Observa-se, na Figura 2, que o licor negro, subproduto de uma das etapas do processo de produção de celulose, tornou-se a maior fonte de energia da indústria, permitindo a redução de utilização de óleo combustível. A biomassa, que é resíduo da etapa de preparação dos cavacos de madeira, também aparece como fonte importante de geração de energia no setor. O gás natural começou a ser utilizado na matriz energética do setor apenas na década de 90. Em 2012, a matriz mostrou uma utilização de licor negro de 66%, seguido pela biomassa 19% e gás natural 9% (BRACELPA, 2014a).

Com relação à gestão de recursos hídricos, de acordo com a reportagem sobre recursos hídricos da revista “O Papel” de maio de 2009, o setor de celulose e papel, por ter a água como insumo indispensável ao processo de produção, vem reduzindo este consumo, tanto em fábricas novas, quanto em unidades já existentes. Além de ser um setor que consome um grande volume de água, o setor de papel e celulose vem se mostrando, ao longo dos anos, importante para a economia brasileira, por isso mantém estudos de minimização de consumo de água e geração de efluentes. A tendência é que fábricas novas consumam cada vez menos água e gerem menos efluentes (FALEIROS, 2009).

É possível verificar na Figura 3 a redução no consumo de água por tonelada de polpa de celulose produzida ao longo dos anos.

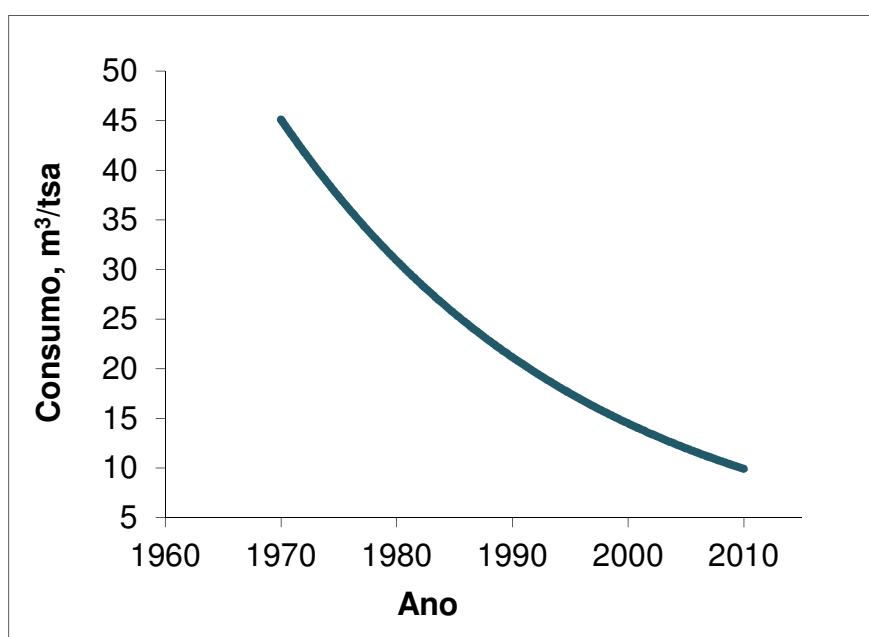


Figura 3 – Consumo de água na indústria de celulose (ANDRADE, PIKKA, 2011)

Conforme pode ser verificado na Figura 3, a partir da década de 70 houve redução no consumo específico de água em indústria de celulose branqueada de eucalipto (ANDRADE, PIKKA, 2011; JUNG, PAULY, 2011), sendo que o consumo específico é o volume de água utilizado por tonelada de polpa seca ao ar (t_{sa}) produzida. As melhorias com relação ao consumo de água nas indústrias papelarias iniciaram na década de 60, quando se começou a utilizar o conceito de fechamento parcial de circuito de água. Este conceito evoluiu ao longo dos anos e permitiu que se chegasse ao consumo de água de 10 a 15 m³/t_{sa} (REEVE, SILVA, 2000; ANDRADE, PIKKA, 2011).

3.2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE CELULOSE

A composição básica da madeira é orgânica, sendo constituída por três principais elementos químicos: carbono, oxigênio e hidrogênio. Alguns elementos inorgânicos como sódio, potássio, cálcio e magnésio também podem ser encontrados, em menor quantidade. De uma forma geral, a estrutura da madeira é composta por macromoléculas de celulose, hemicelulose e lignina. Há presente também, em menores teores, substâncias de baixa massa molecular, como extrativos e inorgânicos (THOMPSON *et al.*, 2001; SIXTA, 2006). Sendo assim, os processos de polpação tem como premissa separar as fibras da madeira e torná-las úteis para fabricação do papel.

Diferentes tipos de madeira possuem distribuição diferenciada dos principais compostos presentes na madeira. A Tabela 1 apresenta comparação entre espécie de Pinus – madeira de conífera, denominada “Softwood” e de Eucalipto – madeira de folhosa, denominada “Hardwood” (SIXTA, 2006). Nota-se que, de uma forma geral, a madeira de conífera possui maior teor de lignina e extrativos do que a de folhosa.

Tabela 1 – Composição da madeira de Pinus e Eucalipto (SIXTA, 2006)

Espécie	Extrativos (%)	Lignina (%)	Celulose (%)	Hemicelulose (%)
Softwood - <i>Pinus radiata</i>	1,8	27,2	37,4	33,6
Hardwood - <i>Eucalipto globulus</i>	1,3	21,9	51,3	25,5

Em função dos diferentes tipos de produtos que podem ser produzidos, pode-se utilizar matéria-prima e processos de polpação mais adequados a cada demanda. Os processos comerciais podem ser classificados em: polpação mecânica, química e a combinação de processo químico e mecânico. O processo mecânico possui rendimento na faixa de 90 e 95%, consiste na separação das fibras pela ação mecânica, o que gera polpa de menor qualidade. Já o processo químico pode ser alcalino (kraft) ou ácido (sulfito), possui menor rendimento (entre 40 e 50%) e promove a separação da celulose através da ação química. Processos que combinam os processos mecânicos e químicos, em geral, possuem rendimento entre 85 e 90%, sendo que a madeira é primeiramente tratada quimicamente e após esta etapa, passa pela etapa mecânica (THOMPSON *et al.*, 2001; POKHREL, VIRARAGHAVAN, 2004; SIXTA, 2006; KARIMI *et al.*, 2009).

3.2.1 Processo de Polpação Quimiotermodomecânico – CTMP

O processo de CTMP (do inglês Chemical Thermal Mechanical Pulping) tem como característica combinar a polpação química e mecânica em um mesmo sistema. Este processo, historicamente, utilizava como produto químico o bisulfito de sódio (NaHSO_3) e pode também ser denominado de APMP (do inglês Alkaline Peroxide Mechanical Pulping), em que o hidróxido de sódio (NaOH) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) são utilizados na etapa química – Figura 4 (LINDHOLM, KURDIN, 1999; LIU *et al.*, 2011a; LIU *et al.*, 2011b).

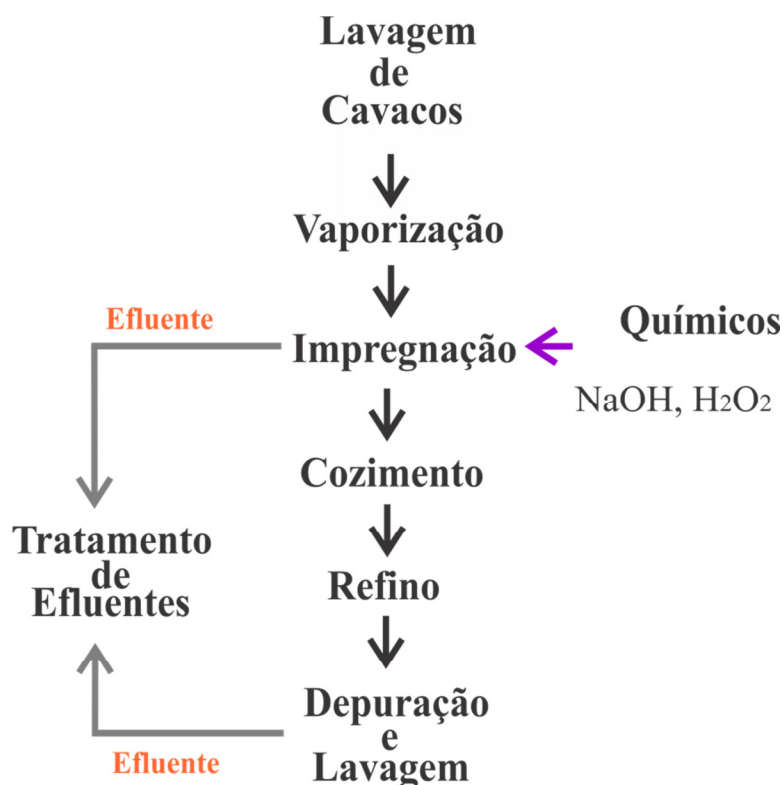


Figura 4 – Diagrama de processo de produção CTMP

Fonte: Adaptado de Lindholm, Kurdin (1999)

Conforme indicado na Figura 4, a primeira etapa do processo CTMP é a química e compreende os processos de lavagem dos cavacos, vaporização, impregnação e cozimento. A lavagem dos cavacos é feita com um licor reaproveitado de etapas seguintes e tem por objetivo retirar extrativos da madeira. Já a vaporização dos cavacos irá promover a retirada de ar dos poros dos cavacos com a finalidade de proporcionar uma melhor impregnação do licor de cozimento na estrutura da madeira. Ao sair do silo de vaporização, os cavacos seguem para uma rosca que promove uma maior exposição da estrutura da madeira. Esta operação unitária da rosca promove um aumento no teor de sólidos e é nesta etapa em que é feita a injeção dos produtos químicos e em que se tem uma retirada de efluente. Deste ponto, os cavacos seguem para a etapa de impregnação e por fim seguem para o silo de cozimento, em que os cavacos são submetidos a condição de pressão e temperatura. Em comparação com processos de polpação químicos, o processo combinado possui etapa química mais branda que irá facilitar a etapa mecânica (LINDHOLM, KURDIN, 1999).

A etapa mecânica consiste na separação das fibras de celulose pela utilização de refinadores. Após passar pela etapa de refino, tem-se efetivamente a polpa de celulose, que segue para as etapas de depuração e lavagem. Na depuração faz-se a separação de rejeitos da polpa pela utilização de peneiras rotativas, sendo que rejeitos são tipicamente nós e palitos, isto é, partes da madeira que não foram adequadamente tratados nas etapas de polpação e que irão desqualificar a polpa final se não forem removidos. O processo de lavagem normalmente é composto por processo de deslocamento e diluição-engrossamento. Nesta etapa de lavagem um fluído limpo é adicionado ao último lavador e segue em contracorrente ao sentido de fluxo da polpa no processo produtivo. Em geral, há uma retirada de efluente do processo no primeiro lavador, o qual recebe o licor com maior teor de impurezas, caracterizando um ponto principal de geração de efluente (LINDHOLM, KURDIN, 1999; POKHREL, VIRARAGHAVAN, 2004; SIXTA, 2006).

3.3 EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE CELULOSE

Existem variações na qualidade dos efluentes da indústria de celulose e papel. Isso ocorre em função dos diferentes processos, produtos químicos utilizados, matéria-prima e produto final desejado. O efluente também depende do fechamento do circuito de água do processo de polpação. Desta forma, o efluente é composto de substâncias que são extraídas e dissolvidas à medida que as fibras de celulose e hemicelulose são separadas quimicamente da lignina e extrativos (THOMPSON *et al.*, 2001; POKHREL, VIRARAGHAVAN, 2004, BUZZINI, *et al.*, 2007).

3.3.1 Característica do Efluente do Processo de CTMP

Como resultado da maior concentração do efluente em processos mecânico CTMP, observa-se que há uma maior dificuldade nos processos de tratamento, pois há maiores concentrações de compostos orgânicos inibitórios e recalcitrantes, como por exemplo, os compostos lignínicos provenientes da quebra das moléculas de lignina, presentes na madeira. Muitos desses compostos não são solúveis em água, resistem à degradação por ação biológica e podem apresentar toxicidade quando em contato com organismos aquáticos dos corpos receptores destas descargas. (STEPHENSON, DUFF, 1996a; STEPHENSON, DUFF, 1996b, ORREGO *et al.*, 2009).

Tipicamente, o processo de CTMP ou APMP para polpa não branqueada gera um efluente com DQO na faixa de 5000 a 10000 mg.L⁻¹, biodegradabilidade (relação DBO₅/DQO) entre 0,30 e 0,45 e sólidos suspensos em aproximadamente 500 mg.L⁻¹ (THOMPSON *et al.*, 2001; POKHREL, VIRARAGHAVAN, 2004; LIU *et al.*, 2011a; LIU *et al.*, 2011b).

3.4 TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE CELULOSE

Entre diferentes tratamentos disponíveis para efluente de processo de celulose e papel, poucos são instalados nas indústrias, principalmente tratamentos terciários. O processo de sedimentação é o mais frequente para remoção de sólidos suspensos. Tratamentos secundários como o biológico também são empregados (POKHREL, VIRARAGHAVAN, 2004). Esses tratamentos secundários são instalados após o processo primário de sedimentação (SPRINGER, 1993; THOMPSON *et al.*, 2001).

Diferentes métodos são capazes de remover contaminantes de efluente de indústria de celulose e papel. A Tabela 2 apresenta os métodos pesquisados e as faixas de eficiência de remoção para cor, DQO e DBO₅.

Tabela 2 – Remoção de contaminantes por tratamentos de efluente de indústria de celulose e papel, descrita em 31 referências, de 2007 a 2013

Método de Tratamento	Processos	Remoção de componentes			Referências
		Cor, %	DQO, %	DBO ₅ , %	
Biológico	Anaeróbico	-	50-77	94	(VIDAL <i>et al.</i> , 2007; SILVA <i>et al.</i> , 2009;)
Biológico	Anaeróbico-Aeróbico	-	83	-	(CHAN <i>et al.</i> , 2009)
Biológico	Consórcio de Bactérias	85	76-83	74-85	(TIKU <i>et al.</i> , 2010; CHANDRA <i>et al.</i> , 2011).
Biológico	Fungos	79	89	-	(MALAVIYA, RATHORE, 2007)
Físico-químico	Coagulação e Eletrocoagulação	84-98	67-90	-	(BUZZINI <i>et al.</i> , 2007)
Físico-químico	Coagulação-Floculação-Sedimentação	90	59-96	46-86	(AHMAD <i>et al.</i> , 2008; GARG, MISHRA, CHAND, 2010; ŽARKOVIĆ TODOROVIĆ, RAJAKOVIĆ, 2011) (WANG, KONG, MA, 2007; WANG, GU, MA, 2007; UĞURLU <i>et al.</i> , 2008; EI-ASHTOUKHY, AMIN, ABDELWAHAB, 2009; KALYANI, BALASUBRAMANIAN, SRINIVASAKANNAN, 2009; ZAIED, BELLAKHAL, 2009; KATAL, PAHLAVANZADEH, 2011; SRIDHAR <i>et al.</i> , 2011;)
Físico-químico	Eletrocoagulação	53-99	55-99	70-87	(ARAVIND <i>et al.</i> , 2010)
Técnicas Avançadas ^{*1}	Separação por membranas	-	88	-	(GHOREISHI, HAGHIGHI, 2007; KREETACHAT <i>et al.</i> , 2007; BIANCO, MICHELIS, VEGLIÒ, 2011; JAMIL <i>et al.</i> , 2011; TORRADES, SAIZ, GARCÍA-HORTAL, 2011; SEVIMLI <i>et al.</i> , 2012)
Técnicas Avançadas	Processos de Oxidação (Fenton e oxidação fotoquímica)	90	55-95	-	(CAO <i>et al.</i> , 2011)
Técnicas Avançadas	Gaseificação supercrítica	-	87	-	(KARTHIK <i>et al.</i> , 2011)
Combinados	Físico-químico e técnicas avançadas ^{*2}	-	75	-	(GHOREISHI, HAGHIGHI, 2007; AFZAL <i>et al.</i> , 2008; SOLOMAN <i>et al.</i> , 2009; QU <i>et al.</i> , 2012;)
Combinados	Biológico e físico-químico ^{*3}	87-97	55-98	92-99	(RAMOS <i>et al.</i> , 2009)
Combinados	Físico-químico e técnicas avançadas ^{*4}	96	77	-	

^{*1} Técnicas avançadas abrangem: processos oxidativos avançados, separação por membranas e gaseificação ^{*2} Coagulação química e separação por membranas ^{*3} Eletrocoagulação - biológico, FBR (reator de alimentação por batelada) - coagulação - filtração, reação química - aeróbico e aeróbico - eletrocoagulação; ^{*4} Precipitação química e processo oxidativo com ozônio.

Com base nos resultados indicados na Tabela 2, em que 31 referências publicadas entre 2007 e 2013 foram investigadas, verifica-se que tratamento físico-químico por eletrocoagulação e combinados (biológico e físico-químico) apresentaram eficiência de remoção de DQO e cor acima de 95%. Os tratamentos biológicos e combinados (biológico e físico-químico) foram mais eficientes na remoção de DBO_5 .

Além dos parâmetros de cor, DQO e DBO_5 apresentados na Tabela 2, verificam-se, na literatura, estudos que avaliam a toxicidade do efluente do setor de celulose e papel após tratamentos.

Na Tabela 3, é possível verificar dados de remoção de toxicidade obtida para diferentes métodos de tratamentos. Nota-se, nesta tabela, que autores avaliaram variados parâmetros de toxicidade.

Tabela 3 – Remoção de toxicidade para tratamentos de efluente de indústria de celulose e papel, descrita em 9 referências, de 2007 a 2013

Método de Tratamento	Processos	Organismo/Enzima	Tipo de toxicidade	Remoção de toxicidade (%)	Referências
Biológico	Fungos	Levedura <i>P. subcapitata</i> <i>D. longispina</i> <i>D. magna</i>	geno- toxicidade crônica aguda aguda	60% 98,7% 72,7% 54,9%	(PEREIRA <i>et al.</i> , 2009; SINGHAL, THAKUR, 2009)
Biológico	Consórcio de Bactérias	Truta <i>P. aureus</i> α -amilase <i>V. faba</i> L.	aguda	100% 100% 78% 40%	(TIKU <i>et al.</i> , 2010; CHANDRA, ABHISHEK, SANKHWAR, 2011; CHANDRA, SINGH, 2012)
Físico-químico	Eletrocoagulação	<i>P. subcapitata</i> <i>V. fischeri</i>	crônica aguda	100% 28,5%	(VEPSÄLÄINEN <i>et al.</i> , 2011)
Técnicas Avançadas	Hidrotratamento catalítico	<i>V. fischeri</i>	aguda	70-98%	(CALVO <i>et al.</i> , 2007)
Técnicas Avançadas	Processos de oxidação	<i>D. tertiolecta</i> <i>P. subcapitata</i>	aguda crônica	57-100% 14,5%	(BALCIOĞLU <i>et al.</i> , 2007; PEREIRA <i>et al.</i> , 2009)
Combinados	Biológico e físico-químico ^{*1}	<i>L. rohita</i>	aguda	100%	(AFZAL <i>et al.</i> , 2008)

*1 FBR (reator de alimentação por batelada) - coagulação - filtração

Conforme apresentado na Tabela 3, verifica-se que a remoção de toxicidade de efluentes de indústria de celulose e papel é alcançada através de diferentes tratamentos. Processo biológico com fungo e físico-químico por eletrocoagulação apresentam remoção de toxicidade crônica de até 100%, enquanto processo oxidativo indica menor remoção do mesmo parâmetro, sendo menor do que 15%.

A remoção de toxicidade aguda pode chegar a 100%, dependendo do organismo testado, para tratamento biológico com consórcio de bactérias, físico-químicos por eletrocoagulação e para técnicas avançadas, através de processos oxidativos.

3.4.1 Tratamento físico-químico

As partículas suspensas em um efluente podem ser removidas por sedimentação, porém as coloidais requerem um longo tempo para sedimentar e serem removidas. A utilização de métodos químicos facilita a remoção destas partículas, através da aglomeração das mesmas, o que acelera o processo de decantação. Alguns fatores que contribuem para as características das partículas coloidais são: (i) forma de flexibilidade, (ii) característica elétrica, (iii) interação entre partículas e (iv) interação entre partícula-solvente (GONZÁLEZ *et al.*, 2007; METCALF & EDDY, 2003).

O principal objetivo do tratamento físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação é reduzir o potencial zeta, que representa a diferença de potencial elétrico entre uma superfície externa das partículas e o meio líquido em que estas partículas estão inseridas (METCALF & EDDY, 2003).

Em processos de coagulação-floculação-sedimentação é feita a adição de sais metálicos em águas residuárias para desestabilizar material coloidal e causar agregação de pequenas partículas em maiores, mais facilmente removidas como flocos. O processo é influenciado pelos fatores: pH, tipo de coagulante, concentração de coagulante, força iônica e concentração de compostos orgânicos da água residuárias a ser tratada (STEPHENSON, DUFF, 1996a; METCALF & EDDY, 2003; GONZÁLEZ *et al.*, 2007; VAZ, 2009).

De uma forma geral, o tratamento por coagulação-floculação-sedimentação consiste em três etapas. É feita a adição dos produtos químicos coagulantes e/ou floculantes que irão propiciar a formação de flocos adequados à remoção por sedimentação. Na etapa de coagulação, faz-se o tratamento através de uma agitação intensa – mistura rápida – a fim de permitir que ocorram interações entre o coagulante e a água residuária. Já na etapa de floculação ocorre a formação dos flocos pela agitação moderada – mistura lenta (VAZ, 2009). A seguir ocorre a terceira etapa que corresponde à sedimentação em que há separação por processo físico, em que as partículas floculadas são separadas e formam uma camada de lodo, enquanto o efluente segue clarificado (GONZÁLEZ *et al.*, 2007).

A literatura indica que há influência do pH na coagulação química como um equilíbrio entre forças competitivas. A primeira refere-se à competição entre os íons H^+ e produtos da hidrólise dos sais metálicos, como $Al_2(SO_4)_3$ e $FeCl_3$, pelos ligantes orgânicos. A segunda trata da competição entre íons hidróxido e íons orgânicos pelos produtos da hidrólise dos sais metálicos. Quando o pH é bastante baixo, os prótons competem com os produtos da hidrólise dos sais metálicos pelos ligantes orgânicos. Por isso, pode-se perder eficiência na remoção das partículas coloidais, uma vez que muitos ácidos orgânicos não são precipitados. Por outro lado, em condição alcalina, as espécies coagulantes se tornam menos carregadas positivamente o que reduz a atração iônica pelos compostos orgânicos aniônicos. Em pH alcalino também ocorre uma menor taxa de crescimento dos agregados, flocos, ou precipitado sólido, levando a eficiências de remoções insignificantes. Entretanto, ressalta-se que o pH depende não apenas do coagulante testado, mas também do tipo e característica do efluente (STEPHENSON, DUFF, 1996a; STEPHENSON, DUFF, 1996b; GARG, MISHRA, CHAND, 2010).

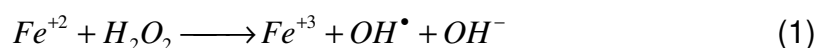
3.4.2 Processo oxidativo avançado – Fenton

Os processos oxidativos avançado (POAs) consistem na geração de radicais altamente oxidantes, dentre os quais se destaca o radical hidroxil ($\cdot OH$), o qual apresenta baixa seletividade e permite a oxidação de um grande número de contaminantes tóxicos. O potencial de oxidação do radical hidroxil é 2,8 eV, ficando

atrás apenas do flúor, que por sua vez possui este potencial em 3,03 eV (SANTOS *et al.*, 2010; TORRADES, SAIZ, GARCÍA-HORTAL, 2011).

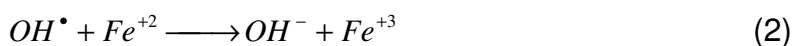
Oxidação de contaminantes recalcitrantes não é efetiva se for utilizado apenas peróxido de hidrogênio (H_2O_2), uma vez que as taxas de reação são muito lentas para uma quantidade razoável do químico. Sendo assim, utilizam-se recursos como sais metálicos, que proporcionam a formação dos radicais hidroxil (NEYENS; BAEYENS, 2003).

O reagente Fenton consiste em uma mistura de H_2O_2 e Fe^{+2} , os quais irão permitir a formação das espécies oxidantes, de acordo com a equação (1) a seguir.

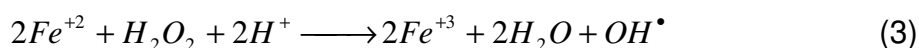


Esta reação é conhecida pela efetividade na remoção de muitos poluentes orgânicos. Uma vantagem é que os subprodutos da reação com estes poluentes são CO_2 e água e quando há ocorrência de oxidação parcial de compostos orgânicos, leva-se a um aumento na biodegradabilidade dos poluentes, facilitando a remoção destes componentes por processos biológicos (ARAUJO, COSSICH, TAVARES, 2009).

O íon Fe^{+2} é responsável por iniciar e catalisar a decomposição do H_2O_2 , gerando assim os radicais hidroxila. A equação (1) representa a reação inicial e a (2), a seguir, indica a reação terminal. Íons ferro e radicais são formados a partir de subprodutos da reação principal, equação 1 (BIANCO, MICHELIS, VEGLIÒ, 2011).



Segundo Neyens e Baeyens (2003), há autores que simplificam a equação geral do processo Fenton, levando em conta a dissociação do peróxido. Esta equação, indicada a seguir por (3), indica a necessidade de um ambiente ácido para que a formação de radicais hidroxila seja maximizada.



É reportado na literatura que a faixa de pH indicada para o tratamento Fenton é 2,0-3,5, sendo 3,0 o pH mais usual. Quando o pH é maior do que 4,0, ocorre a formação de hidróxido de ferro (III), fazendo com que a eficiência da ação do Fe^{+2} na formação dos radicais hidroxila diminua (ARAUJO, COSSICH, TAVARES, 2009; SANTOS *et al.*, 2010; TORRADES, SAIZ, GARCÍA-HORTAL, 2011).

4. METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados utilizando efluente obtido na planta de polpação quimiotermomecânica CTMP, de indústria de celulose brasileira, para os principais pontos de geração de efluente. Os pontos em que a geração de efluente não era contínua ou a vazão não era representativa não foram utilizados neste trabalho.

4.1 IDENTIFICAÇÃO E AVALIAÇÃO DO PROCESSO CTMP

Durante uma visita técnica de quatro dias na indústria foi possível identificar o fluxograma de processo CTMP, de planta de celulose e papel e verificar os pontos de geração de efluente. No diagrama da Figura 5 está demonstrado este processo de polpação, assim como estão indicadas as informações de balanço das principais correntes do sistema existente.

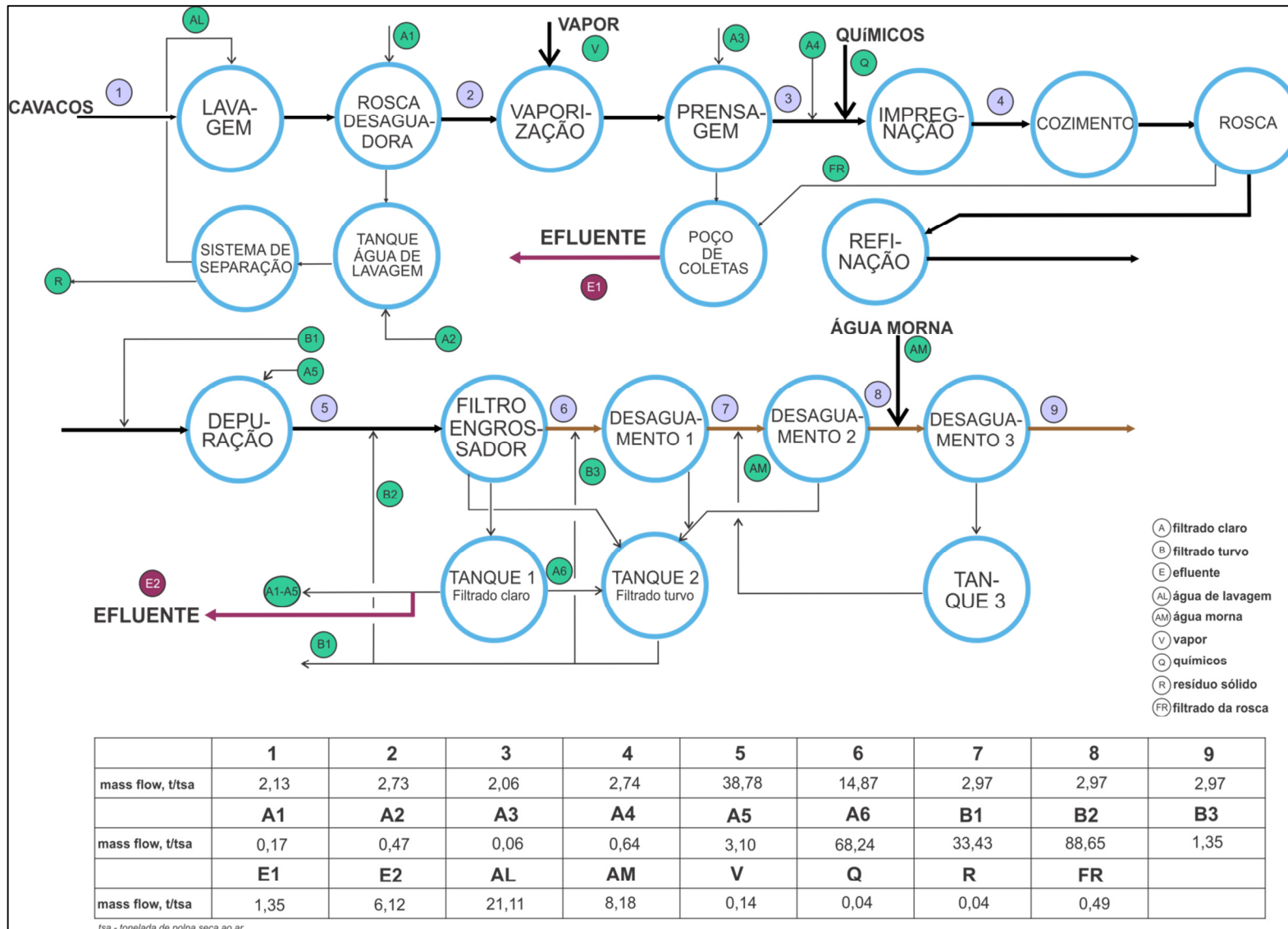


Figura 5 – Informações das principais correntes do processo CTMP

Conforme se observa na Figura 5, há dois pontos principais de geração de efluentes, que estão indicados como E1 e E2. O primeiro ponto E1 refere-se ao efluente dos processos de prensagem dos cavacos após sua vaporização e impregnação. Já o segundo ponto, E2, é referente ao processo de lavagem da polpa de celulose, em que o filtrado extraído da lavagem é o efluente gerado.

Além disso, com as informações das principais correntes do processo de CTMP, apresentados na Figura 5, é possível calcular uma proporção mássica da geração de efluente nos pontos E1 e E2, a qual resulta em 1:4,5 (E1:E2).

4.2 AMOSTRAGEM, ARMAZENAMENTO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO – QUÍMICA E ECOTOXICOLÓGICA DO EFLUENTE

Para o tratamento físico-químico, as amostras foram coletadas nos pontos E1 e E2, conforme indicado na Figura 5. Essas foram misturadas em laboratório na proporção mássica de 1:4,5, de acordo com as informações das principais correntes do processo (Figura 5). Para armazenamento foram utilizadas bombonas de plástico, de volume adequado. As amostras foram mantidas a 4°C, em geladeira, na ausência de luz (APHA, 2005).

Para cada amostra coletada e misturada, na proporção mássica indicada, foi feita uma caracterização. Também foi feita caracterização para as amostras dos pontos E1 e E2, separadamente. Os efluentes gerados pelos tratamentos físico-químico e avançado também foram caracterizados. As eficiências dos tratamentos foram calculadas para cada parâmetro avaliado.

Na Tabela 4, pode-se verificar a listagem dos métodos utilizados na caracterização dos efluentes de entrada e tratados.

Tabela 4 – Métodos de análise físico-química e de preservação de amostra

Análise físico-química	Método	Descrição
Armazenamento e preservação de amostra	1060 C (APHA, 2005)	-
Demanda química de oxigênio (DQO)	5220 D (APHA, 2005)	Refluxo fechado, método colorimétrico.
Demanda bioquímica de oxigênio (DBO ₅)	5210 B (APHA, 2005)	Teste de 5 dias.
Carbono orgânico total (COT)	5310 B (APHA, 2005)	Método da Combustão
Compostos lignínicos	UV ₂₈₀ (ÇEÇEN, 2003)	Absorbância UV ₂₈₀
Cor	VIS ₄₄₀ (ÇEÇEN, 2003)	Absorbância VIS ₄₄₀
Compostos fenólicos totais	UV ₂₁₅ (FIELD, LETTINGA, GEURTS, 1987; LAGOS <i>et al.</i> , 2009)	Curva de concentração para determinação da concentração (leitura em UV ₂₁₅)
Sólidos suspensos totais e voláteis	2540 (APHA, 2005)	Determinação de sólidos suspensos totais e sólidos fixos voláteis
Teor de Palitos	Sommerville (TAPPI T275, 1998)	Separação de palitos por peneira de rasgo 0,15 mm
Teor de Fibras	Peneira Mesh 80 (AHL 9, 2002)	Teor de fibras em licor negro e filtrado
Toxicidade aguda	NBR 12713 (ABNT, 2009)	Ensaio com <i>Daphnia spp</i> (Crustacea, Cladocera)
Área espectral	Varredura UV ₂₀₀ -VIS ₈₀₀ (SALVADOR, MARCOLINO, PERALTA-ZAMORRA, 2012)	Absorbância UV ₂₀₀ -VIS ₈₀₀

As análises físico-químicas foram realizadas em duplicata em função do número de análises a serem feitas, sendo que o desvio máximo aceito para a duplicata era de 5%. Assim, as análises realizadas para caracterizar o efluente de entrada dos tratamentos foram: potencial hidrogeniônico (pH), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), carbono orgânico total (COT), compostos lignínicos, cor, compostos fenólicos totais, turbidez, sólidos suspensos totais (SST), voláteis (SSV) e toxicidade. A determinação de DQO, DBO₅, COT, compostos lignínicos e cor foram realizada segundo APHA (2005) e Çeçen (2003). O método da análise dos compostos fenólicos totais é adaptado de Field, Lettinga, Geurts (1987). Sólidos suspensos totais e voláteis (SST e SSV) foram determinados por gravimetria, utilizando estufa a 105 °C e mufla a 550 °C (APHA, 2005). A análise de toxicidade aguda (*Daphnia magna*) foi realizada pelo método

NBR 12713 (2009). As análises de DQO, DBO₅, compostos lignínicos, cor, COT, compostos fenólicos totais e toxicidade foram realizadas para amostras filtradas em membrana de acetato de celulose 0,45 µm. Para os efluentes separados, dos pontos E1 e E2, foram realizadas as mesmas análises exceto sólidos SST e SSV, pH, COT e toxicidade, em função da disponibilidade de equipamento e material para as análises.

Além disso, para as amostras dos pontos E1, E2 e combinada foi realizada quantificação do teor de palitos e fibras de celulose presente no efluente. O teor de palitos foi determinado pelo método de Sommerville (TAPPI T275, 1998), que utiliza peneira 0,15 mm. Um volume conhecido de efluente foi passado pelo equipamento Sommerville, para reter os palitos na peneira. O material retido foi colocado em estufa a 105 ± 5°C até peso constante e depois foi pesado. O filtrado passado pelas peneiras (aceite) foi enviado para outra peneira metálica, de 80 Mesh (AHL 9, 2002). As fibras ficaram retidas nesta segunda peneira e apenas o licor passava pela mesma. O teor de fibras foi quantificado colocando a peneira com as fibras para secar, também em estufa a 105 ± 5°C até peso constante, para depois ser pesado. Os pesos das peneiras foram descontados do peso total obtido.

As análises realizadas para avaliar o tratamento físico-químico foram as mesmas descritas para avaliação do efluente de entrada do tratamento, com exceção das análises de teor de fibras e palitos. Análises de COT e toxicidade aguda (*Daphnia magna*) foram feitas apenas para a melhor condição deste tratamento. Já para o processo oxidativo avançado também foram feitas as mesmas análises da amostra não tratada exceto teor de fibras e palitos, sólidos SST e SSV e DBO₅. Para o POA foi avaliada também a área espectral.

As eficiências de remoção (ER) de sólidos SST e SSV, de cor e matéria orgânica foram calculadas utilizando os resultados das análises físico-químicas antes (C₀) e após os tratamentos (C_f), conforme equação 4. Ressalta-se que as reduções nos valores de turbidez, DQO, DBO₅, COT, compostos lignínicos e fenólicos totais (CFT) também foram calculadas e reportadas como eficiências de remoção, conforme verificado na literatura (CHANDRA, SINGH, 2012; KURITZA *et al.*, 2013).

$$ER(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \quad (4)$$

4.3 TRATAMENTO DO EFLUENTE CTMP

4.3.1 Tratamento Físico-Químico

Foram efetuados ensaios de Jar Test ou teste de jarros para avaliar a tratabilidade do efluente de CTMP pelos processos de coagulação-floculação-sedimentação. O tratamento físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação foi realizado para diferentes condições de pH, concentração de coagulante e tempo de sedimentação. A definição destes parâmetros foi realizada com base em curvas, para as quais os parâmetros foram variados.

Para cada ensaio de coagulação-floculação-sedimentação aplicado, feito em Jar Test, as soluções foram agitadas a 120 rpm durante 1 minuto com posterior agitação a 20 rpm durante 15 minutos. (STEPHENSON, DUFF, 1996a; RODRIGUES *et al.*, 2008; MEYER, 2012). Após a fase de agitação lenta (20 rpm), aguardou-se 30 e 60 minutos para sedimentação do lodo (BUZZINI *et al.*, 2007; MEYER, 2012).

O tratamento físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação foi realizado em etapas. A primeira etapa consistiu em determinar o coagulante mais adequado, FeCl_3 ou $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Após isso, para o coagulante selecionado, determinou-se os valores de pH para os quais o tratamento apresentava melhor eficiência. Para os valores de pH mais eficientes, fez-se a determinação das concentrações de coagulante mais adequadas para o tratamento. Os tempos de sedimentação foram selecionados com base na literatura. Com essas definições foi possível estabelecer um desenho experimental e executá-lo na sequência.

4.3.1.1 Determinação do coagulante e melhor faixa de pH (curvas de pH)

Às amostras caracterizadas físico-quimicamente foi aplicado, em Jar Test, um tratamento por coagulação-floculação-sedimentação, com cloreto férrico (FeCl_3) e sulfato de alumínio, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ (STEPHENSON, DUFF, 1996a; ABDESSEMED, NEZZAL, 2003; BUZZINI *et al.*, 2007; ZHOU *et al.*, 2008). Uma concentração fixa de

coagulante em 500 mg.L^{-1} foi utilizada nos jarros, contendo 1 L de amostra e o pH foi variado de 2,0 a 6,0, com intervalos de 1,0. Para cada coagulante, tempo de sedimentação e pH foram avaliadas as eficiências de remoção DQO, cor e turbidez. A esta verificação de eficiências de remoção para cada pH testado denominou-se de curva de pH. Apenas para o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ foi feita a repetição das análises físico-químicas para verificação das eficiências de remoção, uma vez que o mesmo apresentou melhores resultados do que o FeCl_3 . (MEYER, 2012).

O ajuste de pH foi realizado utilizando ácido sulfúrico e hidróxido de sódio a 10%. O consumo de substâncias químicas utilizadas para a regulação de pH e utilizados para neutralização da amostra tratada também foi medido.

4.3.1.2 Determinação das concentrações de coagulante (curvas de concentração de coagulante)

Após a determinação do coagulante, pH e tempo de sedimentação, foram realizados testes para determinação das melhores concentrações do coagulante selecionado para o tratamento de efluente.

Para os dois melhores pH definidos, o melhor tempo de sedimentação e tipo de coagulante, realizou-se o Jar Test, contendo 1 L de amostra, adicionando as concentrações 0, 250, 500, 750, 1000, 1500 e 3000 mg.L^{-1} do coagulante selecionado. Para cada condição testada foram analisadas eficiências de remoção de DQO, compostos lignínicos, cor, compostos fenólicos totais e turbidez.

4.3.1.3 Ensaios de coagulação-floculação-sedimentação para as condições selecionadas

Com base nos melhores resultados de tipo de coagulante, pH, concentração de coagulante e tempo de sedimentação, foram realizados os ensaios de coagulação-floculação-sedimentação em 3 fatores e 2 níveis. O desenho

experimental fatorial está descrito nas Tabelas 5 e 6 e representa os parâmetros variados para cada ensaio de Jar Test.

Tabela 5 – Variáveis do tratamento físico-químico

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
pH	3,0	4,0
Concentração de coagulante (mg.L ⁻¹)	500	750
Tempo de sedimentação (min)	30	60

Tabela 6 – Desenho experimental fatorial do tratamento físico-químico

Fator 1 – Concentração de coagulante	Fator 2 – pH	Fator 3 – Tempo de sedimentação
-	-	-
-	-	+
-	+	-
-	+	+
+	+	+
+	+	-
+	-	+
+	-	-

Nota: (-) menor valor e (+) maior valor para diferenciar os níveis.

4.3.1.4 Utilização de floculante

Para a melhor condição do tratamento físico-químico foi avaliada também a eficiência de remoção com a utilização de um floculante catiônico de alta massa molecular, típico de ETE (estação de tratamento de efluente) de indústria de celulose e papel. A concentração do floculante foi determinada com base na literatura e foi definida em 5 mg/L (WONG *et al.*, 2006). A eficiência de remoção foi calculada utilizando a equação (4).

Foram feitos ensaios de Jar Test na melhor condição de pH, concentração de coagulante e tempo de sedimentação estabelecida, em que um Jarro continha o floculante e o outro não. Foi realizada uma repetição do teste.

4.3.1.5 Análise estatística por regressão linear

Para os dados obtidos no tratamento físico-químico do efluente de CTMP de acordo com desenho experimental da Tabela 6, realizou-se um trabalho estatístico de regressão linear.

Esta análise foi dividida nas seguintes etapas:

- Seleção das variáveis;
- Elaboração da matriz de correlação, em que a correlação das variáveis é feita pelo coeficiente de Pearson, o qual indica maior correlação quando mais próximo de 1,0. Valores positivos indicam correlação com curva crescente entre as variáveis. Já valores negativos, indicam correlação com curva decrescente ou no sentido oposto;
- Aplicação da regressão linear pelo método dos mínimos quadrados;
- Validação das equações pelo coeficiente de correlação (R^2) entre variável medida e calculada;
- Validação das equações pela análise dos resíduos dos valores ajustados, sendo que os residuais devem estar dispersos aleatoriamente em torno de zero.

A análise estatística foi desenvolvida separadamente para cada parâmetro avaliado no tratamento físico-químico, como turbidez, DQO, cor, entre outros.

Foram utilizados os programas Minitab[®] versão 1.7 para elaborar as matrizes de correlação, para aplicação da regressão linear e validação através do coeficiente de correlação e pela análise dos resíduos.

4.3.2 Processo oxidativo avançado

O tratamento oxidativo avançado Fenton foi aplicado ao efluente do tratamento físico-químico, na melhor condição selecionada quanto ao pH, concentração de coagulante e tempo de sedimentação, para a amostra diluída em 1:10. Fez-se a diluição da mesma devido às altas concentrações dos parâmetros físico-químicos, o que leva a um elevado consumo de reagentes químicos em laboratório.

A quantidade de amostra utilizada para cada teste foi de 500 mL e o tratamento Fenton foi realizado para diferentes concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} (íons ferroso). A concentração da solução de H_2O_2 era de 35% (m/v) e os íons ferrosos eram obtidos a partir de uma solução de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) de concentração 20000 mg.L^{-1} . A amostra de entrada deste tratamento tinha o pH ajustado para 3,0, utilizando ácido sulfúrico e hidróxido de sódio a 10%. A adição de FeSO_4 e H_2O_2 era feita após o ajuste do pH e sob agitação. Durante o tratamento, a amostra era mantida sob ausência de luz (ARAUJO, COSSICH, TAVARES, 2009; SANTOS *et al.*, 2010).

4.3.2.1 Ensaio do tratamento Fenton

As concentrações de H_2O_2 foram estabelecidas com base na relação estequiométrica com a DQO do efluente de entrada. O desenho experimental fatorial foi feito em 2 fatores e 2 níveis, conforme indicado nas Tabelas 7 e 8. As relações de DQO, H_2O_2 e íons Fe^{+2} foram estabelecidos com base na literatura (ARAUJO, COSSICH, TAVARES, 2009; SANTOS *et al.*, 2010).

Tabela 7 – Variáveis do tratamento Fenton

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
Relação [DQO]:[H_2O_2]	1:2	1:5,5
Relação [H_2O_2]:[Fe^{+2}]	2:1	5:1

Tabela 8 – Desenho experimental fatorial do tratamento Fenton

Fator 1 – Relação [DQO]:[H ₂ O ₂]	Fator 2 - Relação [H ₂ O ₂]:[Fe ⁺²]
-	-
-	+
+	+
+	-

Nota: (-) menor valor e (+) maior valor para diferenciar os níveis

Com base nas condições definidas nas Tabelas 7 e 8 foram construídas curvas de concentração de residual de H₂O₂ e concentração de íons Fe⁺² e Fe⁺³, ao longo do tempo. A curva de concentração de residual de peróxido foi feita segundo metodologia de Nogueira *et al.* (2005) e a de ferro pelo método da orto-fenantrolina 3500FeD (APHA, 2005).

As curvas de concentração de residual de H₂O₂ permitiram a determinação do tempo de reação e de uma relação de DQO, H₂O₂ e Fe⁺² intermediária, a qual foi empregada para a avaliação da eficiência do tratamento por POA nas remoções dos parâmetros físico-químicos. Foi necessário estabelecer uma condição intermediária para aplicar o tratamento Fenton devido ao número de análises necessárias. Ressalta-se que é possível fazer otimizações a partir dos resultados obtidos para a condição intermediária, porém não faz parte do estudo apresentado neste trabalho. A curva de concentração de residual de H₂O₂ e as curvas de Fe⁺² e Fe⁺³ foram feitas em triplicata para esta condição intermediária, sendo feito da mesma forma as análises físico-químicas. Uma vez que o efluente após o tratamento precisa ser neutralizado para ser enviado à estação de tratamento de efluente da indústria ou para lançamento em corpo receptor, utilizou-se procedimento disponível na literatura que indicava benefício quando o pH da amostra era aumentado, uma vez que se promovia com isto a ocorrência do processo de coagulação-floculação-sedimentação. Sendo assim, às amostras dos ensaios de Fenton foi adicionado NaHSO₃ (bisulfito de sódio) para consumo do H₂O₂ residual (LIU *et al.*, 2003) e, posteriormente, o pH das amostras tratadas era elevado para 8,0. As mesmas eram deixadas em repouso por aproximadamente 15 horas, para que ocorresse uma coagulação-floculação-sedimentação no residual do tratamento oxidativo avançado, de acordo com a metodologia utilizada por Araujo, Cossich e Tavares (2009).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO EFLUENTE DE CTMP

Na Tabela 9, a seguir, se apresentam as características do efluente de CTMP utilizados nos ensaios de Jar Test. Ressalta-se que os resultados são para o efluente combinado. O número de amostras utilizadas para obtenção das médias e desvios também estão indicado na Tabela 9.

Tabela 9 – Características físico-químicas do efluente de CTMP combinado

Parâmetros	Efluente de entrada	Número de amostras
SST (mg.L ⁻¹)	1570 ± 484	6
SSV (mg.L ⁻¹)	1370 ± 512	6
Teor de fibras (mg.L ⁻¹)	1538 ± 189	5
Teor de rejeitos (mg.L ⁻¹)	68,5 ± 28,9	5
Turbidez (UNT)	1439 ± 494	7
Cor VIS ₄₄₀	7,8 ± 1,7	7
DQO (mg.L ⁻¹)	9992 ± 2838	7
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	6351 ± 2121	7
Compostos Lignínicos UV ₂₈₀	58,9 ± 9,1	7
Compostos Fenólicos Totais (mg.L ⁻¹)	3002 ± 448	7
Relação DBO ₅ /DQO	0,65 ± 0,20	7
pH	6,10 ± 0,40	7
COT (mg.L ⁻¹)	8203 ± 4207	2
Toxicidade aguda (FT)	4-8	2

É possível notar na Tabela 9 que a amostra não tratada possui teor de SST em torno de 1500 mg.L⁻¹, que é, de uma forma geral, 3 vezes maior do que o valor de referência da literatura indicado por Pokhrel e Viraraghavan (2004), para efluente de CTMP. Através da análise de SSV, verifica-se que 87% dos sólidos são de

origem orgânica. Nota-se também que a maior parte dos sólidos é constituída por fibras de celulose e em menor parte por rejeitos.

Conforme a Tabela 9, o efluente de CTMP em estudo contém um alto valor de DQO quando comparado a efluentes de processo Kraft e de polpação mecânica – TMP (STEPHENSON, DUFF, 1996a; POKHREL, VIRARAGHAVAN, 2004). O valor de $9992 \pm 2838 \text{ mg.L}^{-1}$ está de acordo com a faixa típica para efluentes de CTMP – de 6000 a 9000 mg.L^{-1} – indicada por Pokhrel e Viraraghavan (2004).

A relação entre DBO_5 e DQO é de aproximadamente 0,65, indicando que o efluente pode ser enviado para tratamento biológico. Entretanto, devido a toxicidade medida no efluente, possivelmente advinda de compostos dos extrativos da madeira, optou-se pelo tratamento físico-químico seguido de processo de oxidação avançada como proposta inicial (HABETS, VEGT, 1991; POKHREL, VIRARAGHAVAN, 2004; VENA, 2005).

A Tabela 10 apresenta resultados da caracterização físico-química feita para os pontos de geração do efluente E1, E2 – conforme indicado na Figura 5.

Tabela 10 – Características físico-químicas do efluente de CTMP

Parâmetros	Efluente "E1"	Efluente "E2"	Número de amostras
Teor de fibras (mg.L^{-1})	1562 ± 385	1026 ± 520	5
Teor de rejeitos (mg.L^{-1})	118 ± 77	30 ± 17	5
Turbidez (UNT)	2105 ± 290	1336 ± 284	2
Cor VIS_{440}	$13,8 \pm 1,5$	$7,4 \pm 1,7$	2
DQO (mg.L^{-1})	8465 ± 222	7140 ± 33	2
DBO_5 (mg.L^{-1})	5692 ± 1832	5390 ± 1362	2
Compostos Lignínicos UV_{280}	$77,2 \pm 4,3$	$50 \pm 9,9$	2
Compostos Fenólicos Totais (mg.L^{-1})	3673 ± 445	2312 ± 522	2
Relação DBO_5/DQO	$0,67 \pm 0,20$	$0,75 \pm 0,19$	2

Com base nos dados da Tabela 10 foi possível constatar que o efluente E1 possui maior teor de matéria orgânica e de compostos recalcitrantes, o que é confirmado pelas maiores concentrações de compostos fenólicos, lignínicos, cor,

DQO e DBO₅. Esta observação é esperada uma vez que o efluente “E1” é originado do processo em que ocorre uma prensagem dos cavacos, isto é, em que compostos da madeira são removidos. O efluente E2 é oriundo de processo de lavagem da polpa de celulose, em que a matéria orgânica e a recalcitrância são provenientes principalmente da quebra de moléculas da lignina, as quais ficam dissolvidas no meio e são removidas pelo contato em contracorrente da suspensão de polpa de celulose e um filtrado mais limpo. Para este ponto E2, tem-se, portanto, a matéria orgânica mais diluída.

Assim, procederam-se os tratamentos para o efluente de CTMP.

5.2 TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO

Primeiramente estão apresentados os resultados das eficiências de remoção para diferentes pH (curvas de pH) e para os coagulantes FeCl₃ e Al₂(SO₄)₃ para parâmetros de DQO, cor e turbidez para que um coagulante e dois valores de pH adequados fossem selecionados. Na sequência estão demonstrados os resultados para as curvas de concentração de coagulante, realizadas para os pH e coagulante selecionados. Para as curvas de concentração de coagulante foram avaliadas as eficiências de remoção também para compostos lignínicos e fenólicos totais. Assim, foi possível definir duas concentrações de coagulantes para utilização no tratamento físico-químico do efluente CTMP e, com isso, realizar os ensaios do tratamento por coagulação-floculação-sedimentação, conforme desenho experimental apresentado na Tabela 6.

5.2.1 Coagulante e melhor faixa de pH (curvas de pH)

Os parâmetros de remoção de DQO, cor e turbidez foram avaliados para os coagulantes FeCl_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, assim como para uma faixa de pH de 2,0 a 6,0, com variação de 1,0.

Nas Figuras 6, 7 e 8 podem ser verificadas as eficiência de remoção de DQO, cor e turbidez, respectivamente para diferentes pH, coagulantes e tempos de sedimentação.

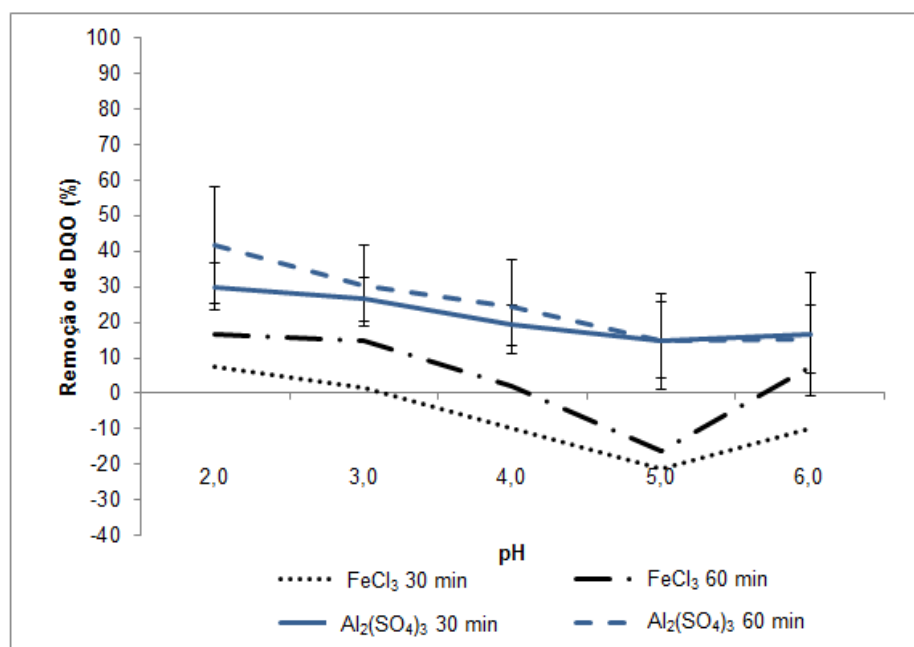


Figura 6 – Curva de pH da remoção de DQO do efluente CTMP

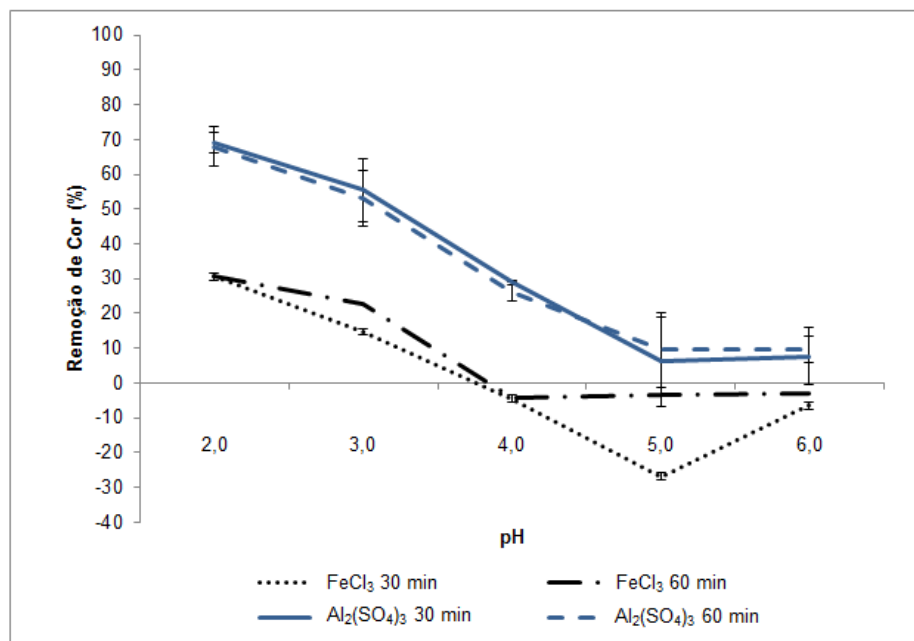


Figura 7 – Curva de pH da remoção de cor do efluente CTMP

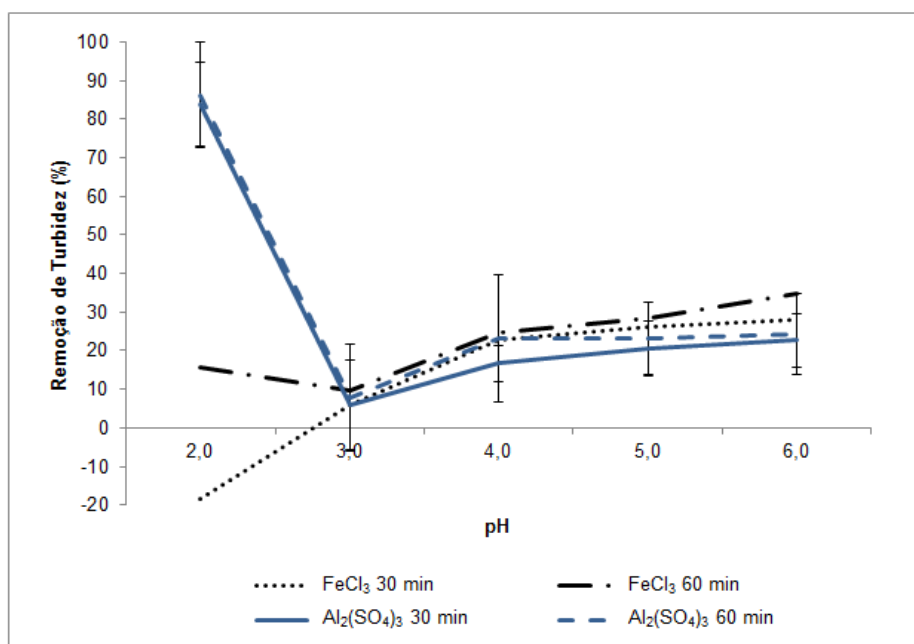


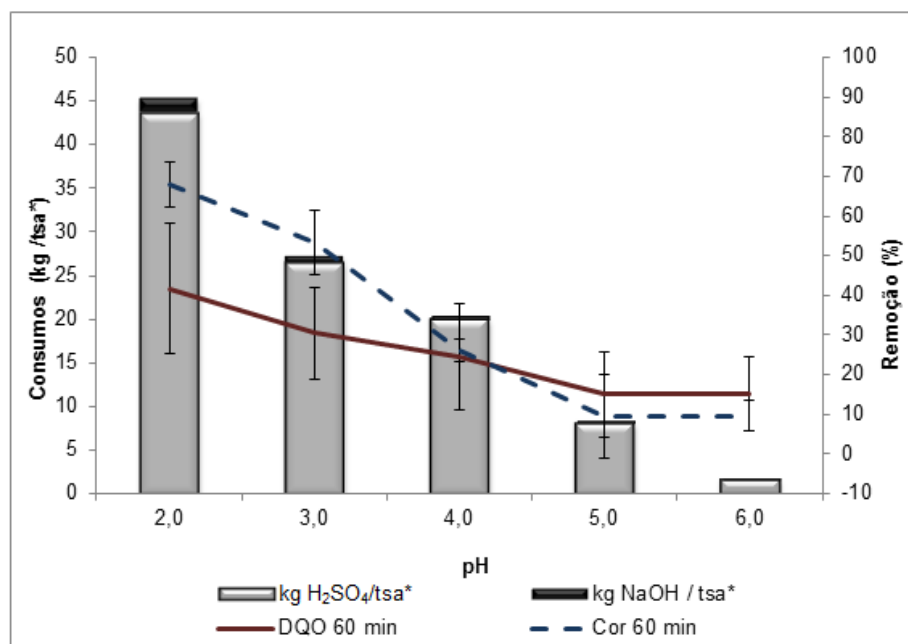
Figura 8 – Curva de pH da remoção de turbidez do efluente CTMP

Nas curvas apresentadas nas Figuras 6 e 7 é possível verificar que o pH mais ácido é mais eficiente para remoção de cor e DQO, para os dois coagulantes testados. Entretanto, nota-se que para todos os pH testados, o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ apresentou melhor eficiência de remoção. Ressalta-se que a utilização do FeCl_3 pode levar a um

aumento da cor para o efluente tratado. Para a turbidez, de acordo com os resultados apresentados na Figura 8, pode-se notar que o efeito do coagulante e do pH não se assemelha ao que foi observado para os parâmetros de DQO e cor. Para o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, nota-se que a apenas para o pH 2,0 obteve-se uma remoção de turbidez de aproximadamente 90%, enquanto para outros valores de pH testados, não há aumento na eficiência de remoção de turbidez maior do que 15%. Exceto para o pH 2,0, nota-se que não há diferença relevante nas eficiências de remoção para os dois coagulantes testados. Desta forma, o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ é mais indicado ao efluente de CTMP e o mesmo foi selecionado como coagulante. Não foram observadas diferenças na remoção de DQO, cor e turbidez para os tempos de sedimentação de 30 e 60 minutos. Isto foi constatado porque, para o coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, os desvios padrões calculados indicam variações que se sobrepõem aos valores médios obtidos para os dois tempos.

Observando a Figura 6, nota-se que para o coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, nos tempos de sedimentação testados, o incremento na eficiência de remoção de DQO foi de até 26%, reduzindo o pH de 6,0 para 2,0. De acordo com a literatura, quanto menor o pH, para uma faixa de 4 a 8, maior é a eficiência de remoção de DQO, sendo que o efluente utilizado possuía DQO em 20000 mg.L^{-1} (SHER, MALIK, LIU, 2013). Para a cor, com base na Figura 7, é possível afirmar que para o coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, nos tempos de sedimentação testados, obteve-se um aumento em eficiência de remoção de aproximadamente 60%, reduzindo o pH de 6,0 para 2,0.

Na Figura 9 é possível observar o consumo de ácido e base utilizado nos ajustes de pH para realização do tratamento e após o tratamento.



***t_{sa} – tonelada de polpa seca ao ar**

Figura 9 – Consumo de substâncias químicas e pH para remoção de DQO e cor

Apesar do benefício da melhor remoção de DQO e cor para valores de pH menores, pode-se notar na Figura 9 que, em contrapartida, ocorre o aumento do consumo de H₂SO₄ para regular o pH e de NaOH para neutralização do efluente tratado, seja para uma posterior etapa de tratamento biológico ou para lançamento.

Foi observado que, para o coagulante Al₂(SO₄)₃ e tempo de sedimentação de 60 minutos, ao reduzir o pH de 6,0 para 2,0, é possível obter um aumento na eficiência de remoção de DQO e cor, de 26 e 60%, respectivamente. Porém, para estas condições, o consumo de H₂SO₄, utilizado para regular o pH da amostra para tratamento e de NaOH, para regular o pH do efluente tratado para etapa seguinte, foram de 43,5 e 1,7 kg/t_{sa} (tonelada de polpa seca ao ar), respectivamente. Ao se considerar reduzir o pH até 3,0, para o mesmo tempo de sedimentação, nota-se que o consumo de H₂SO₄ e de NaOH caem para 26,4 e 0,7 kg/t_{sa}, respectivamente.

Levando em conta que a remoção de DQO para pH 3,0 representa 57% do máximo removido e que a remoção de cor para o mesmo pH representa 73% do máximo e que os consumos de substâncias químicas são significativamente reduzidos, selecionou-se o pH 3,0 como pH ótimo para tratamento físico-químico do efluente de CTMP. O pH 4,0 também foi selecionado por apresentar satisfatórias

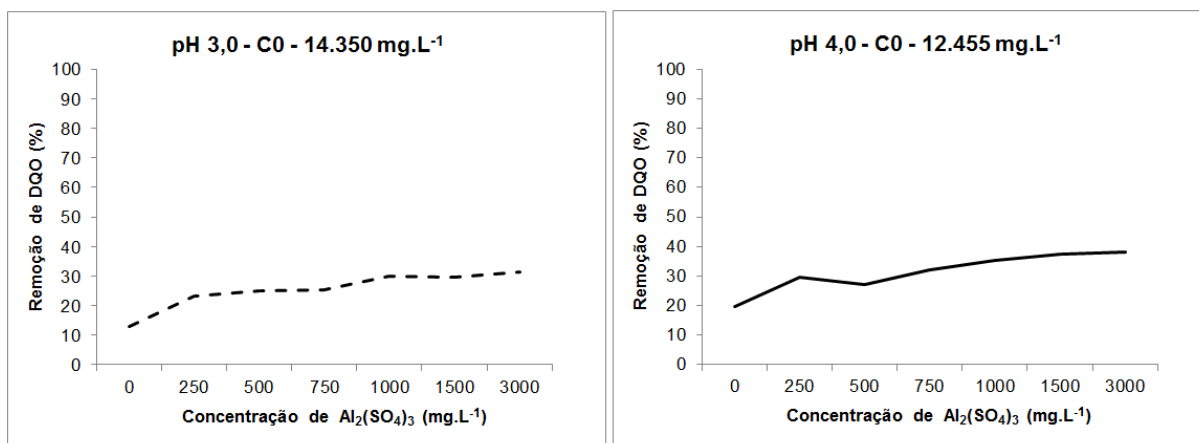
eficiências de remoção de DQO e cor quando comparado aos valores de pH de 5,0 e 6,0.

Com relação à remoção de DQO, pode-se explicar a melhora na sua remoção para valores menores de pH devido a precipitação de compostos lignínicos, promovida em baixo pH (STEPHENSON, DUFF, 1996a; GARG, MISHRA, CHAND, 2010; LIU *et al.*, 2011b). Apesar de cada coagulante possuir faixas de pH adequadas para tratamento de efluentes, a mesma pode variar dependendo da característica físico-química do efluente. De acordo com Liu *et al.* (2011b), que avaliaram o tratamento físico-químico do efluente de APMP após tratamento biológico, é possível verificar efeito da precipitação química em remoções de compostos originados da lignina. Estes autores observaram que com a coagulação-floculação-sedimentação houve melhor remoção de cor e turbidez para pH mais ácido.

5.2.2 Concentrações de coagulante

As avaliações feitas para diferentes concentrações do coagulante foram realizadas para tempo de sedimentação fixo em 60 minutos. As curvas obtidas estão apresentadas nas Figuras 10 a 12, considerando pH 3,0 e 4,0. O objetivo com estas curvas foi definir duas concentrações do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ para o tratamento físico-químico, de acordo com o desenho experimental estabelecido.

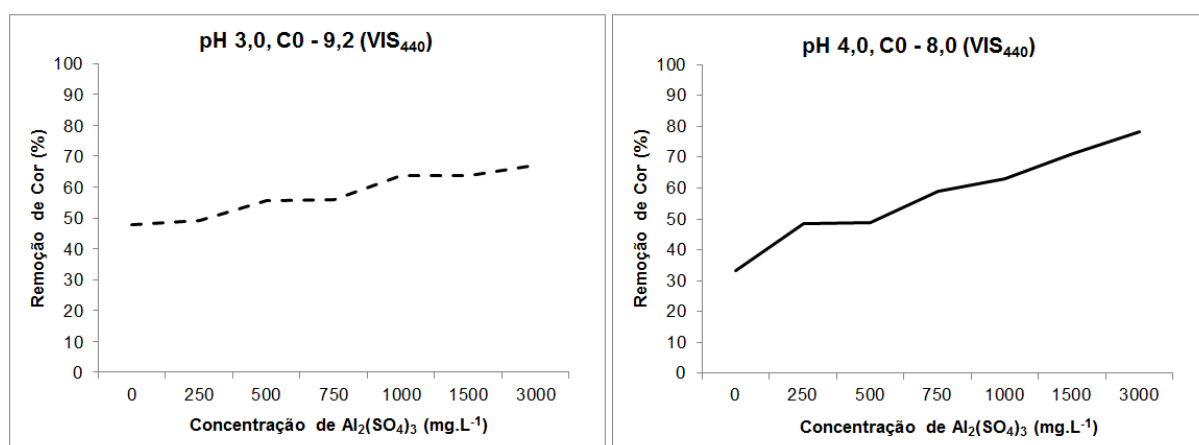
De acordo com Stephenson e Duff (1996b), a concentração inicial de um parâmetro influencia na eficiência de remoção, de forma que para uma concentração inicial maior, pode-se verificar diminuição desta eficiência. Sendo assim, uma vez que as concentrações iniciais dos parâmetros eram diferentes para as curvas de concentrações realizadas em pH 3,0 e 4,0, fez-se a avaliação do impacto na eficiência de remoção em separado para cada pH.



***C0 – concentração inicial**

Figura 10 – Concentração de coagulante Al₂(SO₄)₃ vs. remoção de DQO

Com base na Figura 10, pode-se observar que, para pH 3,0 e 4,0, a eficiência de remoção de DQO melhora à medida em que a concentração de coagulante é aumentada. Entretanto, para os dois valores de pH testados, verifica-se que não é necessário utilizar as máximas concentrações testadas, pois o aumento na eficiência de remoção de DQO aumenta no máximo em 15%.

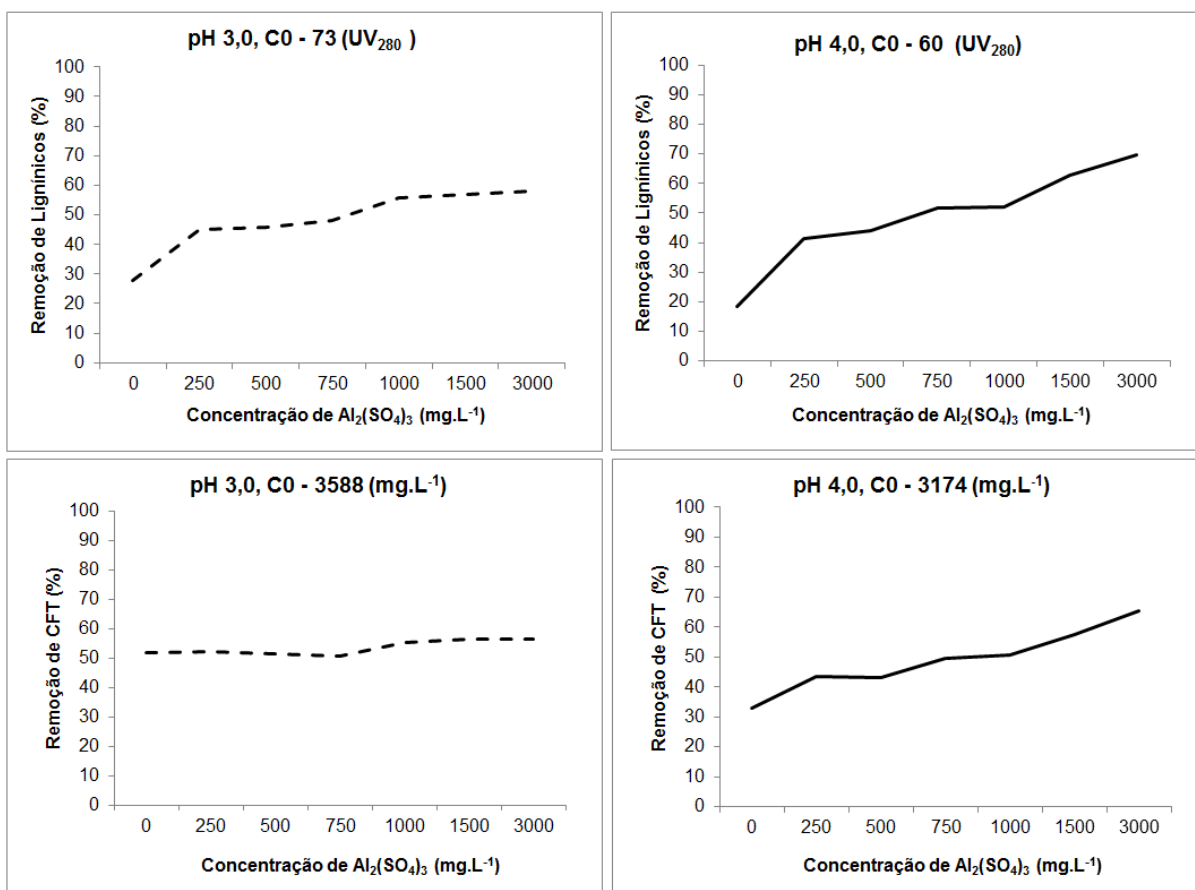


***C0 – concentração inicial**

Figura 11 – Concentração de coagulante Al₂(SO₄)₃ vs. remoção de cor

A remoção de cor, de acordo com a Figura 11, também aumenta com o incremento da concentração de coagulante. Para o pH 3,0, chega-se em 56% de

remoção de cor para uma concentração de coagulante de 500 mg.L⁻¹. Já para o pH 4,0, chega-se em 59% de eficiência de remoção deste parâmetro. Aumentando a concentração acima de 750 mg.L⁻¹, obtém-se 11% de melhora na eficiência, para pH 3,0 e 19%, para pH 4,0.

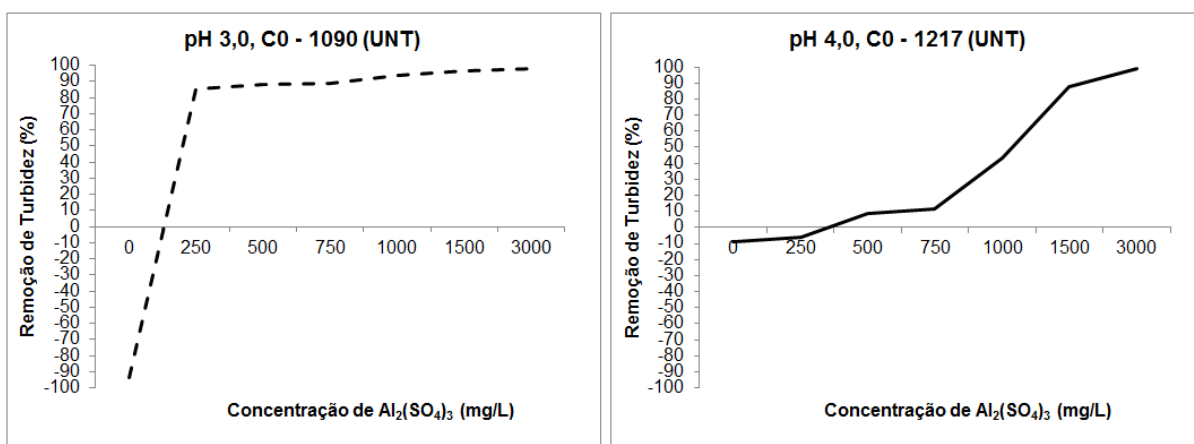


***C₀ – concentração inicial**

Figura 12 – Concentração de coagulante Al₂(SO₄)₃ vs. remoção de compostos lignínicos e CFT

De uma forma geral, de acordo com a Figura 12, para compostos lignínicos e fenólicos totais (CFT), maiores concentrações de coagulante levam a maiores eficiências de remoção. Para compostos lignínicos, aumentando a concentração de Al₂(SO₄)₃ de 750 para 3000 mg.L⁻¹, verifica-se que se obtém incrementos de 10 e 18%, para pH 3,0 e 4,0, respectivamente. Para os compostos fenólicos, esta melhora na eficiência de remoção foi de 6 e 16%, para pH 3,0 e 4,0, respectivamente.

Com as Figuras 10-12, é possível notar que apenas com o ajuste de pH já se verifica remoção de DQO, cor, compostos lignínicos e fenólicos totais, corroborando o fato de que ocorre precipitação química de lignina devido à redução de pH – Figuras 10 a 12, concentração de coagulante = 0, o que é corroborado pelos autores GARG, MISHRA, CHAND (2010).



*C0 – concentração inicial

Figura 13 – Concentração de coagulante Al₂(SO₄)₃ vs. remoção de turbidez

Para o parâmetro de turbidez, observa-se que, de uma forma geral, o pH 3,0 apresenta maior eficiência de remoção dos parâmetros quando comparado ao pH 4,0 (Figura 13). Nota-se ainda que, para pH 3,0, o incremento máximo é de 13% ao aumentar a concentração de coagulante de 250 para 3000 mg.L⁻¹. Já para o pH 4,0 é necessário utilizar uma maior concentração de coagulante para atingir eficiência de remoção similar a obtida para o pH menor.

Com base nos resultados obtidos para eficiência de remoção de parâmetros de DQO, cor, compostos lignínicos, compostos fenólicos totais e turbidez, optou-se por realizar os ensaios de Jar Test com concentrações de 500 e 750 mg.L⁻¹, no marco do desenho experimental para este tratamento. Ressalta-se que a concentração de 250 mg.L⁻¹ poderia ser selecionada, entretanto para o pH 4,0, para parâmetros de cor, compostos lignínicos e fenólicos totais, as concentrações de 500 e 750 mg.L⁻¹ apresentaram melhores eficiências remoção, justificando a escolha destas concentrações.

5.2.3 Resultados dos ensaios de coagulação-floculação-sedimentação

Em resumo, com base nos testes com diferentes coagulantes, pH e concentração de coagulante, as condições a seguir descritas foram consideradas para os ensaios de Jar Test para tratamento físico-químico de efluente de CTMP.

- Coagulante: sulfato de alumínio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
- pH: 3,0 e 4,0
- Concentração de coagulante: 500 e 750 mg.L^{-1}
- Tempos de sedimentação: 30 e 60 minutos

Foram realizados ensaios de Jar Test, de acordo com as condições de coagulante, pH, concentração de coagulante e tempos de sedimentação selecionados, de acordo com desenho experimental da Tabela 6. Utilizando os dados gerados de eficiências de remoção para os parâmetros testados, foram gerados gráficos com os valores médios de remoção de cada parâmetro, com a informação de desvio padrão.

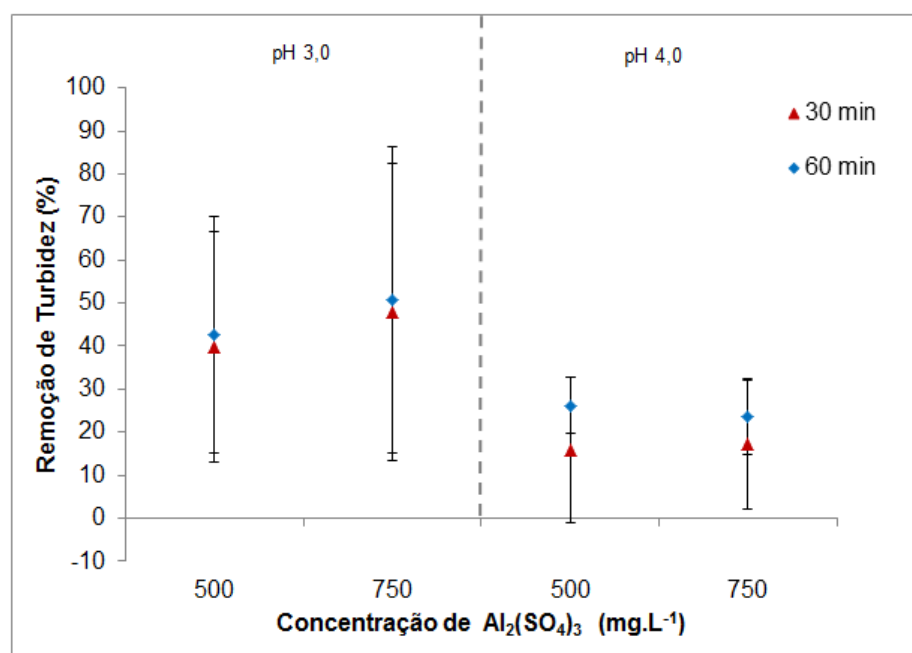


Figura 14 – Remoção de turbidez

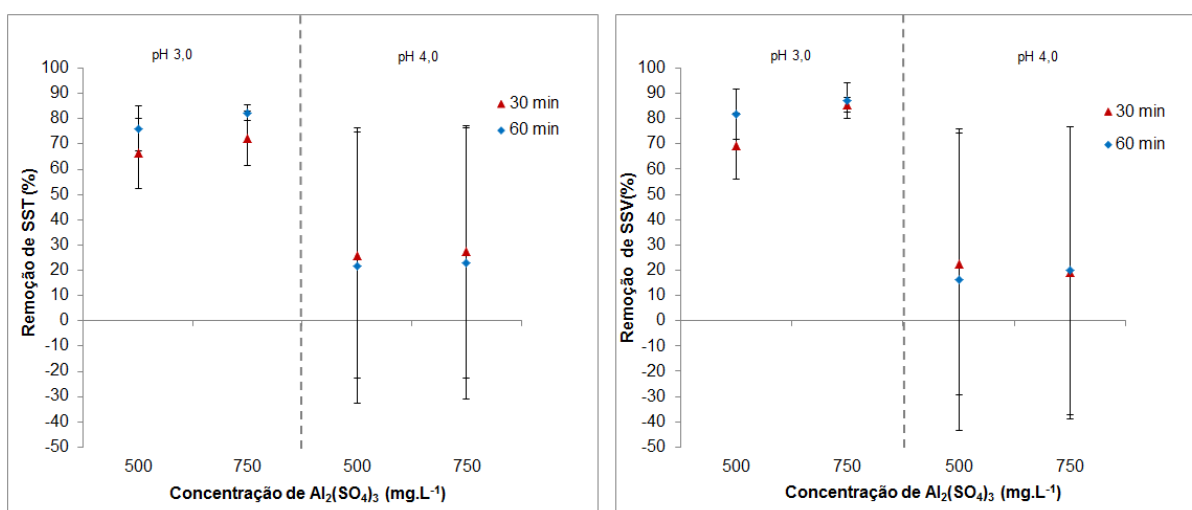


Figura 15 – Remoção de SST e SSV

É possível verificar nas Figuras 14 e 15 que para a remoção de turbidez, de sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV), a melhor eficiência de remoção foi de 50, 85 e 90%, respectivamente, obtida para a melhor condição do tratamento (pH 3,0, 750 mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio e 60 minutos de tempo de sedimentação). Pode-se notar pelos desvios padrão indicados nas Figuras 14 e 15, que houve uma variação relevante nos dados gerados. Isso se deve aos parâmetros iniciais das amostras utilizadas para cada teste que variaram e que, de acordo com a literatura, podem impactar diretamente na eficiência do tratamento (STEPHENSON, DUFF, 1996a).

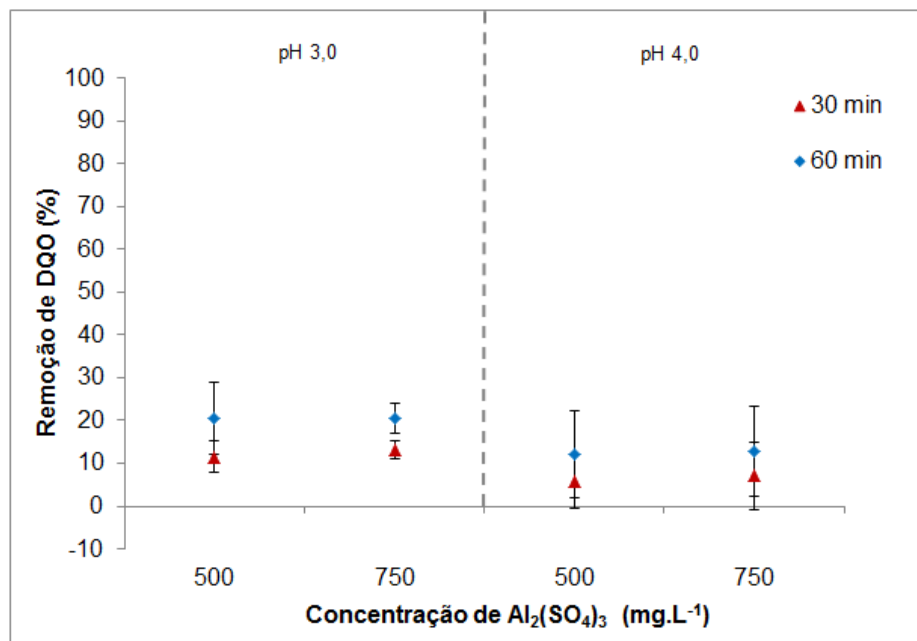


Figura 16 – Remoção de DQO

Com relação à remoção de DQO, é possível verificar através da Figura 16 que a eficiência máxima foi de 21%, sendo o pH 3,0 e o tempo de 60 minutos mais eficientes. Liu *et al.* (2011b) atingiram em seus estudos um máximo de 81% de remoção de DQO aplicando processo de coagulação-floculação-sedimentação com 1000 mg.L⁻¹ de $Al_2(SO_4)_3$, pH na faixa de 4-5 para efluente de APMP ou CTMP após tratamento biológico aeróbio. A DQO inicial do efluente utilizado pelo autor para o tratamento físico-químico era aproximadamente 300 mg.L⁻¹, que é inferior a do efluente de CTMP em estudo neste trabalho. Entretanto, fica indicada a influência da concentração inicial do parâmetro na eficiência de remoção do tratamento, conforme constatado por STEPHENSON, DUFF (1996a).

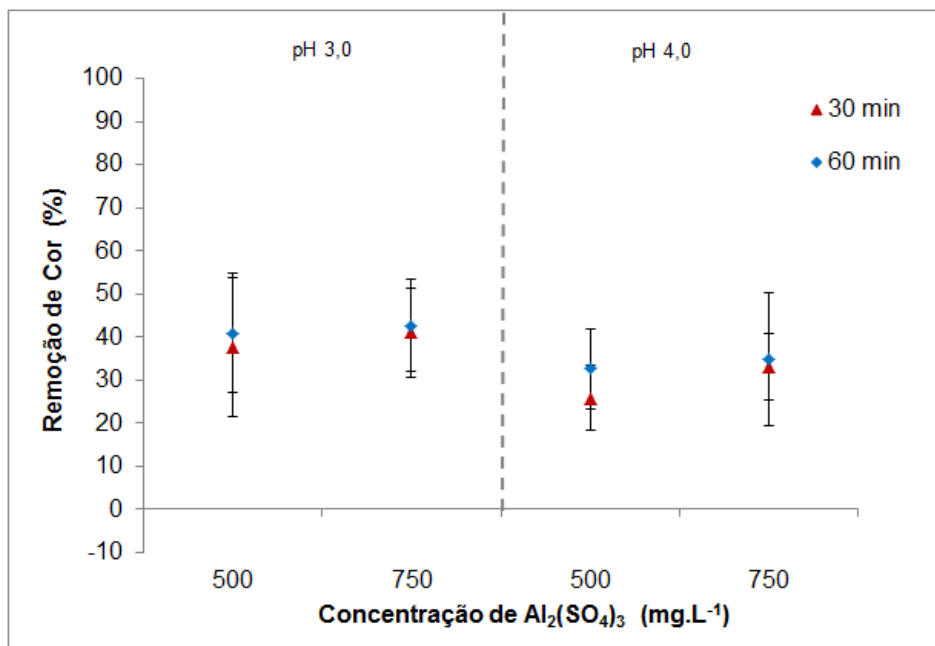


Figura 17 – Remoção de cor

Para a cor, verificou-se melhor remoção para a condição de pH 3,0, concentração de sulfato em 750 mg.L^{-1} e tempo de sedimentação de 60 minutos (Figura 17). A remoção de cor foi no máximo 43%. Liu *et al.* (2011b) obteve remoção de cor de até 86% com tratamento físico-químico com sulfato de alumínio para efluente APMP pré-tratado biologicamente.

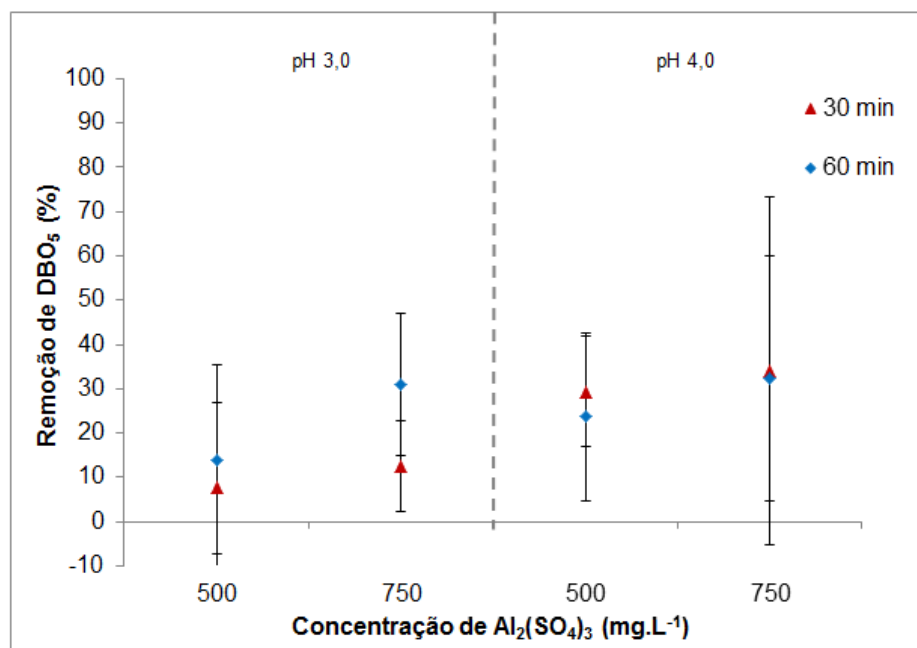


Figura 18 – Remoção de DBO₅

Na Figura 18, pode-se observar que a eficiência máxima de remoção de DBO₅ está em aproximadamente 30%. Žarković, Todorović, Rajaković (2011) mostraram no máximo 65% de remoção de DBO₅ com tratamento físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação para um efluente de indústria de papel cartão com concentração inicial de DBO₅ de 1372 mg.L⁻¹, comprovando a influência da concentração inicial do parâmetro na eficiência de remoção do tratamento, conforme constatado por Stephenson, Duff (1996a).

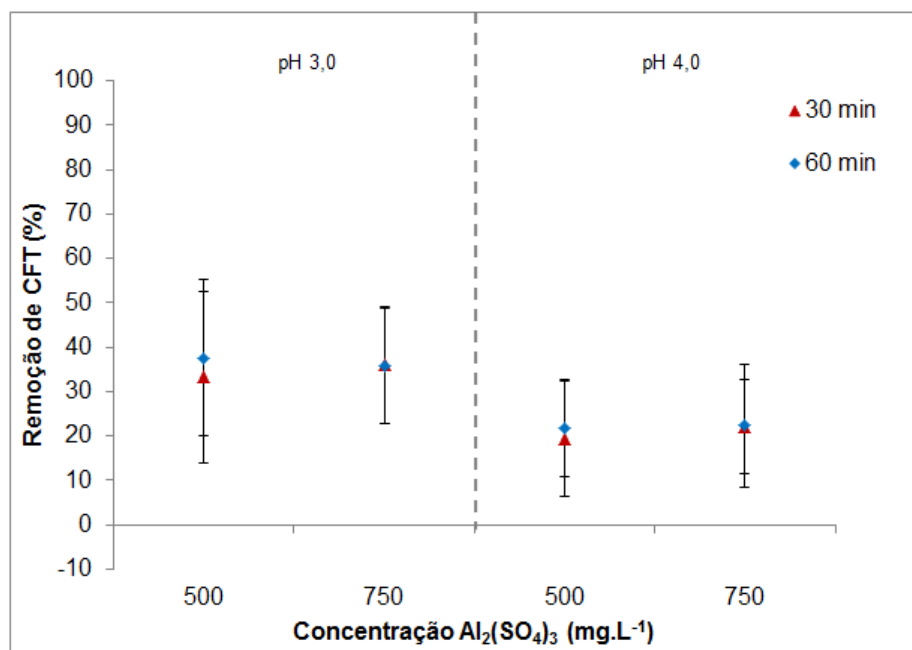


Figura 19 – Remoção de Compostos Fenólicos Totais (CFT)

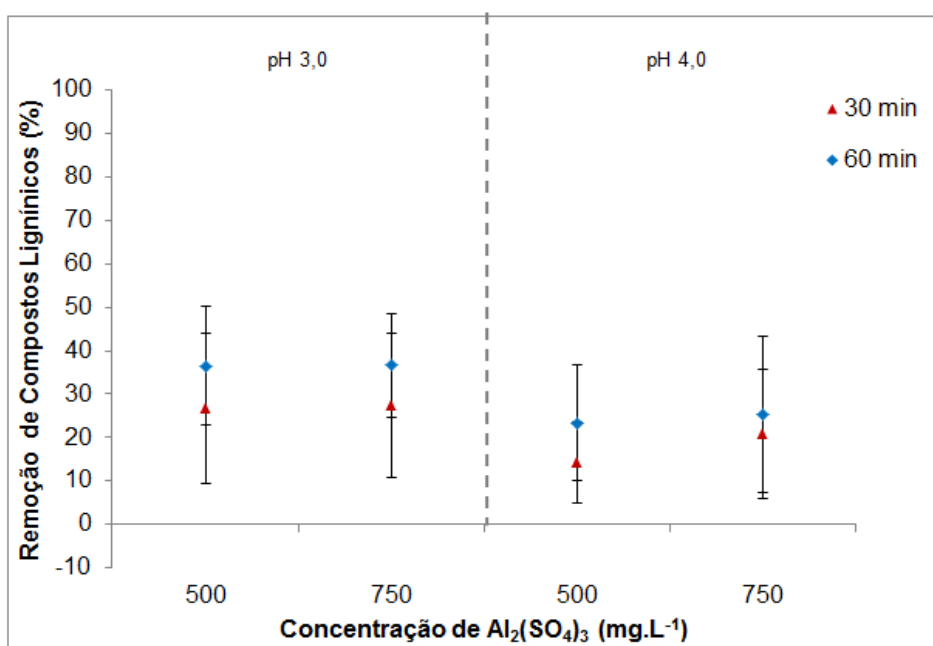


Figura 20 – Remoção de Compostos Lignínicos

Nas Figuras 19 e 20, é possível verificar as eficiências de remoção referentes a compostos fenólicos totais e lignínicos. Para estes dois parâmetros, verificou-se uma melhor eficiência de remoção para pH 3,0, decorrente da precipitação da lignina, sendo menor o efeito da concentração de coagulante. O

tempo de sedimentação de 60 minutos, conforme indicado na Figura 19 foi mais eficiente para remoção de compostos lignínicos.

O carbono orgânico total (COT) foi avaliado apenas para a melhor condição do tratamento (pH 3,0, concentração de coagulante 750 mg.L^{-1} e tempo de sedimentação de 60 minutos). Obteve-se 68% de eficiência de remoção de COT para amostra de concentração inicial em 11178 mg.L^{-1} e 86%, para o caso em que esta concentração era 5228 mg.L^{-1} . Novamente, observa-se o impacto da concentração inicial do parâmetro na eficiência de remoção, conforme verificado por Stephenson, Duff (1996a).

A toxicidade aguda (*Daphnia magna*) também foi avaliada para a condição ótima do tratamento físico-químico e foi verificado que, neste caso, não houve alteração da mesma em relação ao efluente não tratado.

Na Tabela 11, pode ser verificado o incremento na remoção de parâmetros com a adição de uma concentração de 5 mg.L^{-1} de floculante (catiônico de alta massa molecular), para as melhores condições do tratamento físico-químico. Com isso, com a utilização do floculante, obteve-se remoção de turbidez de 97%, de SST de 93% e SSV de 95%. De acordo com a literatura, a utilização de floculante catiônico de alta massa molecular em concentração de 5 mg.L^{-1} pode remover 95% de turbidez e SST de efluente de indústria de celulose e papel, com DQO em 350 mg.L^{-1} , teor de sólidos suspensos em 5500 mg.L^{-1} e turbidez em 5000 UNT (WONG *et al.*, 2006). Além disso, a literatura indica uma remoção de turbidez de até 96% para efluente de CTMP após tratamento biológico (LIU *et al.*, 2011b).

Observou-se que a utilização do floculante aumentou a eficiência de remoção de DQO para a melhor condição do tratamento físico-químico em apenas 2% e para cor, em 10%. Para os compostos fenólicos totais (CFT) e lignínicos não se observou melhora na eficiência do tratamento com a adição do floculante (Tabela 11). Sendo assim, verifica-se que o uso do floculante é benéfico na remoção dos sólidos suspensos, sendo pouco efetivo na remoção da matéria orgânica dissolvida.

Tabela 11 – Incremento na eficiência de remoção por adição de floculante

Parâmetro	ER¹ (%) – sem adição de floculante	ER¹ (%) – com adição de floculante
SST	81	93
SSV	90	95
Turbidez	81	97
Cor UV ₄₄₀	48	58
DQO	21	23
Compostos Lignínicos UV ₂₈₀	42	41
Compostos Fenólicos Totais (CFT)	46	46

Nota: ¹ ER – eficiência de remoção

5.2.4 Análise estatística por regressão linear

Para cada parâmetro avaliado no tratamento físico-químico, cujos resultados foram apresentados no item 5.2.3, fez-se uma análise estatística por regressão linear.

Para todos os parâmetros, estabeleceu-se uma relação entre a eficiência de remoção medida (ERM), em função das variáveis: pH, concentração de coagulante (CON), tempo de sedimentação (TS) e a concentração inicial do próprio parâmetro (C0).

5.2.4.1 Turbidez

Na Figura 21, pode-se verificar a matriz de correlação para a turbidez quando todos os dados obtidos foram considerados.

Correlation: ERM; pH; CON; TS; C0				
	ERM	pH	CON	TS
pH	-0,503			
CON	0,077	0,000		
TS	0,115	0,000	0,000	
C0	-0,294	0,000	0,000	0,133

Cell Contents: Pearson correlation

Figura 21 – Matriz de correlação de Pearson para a turbidez

Foi possível verificar (Figura 21) que a ERM possui baixa correlação de Pearson com a concentração de coagulante e tempo de sedimentação. Esta correlação com a concentração inicial do parâmetro é baixa também e negativa com a eficiência de remoção. O pH é a variável que indica maior correlação e a mesma é negativa com a eficiência, isto é, quanto menor o pH, maior é a eficiência de remoção.

Em função da matriz de correlação apresentada na Figura 21, estabeleceu-se separar a regressão linear em dois grupos, em que uma equação foi desenvolvida para o pH 3,0 e outra para o pH 4,0. As equações (5) e (6) a seguir foram obtidas por regressão linear para os valores de pH 3,0 e 4,0, respectivamente. O valor calculado é a eficiência de remoção de turbidez calculada (ERC).

$$ERC = 76,5 + 0,0324 * CON + 0,314 * TS - 0,05387 * C0 \quad (5)$$

$$ERC = -11,1 - 0,0024 * CON + 0,199 * TS + 0,01996 * C0 \quad (6)$$

Na Figura 22, verificam-se as correlações (R^2) para cada modelo indicado nas equações (5) e (6) e na Figura 23, a análise dos resíduos para validação do modelo obtido.

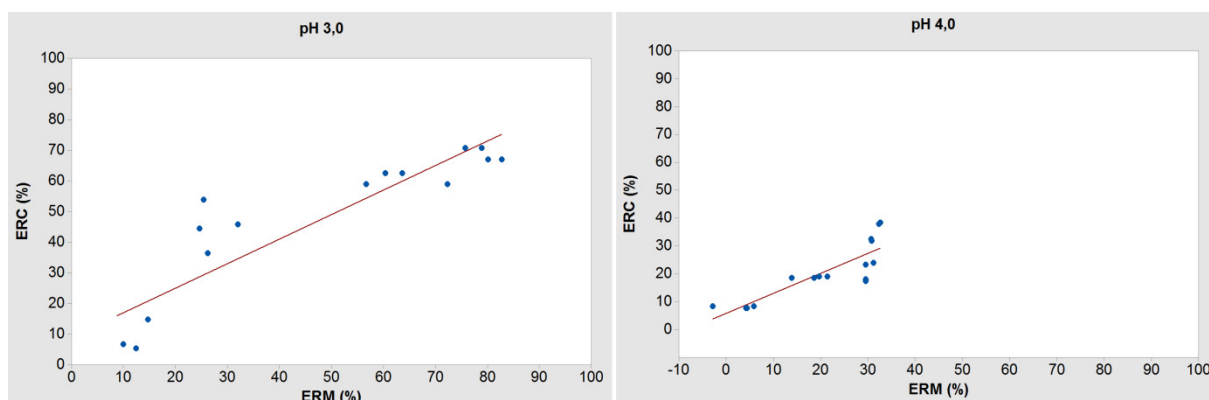


Figura 22 – Correlação da remoção de turbidez medida (ERM) e calculada (ERC)

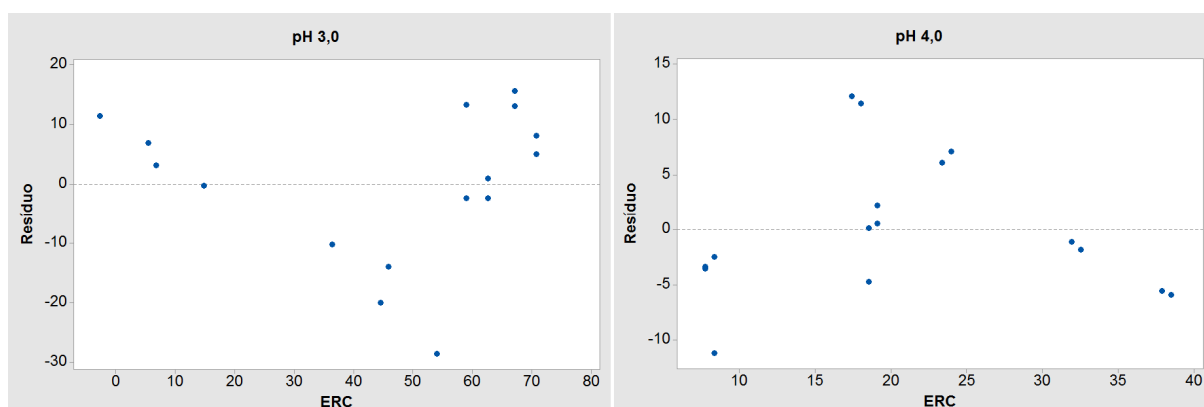


Figura 23 – Análise dos resíduos da remoção de turbidez calculada (ERC)

A correlação (R^2) do modelo representado na equação (5) é de 80,2% e na equação (6), 71,7%, indicando que há correlação adequada das variáveis selecionadas. Além disso, na Figura 23, verifica-se que os resíduos não apresentam tendência com os valores ajustados. Desta forma, validam-se os modelos para o parâmetro de turbidez para pH 3,0 e 4,0.

5.2.4.2 Sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV)

Nas Figuras 24 e 25, é possível verificar as matrizes de correlação para sólidos, SST e SSV.

Correlation: ERM; pH; CONC; TS; C0				
	ERM	pH	CONC	TS
pH	-0,348			
CONC	-0,059	0,000		
TS	-0,027	0,000	0,000	
C0	-0,382	0,000	0,000	0,000

Cell Contents: Pearson correlation

Figura 24 – Matriz de correlação de Pearson para SST

Correlation: ERM; CON; TS; C0			
	ERM	CON	TS
CON	0,532		
TS	0,349	0,000	
C0	-0,219	0,000	0,000

Cell Contents: Pearson correlation

Figura 25 – Matriz de correlação de Pearson para SSV

A ERM possui baixa correlação de Pearson com todas as outras variáveis, sendo esta correlação negativa com as eficiências de remoção de SST. Para SSV só possível fazer a matriz de correlação para o pH 3,0. Para o pH 4,0, optou-se por não fazer a matriz uma vez que a matriz de correlação apresentou inconsistências: correlação de Pearson positiva e maior do que 0,6 com a concentração inicial do parâmetro, correlação negativa maior do que 0,4 com o tempo de sedimentação e correlação próxima de zero com a concentração de coagulante. A ERM para os sólidos SSV, para o pH 3,0, apresentou melhor correlação de Pearson com a concentração do coagulante, sendo esta correlação no sentido direto, isto é, aumento a concentração de coagulante, obtém-se melhor eficiência de remoção.

Aplicando a regressão linear para os sólidos SST e SSV, obtiveram-se as equações (7) e (8), respectivamente, demonstradas a seguir. As variáveis calculadas são as eficiências de remoção para os sólidos. Ressalta-se que a equação (8) foi ajustada apenas para dados de ERM para o pH 3,0.

$$ERC = 61,1 - 51,3 * pH + 0,0056 * CON + 0,102 * TS + 0,1297 * C0 \quad (7)$$

$$ERC = 54,4 + 0,0436 * CON + 0,238 * TS - 0,0106 * C0 \quad (8)$$

Nas Figuras 26 e 27, verificam-se as correlações (R^2) e as análises dos resíduos para os modelos indicados nas equações (7) e (8), validando os modelos obtidos.

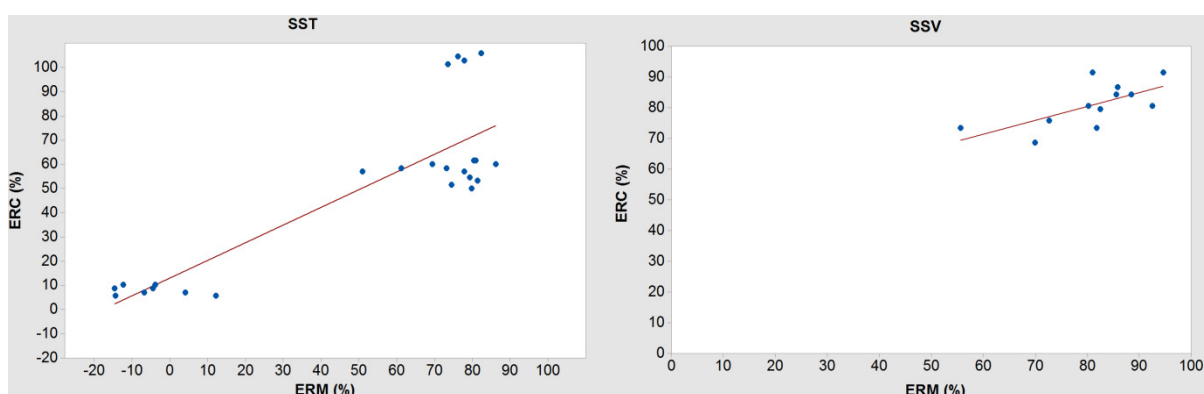


Figura 26 – Correlação da remoção de SST e SSV medida (ERM) e calculada (ERC)

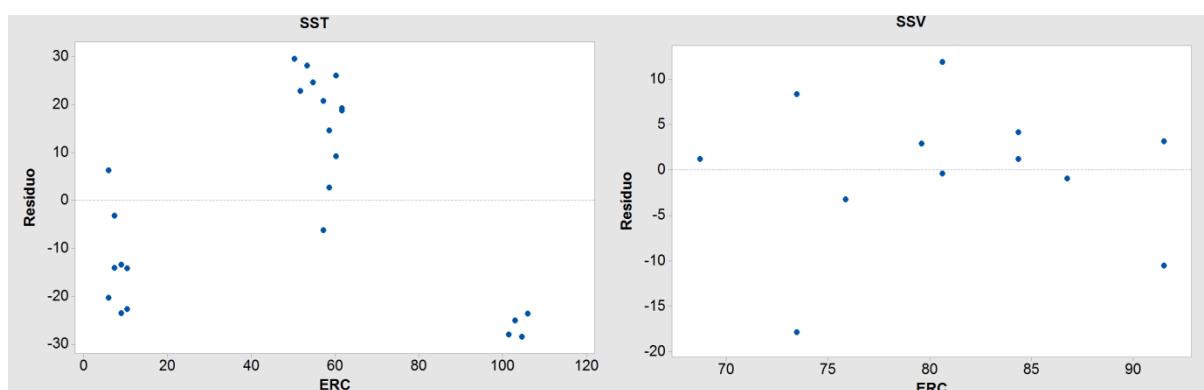


Figura 27 – Análise dos resíduos da remoção de SST e SSV calculada (ERC)

A correlação (R^2) do modelo representado na equação (7) é de 72,8% e na equação (8), 45,2%, indicando que há correlação adequada das variáveis selecionadas. Além disso, na Figura 27, verifica-se que os resíduos são

independentes, pois não apresentam tendência com a eficiência de remoção calculada.

5.2.4.3 DQO

A matriz de correlação da DQO está apresentada na Figura 28, a seguir.

Correlation: ERM; pH; CON; TS; C0				
	ERM	pH	CON	TS
pH	-0,456			
CON	0,040	0,000		
TS	0,432	0,000	0,000	
C0	-0,510	0,000	0,000	0,023

Cell Contents: Pearson correlation

Figura 28 – Matriz de correlação de Pearson para DQO

A ERM possui baixa correlação de Pearson com a concentração de coagulante, porém possui maior correlação com o pH, tempo de sedimentação e concentração inicial do parâmetro. Assim, como observado para turbidez e sólidos, a correlação com o pH e a concentração inicial é negativa, ou seja, quanto menor o valor da variável, maior a eficiência.

Aplicando a regressão linear para a DQO, chegou-se à equação (9), apresentada a seguir, em que ERC é a eficiência calculada para o parâmetro.

$$ERC = 56 - 7,23 * pH + 0,00252 * CON + 0,235 * TS + 0,003342 * C0 \quad (9)$$

Nas Figuras 29 e 30, verificam-se a correlação (R^2) e a análise dos resíduos para o modelo indicado na equação (9), validando o modelo para a DQO.

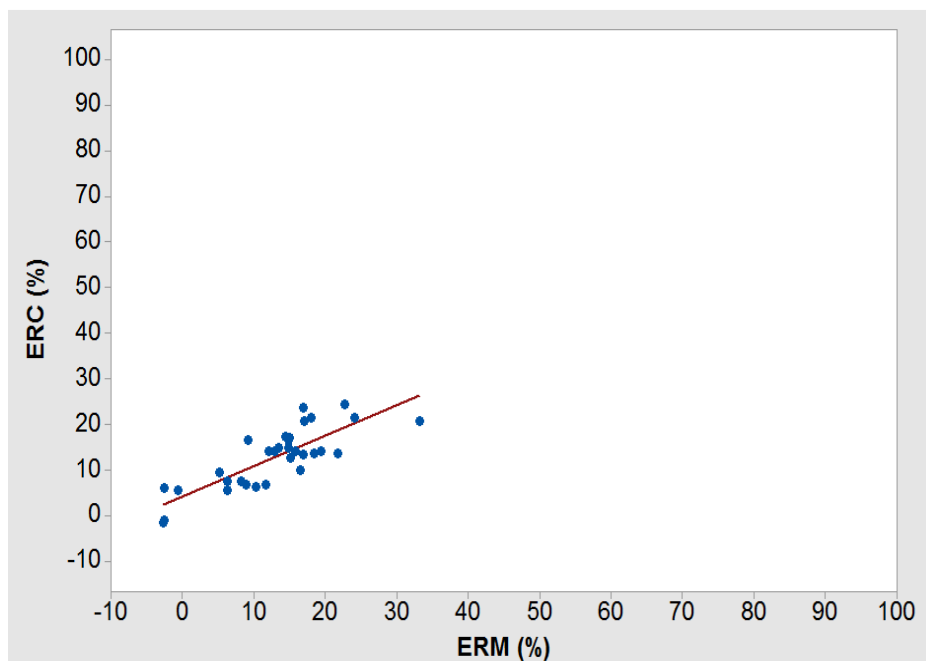


Figura 29 – Correlação da remoção de DQO medida (ERM) e calculada (ERC)

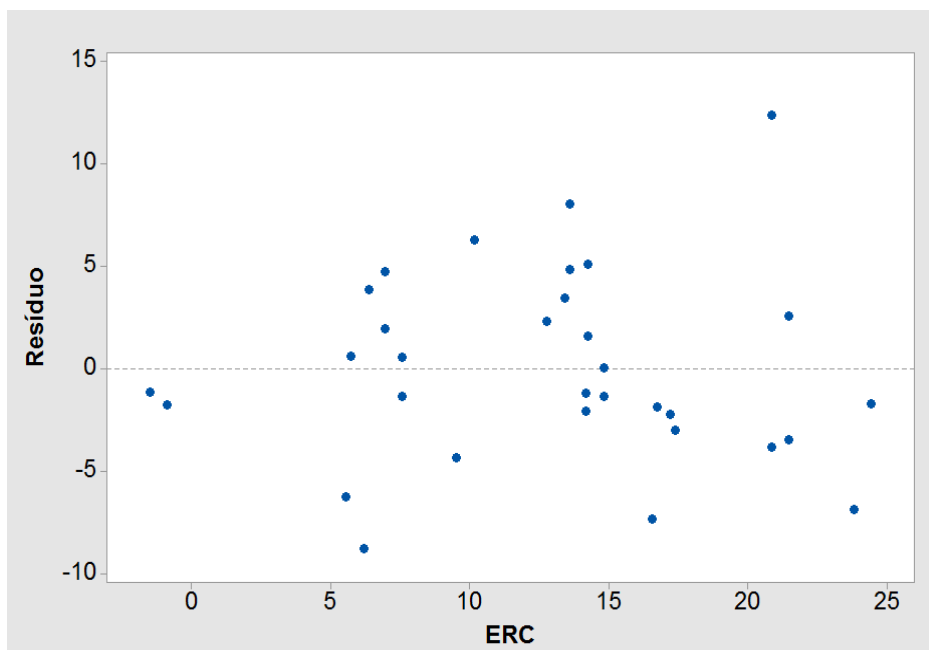


Figura 30 – Análise dos resíduos da remoção de DQO calculada (ERC)

A correlação (R^2) do modelo representado na equação (9) é de 66,7%, indicando que há correlação adequada das variáveis selecionadas. A análise dos resíduos indicada na Figura 30 mostra que os resíduos são independentes e não apresentam tendência com a eficiência de remoção de DQO calculada.

5.2.4.4 Cor

A matriz de correlação da cor está apresentada na Figura 31, a seguir.

Correlation: ERM; pH; CON; TS; C0				
	ERM	pH	CON	TS
pH	-0,742			
CON	0,344	0,000		
TS	0,244	0,000	0,000	
C0	0,132	0,000	0,000	0,707

Cell Contents: Pearson correlation

Figura 31 – Matriz de correlação de Pearson para Cor

A ERM possui baixa correlação de Pearson com a concentração de coagulante, tempo de sedimentação e concentração inicial do parâmetro. A melhor correlação é com o pH, a qual é negativa, ou seja, menor valor de pH, maior é a eficiência de remoção de cor.

Através da regressão linear para a cor, obteve-se a equação (10), mostrada a seguir. ERC é a eficiência calculada para a cor.

$$ERC = 64,4 - 10,43 * pH + 0,01931 * CON + 0,1410 * TS - 0,81 * C0 \quad (10)$$

Nas Figuras 32 e 33, verificam-se a correlação (R^2) e a análise dos resíduos para o modelo indicado na equação (10), o que valida a equação para a eficiência de remoção de cor.

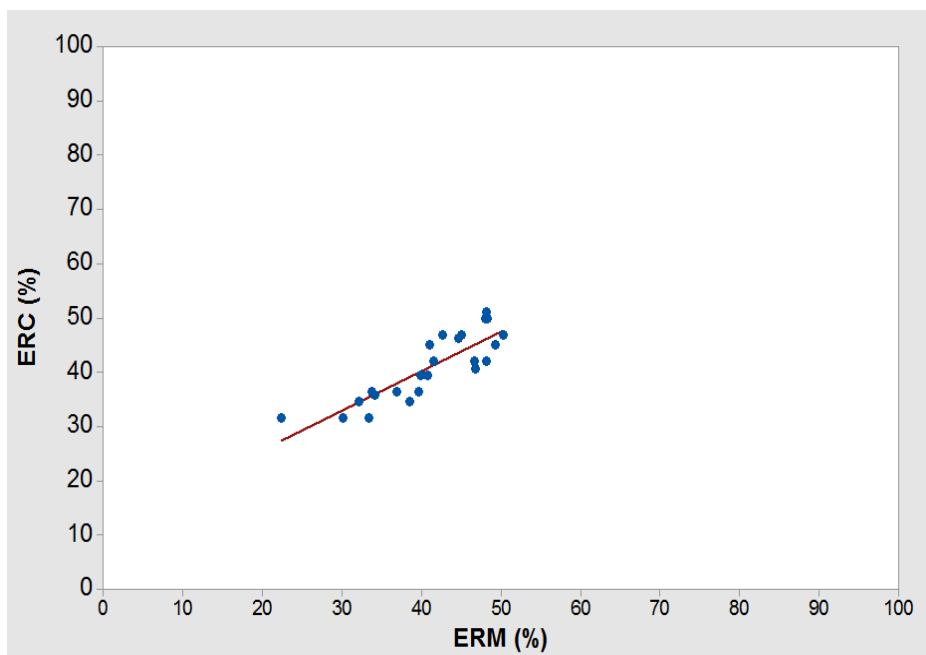


Figura 32 – Correlação da remoção de cor medida (ERM) e calculada (ERC)

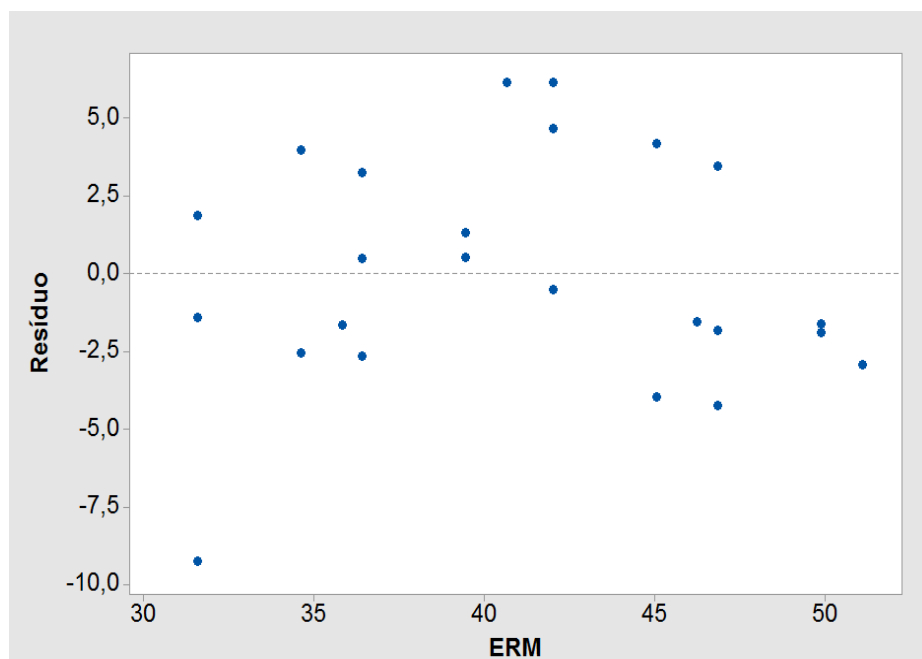


Figura 33 – Análise dos resíduos da remoção de cor calculada (ERC)

A correlação (R^2) do modelo representado na equação (10) é de 73,2%, indicando que há correlação das variáveis selecionadas. A análise dos resíduos indicada na Figura 33 mostra que os resíduos são independentes e não apresentam tendência com a eficiência de remoção calculada.

5.2.4.5 DBO₅

A matriz de correlação da DBO₅ está apresentada na Figura 34, a seguir.

Correlation: ERM; pH; CON; TS; C0				
	ERM	pH	CON	TS
pH	-0,049			
CON	-0,382	-0,045		
TS	0,175	-0,145	-0,045	
C0	-0,397	-0,074	-0,062	0,473

Cell Contents: Pearson correlation

Figura 34 – Matriz de correlação de Pearson para DBO₅

A ERM possui baixa correlação de Pearson com todas as variáveis, sendo a melhor correlação com a concentração do coagulante e a concentração inicial do próprio parâmetro.

Através da regressão linear para a DBO₅, obteve-se a equação (11), mostrada a seguir, em que ERC é a eficiência calculada.

$$ERC = 64 - 0,99 * pH + 0,0329 * CON + 0,307 * TS - 0,00419 * C0 \quad (11)$$

Nas Figuras 35 e 36, verificam-se a correlação (R^2) e a análise dos resíduos para o modelo indicado na equação (10), o que valida a equação para a eficiência de remoção de DBO₅.

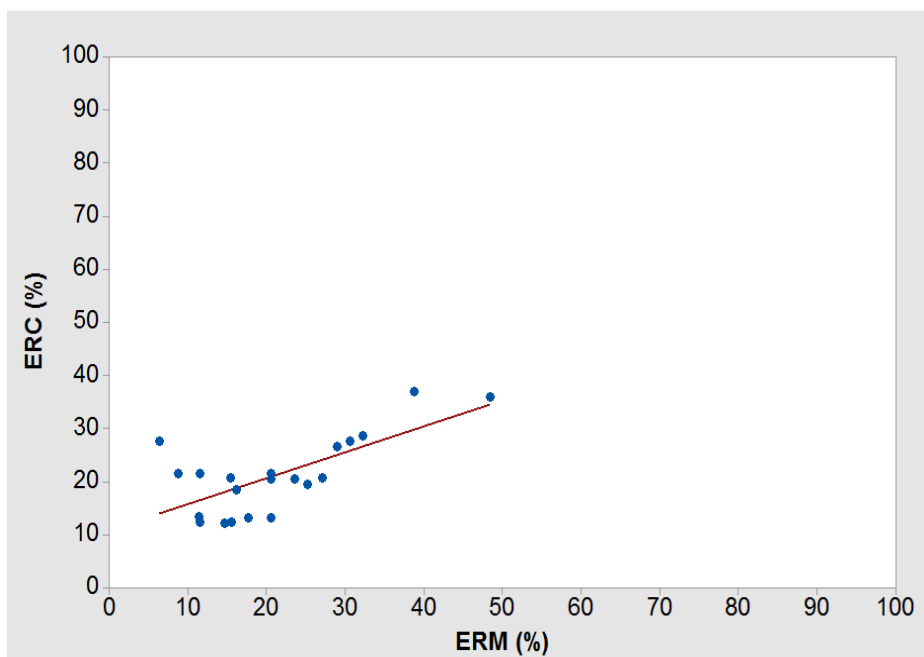


Figura 35 – Correlação da remoção de DBO_5 medida (ERM) e calculada (ERC)

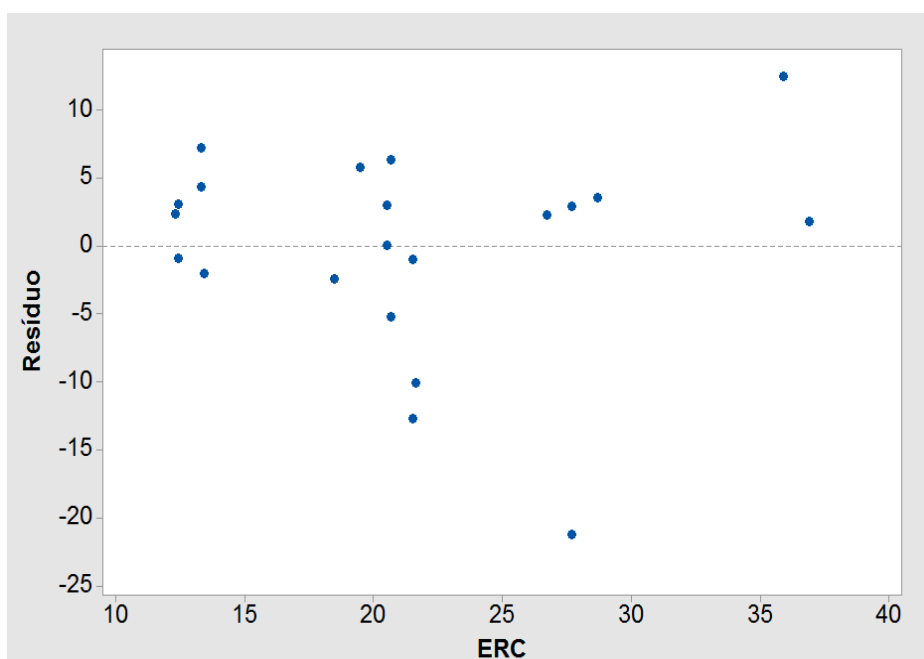


Figura 36 – Análise dos resíduos da remoção de DBO_5 calculada (ERC)

A correlação (R^2) do modelo representado na equação (11) é de 49,0%, indicando que há correlação das variáveis selecionadas. A análise dos resíduos

indicada na Figura 36 mostra que os resíduos são independentes e não apresentam tendência com os valores ajustados.

5.2.4.6 Compostos fenólicos totais

A matriz de correlação dos compostos fenólicos totais (CFT) está apresentada na Figura 37, a seguir.

Correlation: ERM; pH; CON; TS; C0				
	ERM	pH	CON	TS
pH	-0,729			
CON	-0,021	0,000		
TS	0,173	0,000	0,000	
C0	0,239	0,406	0,000	0,100

Cell Contents: Pearson correlation

Figura 37 – Matriz de correlação de Pearson para CFT

A ERM possui baixa correlação de Pearson com a concentração de coagulante, tempo de sedimentação e a concentração inicial do próprio parâmetro. A melhor correlação é com o pH e a mesma é negativa.

Através da regressão linear para CFT, obteve-se a equação (12), mostrada a seguir, sendo ERC a eficiência calculada.

$$ERC = 44,98 - 14,41 * pH - 0,00122 * CON + 0,0530 * TS + 0,01352 * C0 \quad (12)$$

Nas Figuras 38 e 39, verificam-se a correlação (R^2) e a análise dos resíduos para o modelo indicado na equação (12), o que valida a equação para a eficiência de remoção de CFT.

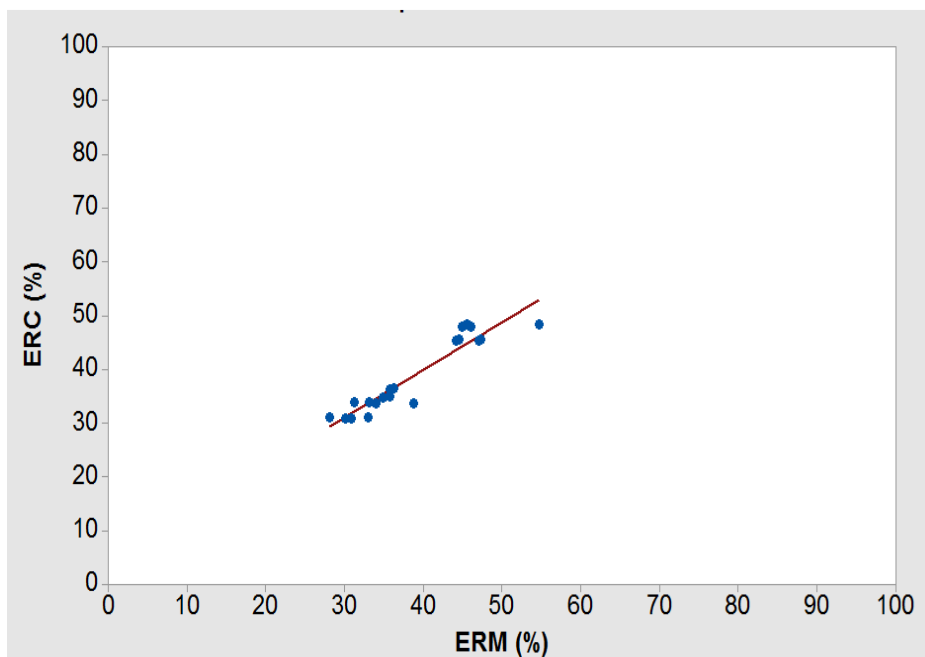


Figura 38 – Correlação da remoção de CFT medida (ERM) e calculada (ERC)

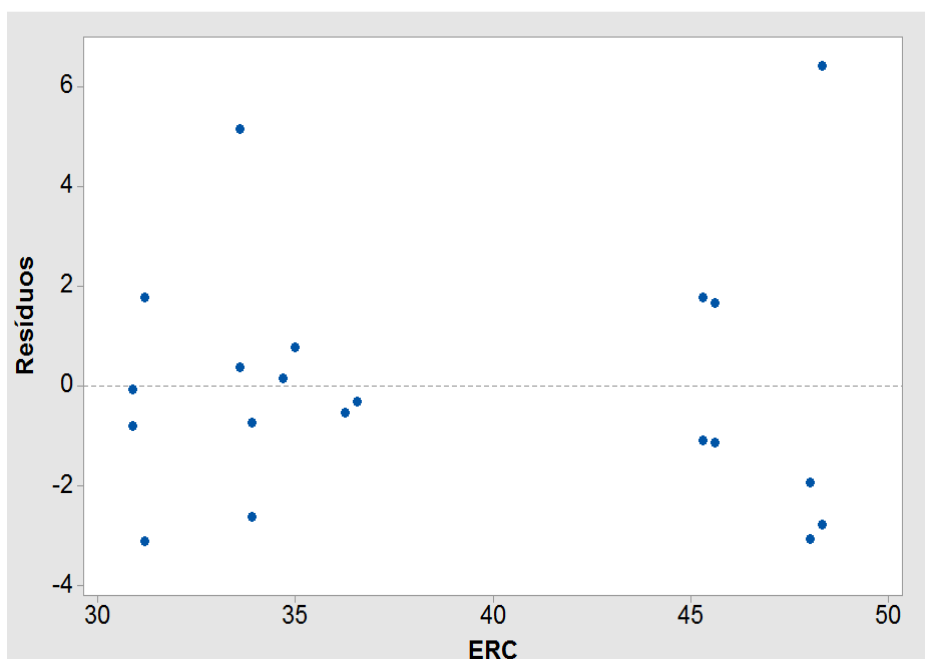


Figura 39 – Análise dos resíduos da remoção de CFT calculada (ERC)

A correlação (R^2) do modelo representado na equação (12) é de 88,5%, indicando que há correlação das variáveis selecionadas. A análise dos resíduos indicada na Figura 39 mostra que os resíduos são independentes e não apresentam tendência com a eficiência calculada.

5.2.4.7 Compostos lignínicos

A matriz de correlação dos compostos lignínicos está apresentada na Figura 40, a seguir.

Correlation: ERM; pH; CON; TS; C0				
	ERM	pH	CON	TS
pH	-0,607			
CON	0,170	0,000		
TS	0,442	0,000	0,000	
C0	-0,467	0,000	0,000	0,000

Cell Contents: Pearson correlation

Figura 40 – Matriz de correlação de Pearson para compostos lignínicos

A ERM possui baixa correlação de Pearson com a concentração de coagulante, tempo de sedimentação. A melhor correlação é com o pH e com a concentração inicial do próprio parâmetro e as mesmas são negativas.

Através da regressão linear para compostos lignínicos, obteve-se a equação (13), mostrada a seguir, sendo ERC a eficiência calculada.

$$ERC = 164,5 - 11,75 * pH + 0,01313 * CON + 0,2853 * TS - 2,006 * C0 \quad (13)$$

Nas Figuras 42 e 43, verificam-se a correlação (R^2) e a análise dos resíduos para o modelo indicado na equação (13), validando a equação para a eficiência de remoção.

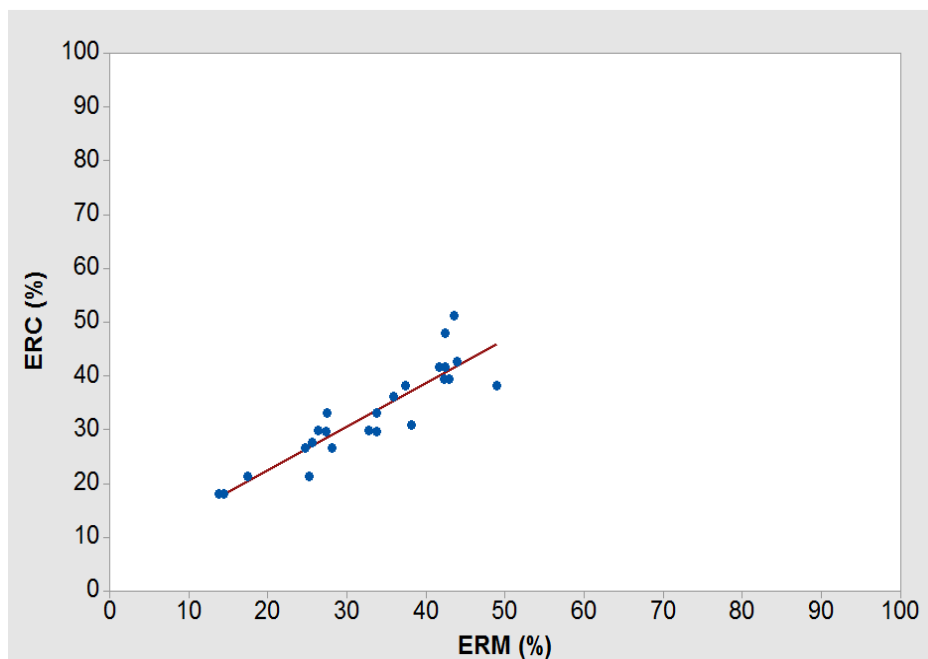


Figura 41 – Correlação da remoção de compostos lignínicos medida (ERM) e calculada (ERC)

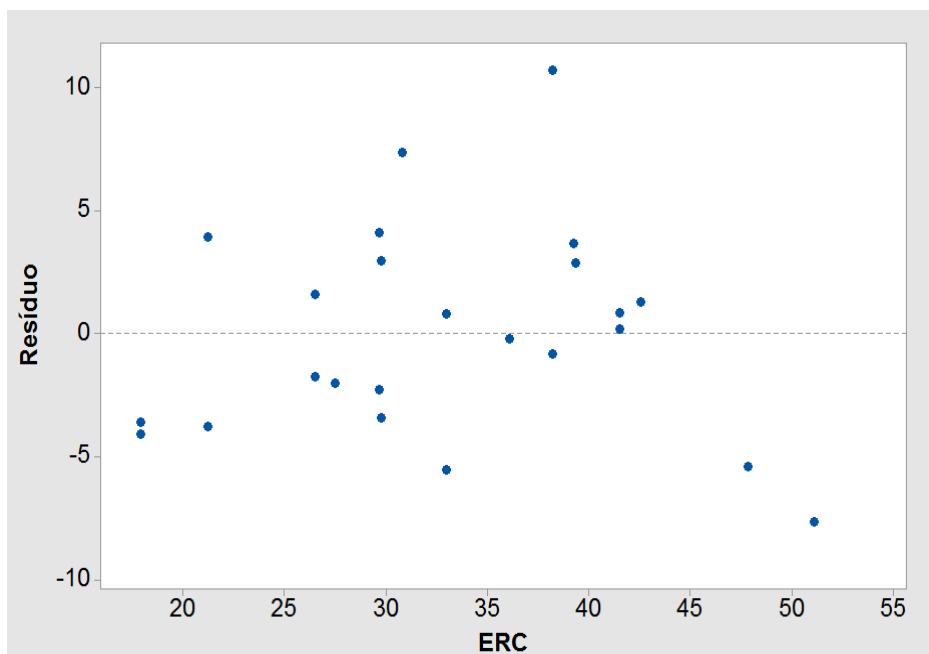


Figura 42 – Análise dos resíduos da remoção de compostos lignínicos calculada (ERC)

A correlação (R^2) do modelo representado na equação (13) é de 81,1%, indicando que há correlação das variáveis selecionadas. A análise dos resíduos indicada na Figura 42 mostra que os resíduos são independentes e não apresentam tendência com a eficiência de remoção calculada.

Comprova-se estatisticamente o efeito das variáveis envolvidas no tratamento físico-químico nas eficiências de remoções. Sendo, assim é possível gerar modelos que permitem estimar esta eficiência com base nos parâmetros de entrada do tratamento e condições do mesmo. É importante observar que, para a maioria dos parâmetros, a correlação de Pearson para a concentração inicial do parâmetro estudado (C_0) é negativa, indicando que quanto menor esta concentração, maior é a eficiência de remoção. Apenas para os parâmetros da cor e CFT isto não foi verificado, entretanto para estes casos a correlação está aproximadamente em 0,1 e 0,2, respectivamente; indicando que a correlação das eficiências de remoção com a concentração inicial do próprio parâmetro é baixa. Isto foi verificado na prática e é suportado pelo estudo feito por Stephenson e Duff (1996b).

5.3 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

Para o processo oxidativo avançado estão demonstrados primeiramente os resultados das curvas de residual H_2O_2 , que foram utilizadas não apenas para definição do tempo de reação do tratamento, como também para seleção de uma condição de tratamento intermediária. Curvas de residual de H_2O_2 foram feitas com base no desenho experimental da Tabela 8, sendo uma condição de concentração de H_2O_2 e Fe^{+2} selecionada como intermediária. A finalidade deste ponto intermediário é reduzir a quantidade de análises necessárias para avaliação do tratamento Fenton em efluente CTMP tratado por processo de coagulação-floculação-sedimentação. A curva de ferro foi realizada na sequência apenas para a condição intermediária para verificação do tempo de reação definido pela curva de concentração de residual de H_2O_2 . Após esta etapa, realizou-se o tratamento Fenton na condição intermediária para verificação das eficiências de remoção de matéria orgânica, cor, turbidez e área espectral.

5.3.1 Curvas de residual de H₂O₂ e de Ferro

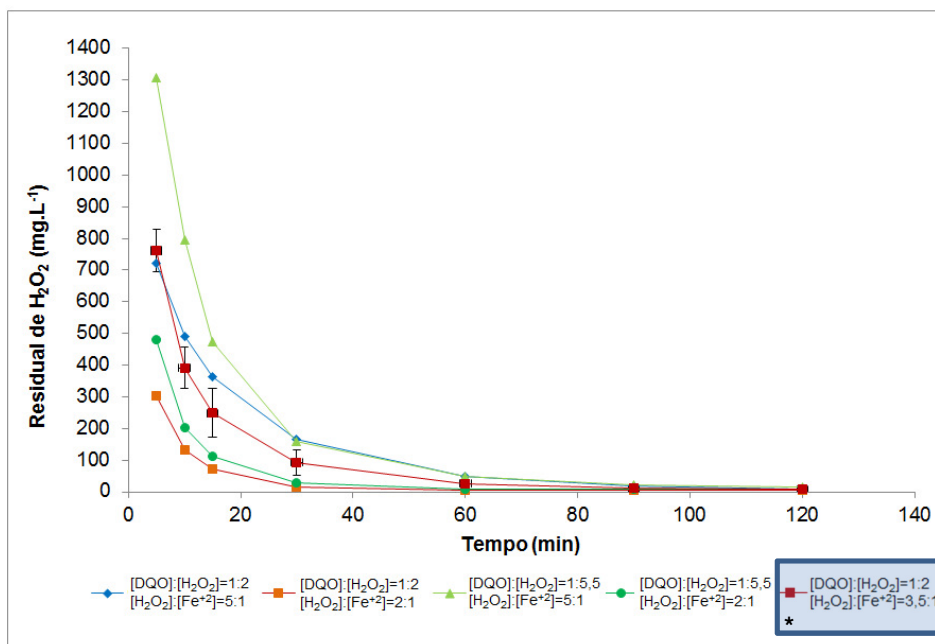
Foram feitas as curvas de concentração de residual de H₂O₂, conforme desenho experimental indicado na seção 4.3.2.1 (Tabelas 7 e 8). Com a elaboração destas curvas foi possível definir um tempo de reação adequado, em que o residual de peróxido diminui até ficar constante. Além disso, com o objetivo de diminuir o número de análises necessárias para a avaliação do tratamento Fenton, selecionou-se uma condição intermediária de concentração de H₂O₂ e Fe⁺², que foi a curva central da análise dos resultados do desenho experimental da Tabela 8. Este ponto intermediário foi definido com base na curva de concentração de residual, de forma que a curva da condição intermediária ficasse entre as curvas feitas com base no desenho experimental da Tabela 8. Sendo assim, fez-se também a curva de concentração de residual de H₂O₂ para o ponto intermediário definido pela curva central, de forma que o mesmo foi tomado como base para as análises físico-químicas para avaliação da eficiência do tratamento. A curva de ferro foi feita apenas para a condição intermediária (curva central) para confirmação do tempo de reação selecionado.

Na Tabela 12, pode-se observar a definição da condição intermediária.

Tabela 12 – Condição intermediária para aplicação do tratamento Fenton

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Relação [DQO]:[H ₂ O ₂]	1:2	1:2	1:5,5
Relação [H ₂ O ₂]:[Fe ⁺²]	2:1	3,5:1	5:1

Na Figura 43 estão apresentadas as curvas de residual de H₂O₂ para as condições apresentadas na Tabela 12. As curvas de Fe⁺² e Fe⁺³ (curva de ferro) estão demonstradas na Figura 44. As curvas para esta condição intermediária foram feitas em triplicata e os desvios padrão estão indicados nas referidas Figuras.



*Condição intermediária

Figura 43 – Curvas de residual de H₂O₂

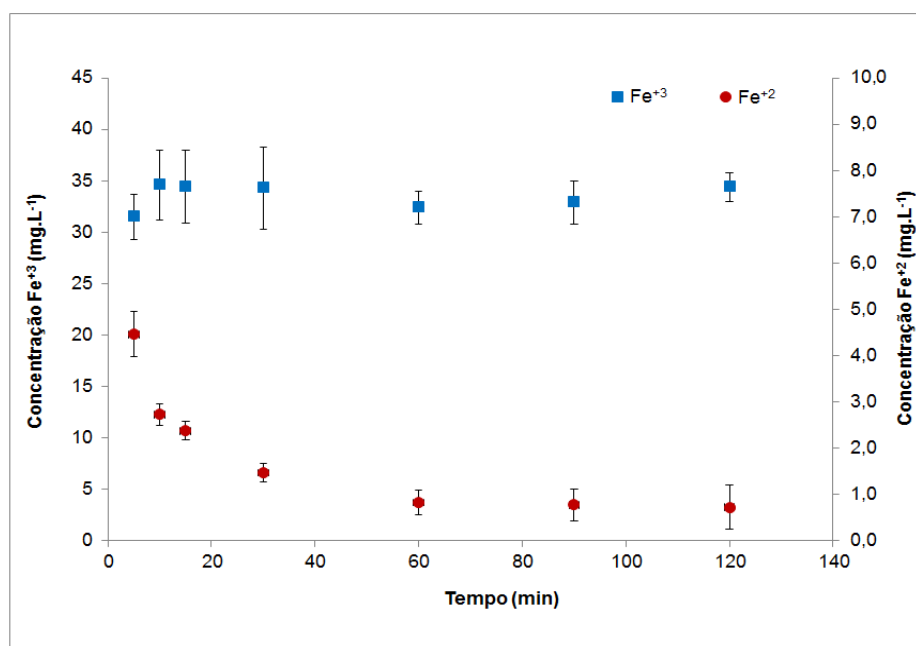


Figura 44 – Curvas de Fe⁺² e Fe⁺³

Com a curva de ferro verificou-se que o tempo de 1 hora é adequado, pois a partir deste ponto a concentração de Fe⁺² apresenta pequenas variações com o tempo. Observa-se que no início da reação há uma redução no Fe⁺² e aumento no Fe⁺³, indicando a ocorrência da reação Fenton, em que o Fe⁺² é consumido. O Fe⁺³

aumenta porque o ferro total não é alterado. Na Figura 44 é possível observar que com o decorrer da reação, a concentração de Fe^{+3} tende a ficar constante, enquanto o Fe^{+2} continua a diminuir. Isto pode ocorrer devido a precipitação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que ocorre em função do aumento de hidroxila no meio com a reação Fenton e pelo aumento do pH do meio reacional. Esta constatação está de acordo com a verificação de Araujo (2008).

Com base nas curvas apresentadas nas Figuras 43 e 44, selecionou-se o tempo de reação de 1 hora para o tratamento Fenton.

5.3.2 Resultados dos ensaios do processo oxidativo avançado

Na Tabela 13, verificam-se os resultados de eficiência de remoção do tratamento Fenton nas condições do ponto intermediário em que a relação $[\text{DQO}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ foi 1:2 e para $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}]$ foi de 3,5:1.

Tabela 13 – Eficiências de remoção do POA

Parâmetro	ER (%)
Turbidez (UNT)	47,4 ± 10,0
Cor UV ₄₄₀	17,8 ± 2,3
DQO (mg.L ⁻¹)	51,6 ± 4,8
Compostos Lignínicos UV ₂₈₀	63,3 ± 4,5
Compostos Fenólicos Totais UV ₂₁₅ (mg.L ⁻¹)	31,8 ± 3,2
COT (mg.L ⁻¹)	78,9 ± 0,2
Área espectral (UV ₂₀₀ - VIS ₈₀₀)	40,2 ± 7,4

Com relação à remoção de turbidez, comparando com eficiências de tratamento Fenton similar ao aplicado neste trabalho com efluente de processo Kraft,

verifica-se que o valor médio está entre 40 e 48% menor do que reportado por Santos *et al.* (2010). Ressalta-se que os valores da turbidez da amostra de entrada do tratamento eram similares, o tempo de reação era o mesmo (1 h), porém as condições de tratamento não eram idênticas. Sendo assim, fica indicado que novas condições devem ser testadas com a finalidade de otimização.

Também comparativamente ao que foi demonstrado por Santos *et al.* (2010), verificou-se os autores chegaram a obter até 70% de eficiência de remoção para este parâmetro, enquanto neste trabalho foi obtido apenas 17,8%. Esta baixa eficiência pode ter sido ocasionada pelo aumento na absorvância no comprimento de onda de 440 nm, no qual é feita a leitura da análise de cor (ÇEÇEN, 2003). Isto pode ocorrer apenas pela presença de íons Fe^{+2} , uma vez que os mesmos absorvem em comprimento de onda próximo a 440 nm. Além disso, a utilização de excesso de reagentes, tanto de H_2O_2 quanto de íons Fe^{+2} levam a ocorrência de reações que resultam em um consumo de radical hidroxila por outra fonte que não a matéria orgânica e pela geração de radical menos eficiente na degradação da matéria orgânica, reduzindo a eficiência do tratamento (NEYENS, BAEYENS, 2003; SALVADOR, MARCOLINO, PERALTA-ZAMORRA, 2012).

A remoção de matéria orgânica pelo uso do tratamento Fenton fica evidenciada pelos valores obtidos de remoção de DQO, COT e compostos lignínicos. O estudo realizado por Araujo, Cossich, Tavares (2009), para efluente de indústria de celulose de processo Kraft com DQO similar a do efluente de entrada do tratamento realizado neste trabalho, apontou melhores eficiências de remoção de DQO, entre 85 e 95%. Já no trabalho desenvolvido por Santos *et al.* (2010), as eficiências obtidas ficaram entre 57 e 74%. Sendo assim, pode-se dizer que o valor médio de 51,6% obtido para o tratamento Fenton aplicado ao efluente de CTMP está coerente e otimizações podem ser feitas nas relações dos reagentes. A eficiência de remoção de COT de 78% e de compostos lignínicos de 63% indica que houve remoção satisfatória de matéria orgânica.

O resultado obtido para remoção de compostos fenólicos, de 31,8%, está menor quando comparado às eficiências de remoção dos outros parâmetros relacionados à matéria orgânica. Isto pode ser explicado, primeiramente, pela utilização de excesso de $NaHSO_3$ para eliminar o H_2O_2 residual e garantir o tempo de reação estipulado no experimento. De acordo com Burkholder e McKeen (1997), há absorção de SO_3 na região de 195-330 nm do espectro, sendo esta interferência

maior quanto mais próximo de 200 nm. Como os compostos fenólicos são analisados em comprimento de onda 215 nm, os resultados referentes a este parâmetro podem sofrer interferência da presença do NaHSO_3 . Além disso, pode-se explicar a baixa remoção devido à quebra de moléculas condensadas da lignina em grupos fenólicos (LUNDQUIST *et al.*, 2007).

Com relação à área espectral, verifica-se que houve redução na área calculada para a amostra de entrada e para a amostra tratada com Fenton. Sendo assim, constata-se que houve realmente remoção de matéria orgânica. Ressalta-se apenas que a análise pode ter sofrido interferências em algumas regiões do espectro devido à utilização de bisulfito de sódio (BURKHOLDER, MCKEEN, 1997).

Assim como o tratamento físico-químico de coagulação-floculação-decantação realizado neste trabalho, o tratamento por processo oxidativo avançado Fenton também demanda ajustes de pH. Considerando que o efluente de alimentação do tratamento Fenton já está em pH 3,0, não deve haver consumo de ácido sulfúrico para tal ajuste. Entretanto, o ajuste do pH ao final do processo oxidativo, para 8,0, com utilização de NaOH a 10%, demandou 3,0 kg NaOH/tsa (tonelada de polpa seca ao ar).

5.4 EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO COMBINADO

Na Tabela 14, podem-se verificar as eficiências médias de remoção de parâmetros dos tratamentos combinados para o efluente de CTMP. As concentrações iniciais (C_0) dos parâmetros foram obtidas da Tabela 9, em que consta a caracterização físico-química do efluente bruto de CTMP. As eficiências de remoção do tratamento físico-químico (ER_{FQ}) são valores médios obtidos das Figuras apresentadas na seção 5.2.3, para a melhor condição deste tratamento. As concentrações intermediárias (C_{INT}) foram calculadas com base na concentração inicial e eficiência do tratamento físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação, ou seja, trata-se da concentração do efluente de saída do tratamento físico-químico. As eficiências de remoção do processo oxidativo avançado (Fenton) – ER_{POA} – são valores médios obtidos, apresentados na seção 5.3.2. As concentrações do efluente final (C_f), após os tratamentos combinados, foram

calculadas com base na concentração intermediária e eficiência do tratamento Fenton. Por fim, calculou-se a eficiência total do tratamento combinado com base nas concentrações iniciais e finais do efluente, de acordo com a equação (4).

Tabela 14 – Eficiência de remoção do tratamento combinado

Parâmetro	C₀ (mg.L⁻¹)	ER_{FQ} (%)	C_{INT} (mg.L⁻¹)	ER_{POA} (%)	C_f (mg.L⁻¹)	ER_{COMB} (%)
Turbidez	1439	51	708	47	372	74
Cor UV ₄₄₀	7,8	43	4,5	18	3,7	53
DQO	9992	20	7953	52	3850	61
Compostos Lignínicos UV ₂₈₀	58,9	36	37,8	63	13,9	76
Compostos Fenólicos Totais	3002	37	1903	32	1298	57
COT	8203	78	1846	79	389	95

Com base nos resultados da Tabela 14, pode-se dizer que a utilização do tratamento Fenton após o tratamento por coagulação-floculação-sedimentação aumenta as eficiências de remoção dos parâmetros avaliados em aproximadamente 25%.

6. TRABALHOS FUTUROS

A fim de dar continuidade aos estudos do efluente de processo CTMP, os seguintes itens podem ser avaliados futuramente.

- Avaliação da quantidade de lodo gerado na condição ótima do tratamento físico-químico;
- Avaliação da quantidade de lodo gerado no tratamento por processo oxidativo avançado;
- Avaliação da toxicidade do efluente tratado após tratamento combinado;

7. PUBLICAÇÕES

GRÖTZNER et al., 2013. Tratamento físico-químico para efluente de CTMP. In: ABTCP 2013 46º CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL. São Paulo, 2013.

GRÖTZNER et al., 2013. O efeito do pH no tratamento físico-químico para remoção de contaminantes de efluente de CTMP. In: XX ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL. Lageado, 2013.

GRÖTZNER, M.B.; XAVIER, C.R.; PRADO, M.R. Contaminants and toxicity removal from pulp and paper mills. Submetido à revista Science of the Total Environment em 11 de maio de 2013.

8. CONCLUSÃO

Com base nos experimentos e análises realizadas, pode-se concluir que:

- O efluente do processo CTMP possui alta carga orgânica, confirmado pelos valores de DQO, DBO₅, lignínicos e compostos fenólicos totais, quando comparado a efluente de processo de polpação química (Kraft). Mesmo com a relação DBO₅/DQO em torno de 0,65, o que indica potencial de biodegradabilidade, o tratamento físico-químico viabiliza-se devido à toxicidade do efluente;
- As melhores condições para o tratamento físico-químico de coagulação-floculação-sedimentação com sulfato de alumínio foram: pH 3,0, concentração de coagulante de 750 mg.L⁻¹ e tempo de sedimentação de 60 minutos. Nestas condições, obteve-se eficiência de remoção de DQO em 20%, DBO₅ em 30%, cor em 40%, compostos lignínicos e fenólicos em aproximadamente 40%, turbidez em 50% e sólidos (SST e SSV) em aproximadamente 90%. Não foi observado aumento de toxicidade aguda (*Daphnia magna*) para a condição ótima do tratamento. O uso de um floculante catiônico de alta massa molecular, de uma forma geral, aumentou a remoção em 10%;
- Foi possível estabelecer modelos para estimativa da eficiência de remoção de parâmetros como sólidos suspensos, turbidez e matéria orgânica (DQO, cor, DBO₅, compostos lignínicos e fenólicos totais) através dos parâmetros de pH, concentração de coagulante, tempo de sedimentação e concentração inicial do parâmetro na amostra de efluente não tratado. Os modelos foram validados através do valor obtido de correlação entre a eficiência medida e calculada e pela análise dos resíduos;
- Com o tratamento por processo oxidativo avançado Fenton, foi possível obter remoção de matéria orgânica, como COT, DQO e compostos lignínicos em 78,9, 51,6 e 63,3%, respectivamente. O uso do Fenton permitiu o aumento na eficiência de remoção de, em média, 25%, sendo o tratamento combinado indicado para este tipo de efluente;

- A utilização de tratamento combinado de coagulação-floculação-sedimentação seguido de tratamento Fenton mostrou-se adequada para o tratamento de efluente de CTMP, uma vez que foi possível obter eficiência de remoção de matéria orgânica (COT) de até 95%.

REFERÊNCIAS

ABDESSEMED, D.; NEZZAL, G. Treatment of primary effluent by coagulation-adsorption-ultrafiltration for reuse. *Desalination*, v. 152, n. 1-3, p. 367-373, 2003.

ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12713**. Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera), 2009.

AHMAD, A. L.; WONG, S. S.; TENG, T. T.; ZUHAIIRI, A. Improvement of alum e PACI coagulation by polyacrylamides (PAMs) for the treatment of pulp e paper mill wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 137, n. 3, p. 510-517, 2008.

AFZAL, M.; SHABIR, G.; HUSSAIN, I.; KHALID, Z. M. Paper e board mill effluent treatment with the combined biological-coagulation-filtration pilot scale reactor. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 15, p. 7383-7387, 2008.

AHL 9. Black liquor e filtrate fiber content on an 80 mesh wire. Andritz procedure, 2002.

ANDRADE, M.; PIKKA, O. The fiberline of the future for Eucalyptus Kraft Pulp. In: 5th INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON EUCALYPTUS PULP. Porto Seguro, Brasil 2011.

APHA-AWWA-WPCF. American Public Health Association. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater: 21st Edition, Washington, USA, 2005.

ARAUJO, F.V.F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. Dissertação de doutorado, UFRJ, 2008.

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

ARAVIND, U. K.; GEORGE, B.; BABURAJ, M. S.; THOMAS, S.; THOMAS, A. P.; ARAVINDAKUMAR, C. T. Treatment of industrial effluents using polyelectrolyte membranes. *Desalination*, v. 252, n. 1-3, p. 27-32, 2010.

BALCIOĞLU, I. A.; TARLAN, E.; KIVILCIMDAN, C.; SAÇAN, M. T. Merits of ozonation and catalytic ozonation pre-treatment in the algal treatment of pulp and paper mill effluents. *Journal of Environmental Management* v. 85, n. 4, p. 918-926, 2007.

BIANCO, B.; DE MICHELIS, I.; VEGLIÒ, F. Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, n. 2-3, p. 1733-1738, 2011.

BRACELPA. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. Indústria Brasileira de Celulose e Papel. Dados do Setor - Fevereiro 2014, São Paulo, 2014a.

BRACELPA. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. Indústria Brasileira de Celulose e Papel. Conjuntura Bracelpa - Fevereiro 2014, São Paulo, 2014b.

BURKHOLDER, J. B.; MCKEEN, S. UV absorption cross sections for SO_3 . *Geophysical Research Letters*, v. 24, n. 24, p. 3201-3204, 1997.

BUZZINI, A. P.; PATRIZZI, L. J.; MOTHEO, A. J.; PIRES, E. C. Preliminary evaluation of the electrochemical e chemical coagulation processes in the post-treatment of effluent from an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. *Journal of Environmental Management*, v. 85, n. 4, p. 847-857, 2007.

CALVO, L.; GILARRANZ, M. A.; CASAS, J. A.; MOHEDANO, A. F.; RODRÍGUEZ, J. J. Detoxification of Kraft pulp ECF bleaching effluents by catalytic hydrotreatment. *Water Research*, v.41, n. 4, p. 915-923, 2007.

CAO, C.; GUO, L.; CHEN, Y.; GUO, S.; LU, Y. Hydrogen production from supercritical water gasification of alkaline wheat straw pulping black liquor in continuous flow system. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 21, p. 13528-13535, 2011.

CEÇEN, F. The use of UV-VIS measurements in the determination of biological treatability of pulp bleaching effluents. In: 7th INTERNATIONAL WATER ASSOCIATION SYMPOSIUM ON FOREST INDUSTRY WASTEWATERS. Seattle-Washington, USA, 2003.

CHAN, Y. J.; CHONG, M. F.; LAW, C. L.; HASSELL, D. G. A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial e municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 155, n. 1-2, p. 1-18, 2009.

CHANDRA, R., ABHISHEK, A., SANKHWAR, M. Bacterial decolorization and detoxification of black liquor from rayon grade pulp manufacturing paper industry and detection of their metabolic products. *Bioresource Technology*, v.102, n. 11, p. 6429-6436, 2011.

CHANDRA, R.; SINGH, R. Decolourisation and detoxification of rayon grade pulp paper mill effluent by mixed bacterial culture isolated from pulp paper mill effluent polluted site. *Biochemical Engineering Journal*, v. 61, n. 15, p. 49-58, 2012.

EL-ASHTOUKHY, E. S. Z.; AMIN, N. K.; ABDELWAHAB, O. Treatment of paper mill effluents in a batch-stirred electrochemical tank reactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 146, n. 2, p. 205-210, 2009.

FALEIROS, M. Apesar da abundância, recursos hídricos exigem boa gestão. *O papel*, n. 5, p. 26-30, 2009.

FIELD, J. A.; LETTINGA, G.; GEURTS, M. Methanogenic Toxicity and anaerobic degradability of potato starch wastewater phenolic amino acids. *Biological Wastes*, v. 21, n. 1, p. 37-54, 1987.

GARG, A.; MISHRA, I. M.; CHAND, S. Effectiveness of coagulation e acid precipitation processes for the pre-treatment of diluted black liquor. *Journal of Hazardous Materials*, v. 180, n. 1-3, p. 158-164, 2010.

GHOREISHI, S. M.; HAGHIGHI, M. R. Chromophores removal in pulp e paper mill effluent via hydrogenation-biological batch reactors. *Chemical Engineering Journal*, v. 127, n. 1-3, p. 59-70, 2007.

GONZÁLEZ, T.; DOMÍNGUEZ, J. R.; BELTRÁN-HERDIA, J.; GARCÍA, H. M.; SANCHEZ-LAVADO, F. Aluminium sulfate as coagulant for highly polluted cork processing wastewater: Evaluation of settleability parameters and design of a clarifier-thickener unit. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, n. 1-2, p. 6-14, 2007.
HABETS, L. H. A.; VEGT, A. L. Anaerobic treatment of bleached TMP and CTMP effluent in the BIOPAQ UASB system. *Water Science Technology*, v. 24, n. 3-4, p. 331-345, 1991.

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

JUNG, H.; PAULY, D. Water in the Pulp and Paper Industry. Treatise on Water Science, v. 4, p.667-683, 2011.

KALYANI, K. S. P.; BALASUBRAMANIAN, N.; SRINIVASAKANNAN, C. Decolorization e COD reduction of paper industrial effluent using electro-coagulation. Chemical Engineering Journal, v. 151, n. 1-3, p. 97-104, 2009.

KARIMI, S.; ABDULKHANI, A.; GHAZALI, A. H. B.; AHMADUN, F.; KARIMI, A. Color remediation of chemimechanical pulping effluent using combination of enzymatic treatment and Fenton reaction. Desalination, v. 249, n. 2, p. 870-877, 2009.

KARTHIK, M.; DHODAPKAR, R.; MANEKAR, P.; ASWALE, P.; NANDY, T. Closing water loop in a paper mill section for water conservation e reuse. Desalination, v. 281, p. 171-178, 2011.

KATAL, R.; PAHLAVANZADEH, H. Influence of different combinations of aluminum e iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater. Desalination, v. 265, n. 1-3, p. 199-205, 2011.

KREETACHAT, T.; DAMRONGSRI, M.; PUNSUWON, V.; VAITHANOMSAT, P.; CHIEMCHAI SRI, C.; CHOMSURIN, C. Effects of ozonation process on lignin-derived compounds in pulp e paper mill effluents. Journal of Hazardous Materials, v. 142, n. 1-2, p. 250-257, 2007.

KURITZA, J. C.; QUARTAROLI, L.; SOUZA, J. B.; VIDAL, C. M. S.; CAVALLINI, G. S. Aplicação do conjunto coagulação/floculação/sedimentação conjugado à microfiltração como pós-tratamento de efluente de uma indústria de papel e celulose. In: 27º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Goiânia, Brasil, 2013.

LAGOS, C.; URRUTIA, R.; DECAP, J.; MARTÍNEZ, M.; VIDAL, G. *Eichhornia crassipes* used as tertiary color removal treatment for Kraft mill effluent. Desalination, v. 246, n. 1-3, p. 45-54, 2009.

LINDHOLM, C.; KURDIN, J. A. **Mechanical Pulping book 5 chapter 8**. Helsinki: Fapet OY, 1999.

LIU, T.; HE, Z.; HU, H.; NI, Y. Treatment of APMP pulping effluent based on aerobic fermentation with *Aspergillus niger* e post-coagulation/flocculation. Bioresource Technology, n. 102, n. 7, p. 4712-4717, 2011a.

LIU, T.; HU, H.; HE, Z.; NI, Y. Treatment of poplar alkaline peroxide mechanical pulping (APMP) effluent with *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 15, p. 7361-7365, 2011b.

LIU, W.; SUSAN, A. A.; STEFAN, M.; BOLTON, J. R. Optimal methods for quenching H₂O₂ residuals prior to UFC testing. *Water Research*, v. 37, p. 3697-3703, 2003.

LUNDQUIST, K.; PARKÅS, J.; PAULSSON, M.; HEITNER, C. Reactions of lignin chromophores of the enal and enone with sulfite. *Bioresources*, v. 2, n. 3, p. 334-350, 2007.

MALAVIYA, P.; RATHORE, V. S. Bioremediation of pulp e paper mill effluent by a novel fungal consortium isolated from polluted soil. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 18, p. 3647-3651, 2007.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering Treatment and reuse**. New York, Mc-Graw-Hill, 2003.

MEYER, S. A. **Aproveitamento de água residuárias tratada e lodo físico-químico da produção de painéis de MDF para fins de reuso**. Dissertação de mestrado, UFPR, 2012.

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

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, v. 30, n. 2, P. 400-408, 2005.

ORREGO, R.; GUCHARDI, J.; HERNANDEZ, V.; KRAUSE, R.; ROTI, L.; ARMOUR J.; GANESHAKUMAR, M.; HOLDWAY, D. Pulp and paper mill effluent treatments have differential endocrine-disrupting effects on rainbow trout. *Environmental Toxicology Chemistry*, v. 28, n. 1, p. 181-188, 2009.

PEREIRA, R.; ANTUNES, S.C. GONÇALVES, A. M. M.; MARQUES, S. M.; GONÇALVES, F.; FERREIRA, F.; FREITAS, A.C.; ROCHA-SANTOS, T. A. P.; DINIZ, M. S.; PERES, I.; DUARTE, A. C. The effectiveness of a biological treatment with *Rhizopus oryzae* and of a photo-Fenton oxidation in the mitigation of toxicity of a bleached kraft pulp mill effluent. *Water Research*, v. 43, n. 9, p. 2471-2480, 2009.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp e paper mill wastewater—a review. *Science of The Total Environment*, v. 333, n. 1-3, 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 e paper effluent treatment – towards system closure. *Bioresource Technology*, v. 116, n. 0, p. 1-8, 2012.

RAMOS, W. D. L. S; POZNYAK, T.; CHAIREZ, I.; CÓRDOVA, I. Remediation of lignin e its derivatives from pulp e paper industry wastewater by the combination of chemical precipitation e ozonation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, n. 1-3, p. 428-434, 2009.

REEVE, D. W.; SILVA, C. M. Closed cycle systems for manufacture of bleached chemical wood pulp. **Chemical Pulping book 6**. Helsinki: Fapet OY, 2000.

RODRIGUES, A. C.; BOROSKI, M.; SHIMADA, N. S.; GARCIA, J. C.; NOZAKI, J.; HIOKA, N. Treatment of pulp e paper mill wastewater by coagulation-flocculation followed by heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 194, n. 1, p. 1-10, 2008.

SALVADOR, T.; MARCOLINO, L. H.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, Foto-Fenton e Eletro-Fenton. *Química Nova*, v. 35, n. 5, p. 932-938, 2012.

SANTOS, E.; PEREIRA, P. B.; DIAS, J. L. R.; ROSITO, M. P.; ZIMMER, C.; BARROS, A. L. Uso do sistema Fenton para redução de carga orgânica do efluente hídrico de indústria de celulose. In: ABTCP - TAPPI 2010 43º CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, São Paulo, 2010.

SEVIMLI, M. F.; DELIKTAS, E.; SAHINKAYA, S.; GÜÇLÜ, D. A comparative study for treatment of white liquor by different applications of Fenton process. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012.

SHER, F., MALIK, A., LIU, H. Industrial polymer effluent treatment by chemical coagulation and flocculation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, n. 4, p. 684-689, 2013.

SILVA, F.; NADAIS, H.; PRATES, A.; ARROJA, L.; CAPELA, I. Modelling of anaerobic treatment of evaporator condensate (EC) from a sulphite pulp mill using

the IWA anaerobic digestion model no. 1 (ADM1). *Chemical Engineering Journal*, v. 148, n. 2-3, p. 319-326, 2009.

SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2006

SINGHAL, A., THAKUR, I. S. Decolourization and detoxification of pulp and paper mill effluent by *Emericella nidulans* var. *nidulans*. *Journal of Hazardous Materials* v. 171, n. 1-3, p. 619-625, 2009.

SOLOMAN, P. A.; BASHA, C. A.; VELAN, M.; BALASUBRAMANIAN, N.; MARIMUTHU, P. Augmentation of biodegradability of pulp e paper industry wastewater by electrochemical pre-treatment e optimization by RSM. *Separation e Purification Technology*, v. 69, n. 1, p. 109-117, 2009.

SPRINGER, A. M. **Industrial Environmental Control Pulp e Paper Industry**. Second. Atlanta, USA: TAPPI PRESS, 1993.

SRIDHAR, R.; SIVAKUMAR, V.; IMMANUEL, V. P.; MARAN, J. P. Treatment of pulp e paper industry bleaching effluent by electrocoagulant process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, n. 2-3, p. 1495-1502, 2011.

STEPHENSON, R. J.; DUFF, S. J. B. Coagulation e precipitation of a mechanical pulping effluent—I. Removal of carbon, colour e turbidity. *Water Research*, v. 30, n. 4, p. 781-792, 1996a.

_____. Coagulation e precipitation of a mechanical pulping effluent—II. Toxicity removal e metal salt recovery. *Water Research*, v. 30, n. 4, p. 793-798, 1996b.

TAPPI T 275 sp-98. Screening of pulp (Somerville-type equipment). Steard practice, 1998.

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

TIKU, D. K.; KUMAR, A.; CHATURVEDI, R.; MAKHIJANI, S. D.; MANOHARAN, A.; KUMAR, R. Holistic bioremediation of pulp mill effluents using autochthonous bacteria. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 64, n. 3, p. 173-183, 2010.

TORRADES, F.; SAIZ, S.; GARCÍA-HORTAL, J. A. Using central composite experimental design to optimize the degradation of black liquor by Fenton reagent. *Desalination*, v. 268, n. 1-3, p. 97-102, 2011.

UĞURLU, M.; GÜRSES, A.; DOĞAR, Ç.; YALÇIN, M. The removal of lignin e phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. *Journal of Environmental Management*, v. 87, n. 3, p. 420-428, 2008.

VAZ, L. G. L. **Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia.** Dissertação de mestrado, Unioeste, Toledo, 2009.

VENA, P. F. **Thermomechanical Pulping (TMP), Chemithermomechanical Pulping (CTMP) and Biothermomechanical Pulping (BTMP) of Bugweed (*Solanum mauritanum*) and *Pinus patula*.** Dissertação de mestrado, Universidade de Stellenbosch, Stellenbosch, África do Sul, 2005.

VEPSÄLÄINEN, M.; KIVISAARI, H.; PULLIAINEN, M.; OIKARI, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of toxic pollutants from pulp mill effluents by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, v. 81, n. 2, p. 141-150, 2011.

VIDAL, G.; BECERRA, J.; HERNÁNDEZ, V.; DECAP, J.; XAVIER, C. R. Anaerobic Biodegradation of Sterols Contained in Kraft Mill Effluents. *Journal of Bioscience e Bioengineering*, v. 104, n. 6, p. 476-480, 2007.

WANG, B.; KONG, W.; MA, H. Electrochemical treatment of paper mill wastewater using three-dimensional electrodes with Ti/Co/SnO₂-Sb₂O₅ anode. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, n. 1-2, p. 295-301, 2007.

WANG, B.; GU, L.; MA, H. Electrochemical oxidation of pulp e paper making wastewater assisted by transition metal modified kaolin. *Journal of Hazardous Materials*, v. 143, n. 1-2, p. 198-205, 2007.

WONG, S. S.; TENG, T. T.; AHMAD, A. L.; ZUHAIRI, A.; NAJAFPOUR, G. Treatment of pulp ad paper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 135, p. 378-388, 2006.

ŽARKOVIĆ, D. B.; TODOROVIĆ, Ž. N.; RAJAKOVIĆ, L. V. Simple e cost-effective measures for the improvement of paper mill effluent treatment – A case study. *Journal of Cleaner Production*, v. 19, n. 6-7, p. 764-774, 2011.

ZAIED, M.; BELLAKHAL, N. Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, n. 2-3, p. 995-1000, 2009.

ZHOU, Y.; XING, X.; LIU, Z.; CUI, L.; YU, A.; FENG, Q.; YANG, H. Enhanced coagulation of ferric chloride aided by tannic acid for phosphorus removal from wastewater. *Chemosphere*, v. 72, n. 2, p. 290-298, 2008.