

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA COM ÊNFASE EM
AMBIENTAL/LICENCIATURA EM QUÍMICA

JOICY MICHELETTO
NAIARA MARIANA FIORI MONTEIRO SAMPAIO

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO UV/H₂O₂ NO
TRATAMENTO DE EFLUENTE KRAFT E DA TOXICIDADE PARA
*DAPHNIA MAGNA***

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2013

JOICY MICHELETTO
NAIARA MARIANA FIORI MONTEIRO SAMPAIO

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO UV/H₂O₂ NO
TRATAMENTO DE EFLUENTE KRAFT E DA TOXICIDADE PARA
*DAPHNIA MAGNA***

Trabalho de conclusão de curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 (dois) do curso superior de Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase em Ambiental/ Licenciatura em Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBi – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel / Licenciado.

Orientadora: Profa. Dra. Adriane Martins de Freitas

Coorientadora: Profa. Dra. Lucia Regina Rocha Martins

CURITIBA

2013

TERMO DE APROVAÇÃO

JOICY MICHELETTO

NAIARA MARIANA FIORI MONTEIRO SAMPAIO

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO UV / H₂O₂ NO TRATAMENTO DE EFLUENTE KRAFT E DA TOXICIDADE PARA A *Daphnia magna*

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR e **APROVADO** pela seguinte banca:

Membro 1–Prof. Dr. Marcus Vinícius de Liz

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Membro 2 –Prof^a. Dr^a. Wanessa Ramsdorf

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Orientadora- Prof^a. Dr^a.Adriane Martins de Freitas

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Co-Orientadora - Prof^a. Dr^a. Lucia Regina Rocha Martins

Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Coordenadora de Curso - Prof^a. Dr^a.Danielle Caroline Schnitzler (UTFPR)

Curitiba, 3 de outubro de 2013.

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

AGRADECIMENTOS

Nossa gratidão àqueles sem os quais esse trabalho não sairia do papel ou que tornaram mais fácil todo o processo de projeto, desenvolvimento e finalização deste trabalho de conclusão de curso.

Primeiramente à Deus, nosso Pai maior, que nos momentos de incerteza e desânimo é quem nos dá esperança, reanima nossas forças e a quem devemos nossa vida, nossa saúde, nossas conquistas.

Agradecemos à UTFPR, instituição que além de nos fornecer toda a infraestrutura e pessoal capacitado para que este trabalho fosse possível, nos deu a oportunidade de adquirir novos conhecimentos e aprender uma profissão.

Às nossas orientadoras, Prof^a Dra. Adriane Martins de Freitas e Prof^a Dra. Lúcia Regina Rocha Martins por aceitarem nos guiar nesse trabalho e dividir conosco seus conhecimentos, experiências e por muitas vezes nossas alegrias, dificuldades e decepções.

Aos colegas de laboratório Henrique, Giovanna, Mariane, Thais e Eduardo, que nos ajudaram na realização do trabalho ou que tornaram nosso trabalho em laboratório mais divertido.

Ao LEAQUA, especialmente ao professor Júlio César, que além de nos auxiliar em algumas análises realizadas nesse trabalho nos deram dicas preciosas para a melhoria deste trabalho.

Aos colegas da Peróxidos do Brasil LTDA, Pércia, Bonfatti e Fernanda, com quem adquirimos conhecimentos indispensáveis aplicados a essa pesquisa.

À nossa família e amigos, que mesmo sem entender o que nós fazíamos nos incentivaram a correr atrás de nosso sonho, agüentaram nossos choros, nervosismo e compartilharam das nossas conquistas e alegrias.

E claro, aos nossos pais. Nosso alicerce e nosso espelho, que fizeram o seu melhor para que pudessem nos ver formadas e em quem depositam seus maiores sonhos. Somos gratas a vocês por tudo o que sacrificaram por nós até hoje. Nós os amamos.

A scientist in his laboratory is not a mere technician. He is also like a child confronting natural phenomena that impress him as though they were fairy tales. (Marie Curie)

Um cientista em seu laboratório não é um mero técnico: é também uma criança que confronta os fenômenos naturais que o impressionam como faziam os contos de fada. (Marie Curie)

RESUMO

MICHELETTO, Joicy; SAMPAIO, Naiara M. F. M. Avaliação da eficiência do processo UV/H₂O₂ no tratamento de efluente kraft e da toxicidade para *Daphnia magna*. 2013. 60 f. Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Química/Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase em Ambiental) –Universidade Tecnológica Federal do Paraná.Curitiba, 2013.

A indústria de papel e celulose possui um grande potencial poluidor devido não somente à grande quantidade de efluente gerado, mas também à composição deste, como o alto valor de carbono orgânico e a presença de compostos tóxicos. Este trabalho avaliou a eficiência do processo UV/H₂O₂ no tratamento de efluente Kraft e na redução da sua toxicidade aguda utilizando bioensaios com *Daphnia magna*. Para isso, foram realizadas duas coletas de efluente Kraft (novembro de 2012 e março de 2013) e para a primeira amostra seguiu-se um planejamento fatorial 2² tendo como variáveis o pH (4,0 e 8,0) e a concentração de peróxido de hidrogênio (50 e 70 mg/L). O planejamento fatorial permitiu observar a grande influência do pH sobre a eficiência do tratamento. O aumento do pH de 4 para 8 interferiu -10,26% para remoção de cor aparente, -32,99% para carbono orgânico dissolvido (COD) e -18,46% na área espectral. Em contrapartida, o aumento da concentração do oxidante contribuiu 9,64%, 15,87% e 7,36% para a redução dos parâmetros citados, respectivamente. Desta forma, a melhor condição de tratamento encontrada foi pH 4 e [H₂O₂] = 70 mg/L para a qual seguiu-se uma caracterização do efluente pré e pós tratamento mais completa, analisando cor aparente e verdadeira, redução (%) da área espectral, compostos fenólicos totais, compostos lignínicos, turbidez e COD, além da toxicidade aguda com *Daphnia magna*. Resultados satisfatórios foram obtidos na redução de compostos fenólicos, lignínicos e área espectral para ambas as coletas. No entanto, na segunda coleta houve um aumento na toxicidade do efluente tratado o qual pode ser explicado pela não seletividade do ataque dos radicais hidroxila à estrutura do contaminante, podendo gerar subprodutos de degradação de alta toxicidade.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados. UV/H₂O₂. Efluente Kraft. *Daphnia magna*. Ecotoxicidade aguda.

ABSTRACT

MICHELETTO, Joicy; SAMPAIO, Naiara M. F. M.. Evaluation of the efficiency of the UV/H₂O₂ process in kraft effluent treatment and of toxicity for *Daphnia magna*. 2013. 60 f. Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura em Química/ Bacharelado em Química Tecnológica com Ênfase em Ambiental)
–Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

The pulp and paper industry has a great potential polluter due not only to the large volume of effluent produced but also its composition as the high concentration of organic carbon e toxic compounds. This study evaluated the efficiency of the UV/H₂O₂ process in the treatment of Kraft. To this, was carried out two sampling of the Kraft effluent (November, 2012 and March, 2013) and for the first sample was realized a 2² factorial design as variables pH (4.0 and 8.0) and the concentration of hydrogen peroxide (50 and 70 mg / L). Increases in pH from 4 to 8 interfered - 10,26% in the removal of apparent color, -32,99% in dissolved organic carbon (DOC) and -18,46% in spectral area. On the other hand, an increase in oxidant concentration contributed 9,64%, 15,87% and 7,36% to decrease this parameters, respectively. Therefore, the best condition of treatment was pH 4 and [H₂O₂] = 70 mg/L, to which was followed by a more complete characterization before and after the treatment with analysis of apparent and true color, reduction of spectral area, phenolics, lignins compounds, turbidity, DOC and acute toxicity using *Daphnia magna*. Satisfatory results were achieved for phenolics, lingins compounds and spectral area decrease. However, in the second sample there was an increase in the acute toxicity after the treatment and this could be due the non-seletive attack of hydroxyl radicals to the contaminant's structure, generating by products more toxics.

Keywords: Advanced oxidation process. UV/H₂O₂. Kraft effluent. *Daphnia magna*. Acute ecotoxicity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1: COMPOSIÇÃO DOS EFLUENTES PROVENIENTES DE CADA ETAPA DO PROCESSAMENTO DA CELULOSE E PRODUÇÃO DE PAPEL.....	18
QUADRO 1: CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	22
FIGURA 2: FOTO (A) E ESQUEMA (B) NO REATOR FOTOQUÍMICO COM RADIAÇÃO ARTIFICIAL.....	32
FIGURA 3: FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE TRATAMENTO E ANÁLISES A SEREM FEITAS.....	33
FIGURA 4: ESPECTROS DE ABSORÇÃO ENTRE 200 nm E 800 nm DA AMOSTRA BRUTA DA COLETA 1 NOS DIFERENTES FATORES DE DILUIÇÃO.....	36
FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² PARA O PARÂMETRO A) COR APARENTE; B) CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO E C) ÁREA ESPECTRAL	39
FIGURA 6: ESPECTROS DE VARREDURA (200 A 800 nm) DA AMOSTRA 1 DURANTE TRATAMENTO NA MELHOR CONDIÇÃO (pH 4 E [H ₂ O ₂]=70mg/L).....	43
FIGURA 7: GRÁFICO GERAL DA REDUÇÃO DA COR APARENTE, COD, ÁREA ESPECTRAL E TOXICIDADE PARAS AS AMOSTRAS 1 E 2. TRATADAS POR UV/H ₂ O ₂ NA MELHOR CONDIÇÃO.....	44
FIGURA 8: PRINCIPAIS TIPOS DE LIGAÇÕES ENTRE AS UNIDADES BÁSICAS QUE CONSTITUEM A LIGNINA.....	45
FIGURA 9: COLORAÇÃO DAS AMOSTRA DILUÍDA ANTES E APÓS O TRATAMENTO NA MELHOR CONDIÇÃO.....	46
FIGURA 10: GRÁFICO DO DECAIMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO DURANTE TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂ , TEMPO DE MEIA-VIDA E CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO.....	47
FIGURA 11: GRÁFICO DO DECAIMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS DURANTE TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂ , TEMPO DE MEIA-VIDA E CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO.....	48
FIGURA 12: GRÁFICO DO DECAIMENTO DA ÁREA ESPECTRAL DURANTE TRATAMENTO UV/H ₂ O ₂ , TEMPO DE MEIA-VIDA E CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REAÇÃO.....	49
FIGURA 13: ENSAIO DEFINITIVO DE TOXICIDADE AGUDA COM <i>DAPHNIA MAGNA</i>	50

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: POTENCIAL REDOX DE ALGUNS OXIDANTES.....	21
TABELA 2: CINÉTICA DE <i>PSEUDO</i> -PRIMEIRA ORDEM E TEMPO DE MEIA-VIDA PARA OS DIFERENTES PROCESSOS.....	24
TABELA 3: MATRIZ DE PLANEJAMENTO 2 ² PARA OS ENSAIOS EM REATOR UV.....	31
TABELA 4: CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA BRUTA.....	35
TABELA 5: CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DILUÍDA 15 VEZES.....	37
TABELA 6: RESULTADOS RELATIVOS MÉDIOS OBTIDOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ²	38
TABELA 7: CÁLCULO DOS EFEITOS PRINCIPAL E DE INTERAÇÃO PARA OS ENSAIOS DE PLANEJAMENTO FATORIAL.....	40
TABELA 8: VALORES ABSOLUTOS E DE REMOÇÃO DOS PARÂMETROS ANALISADOS PARA A CONDIÇÃO 70 mg/L DE H ₂ O ₂ E pH 4.....	42
TABELA 9: RESULTADO DO ENSAIO DE TOXICIDADE AGUDA PARA <i>DAPHNIA MAGNA</i> REFERENTES À PRIMEIRA COLETA.....	58
TABELA 10: RESULTADO DO ENSAIO DE TOXICIDADE AGUDA PARA <i>DAPHNIA MAGNA</i> REFERENTES À SEGUNDA COLETA.....	58
TABELA 11: CARTA-CONTROLE DA SENSIBILIDADE PARA KCI DOS LOTES DE <i>DAPHNIA MAGNA</i>	59

LISTA DE SIGLAS

AOX	Organohalogenados adsorvíveis
CEMA	Secretaria estadual de Meio Ambiente do Estado do Paraná
CE50	Concentração que causa efeito para 50% da população
CL50	Concentração letal para 50% da população
COD	Carbono orgânico dissolvido
COT	Carbono orgânico total
DBO5	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
FT	Fator de toxicidade
POA	Processos oxidativos avançados
POP	Poluentes orgânicos persistentes
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 JUSTIFICATIVA	13
3 OBJETIVOS GERAIS	14
3.1 Objetivo geral	14
3.2 Objetivos específicos	14
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
4.1 Indústria de Papel e Celulose	15
4.2 Processos Oxidativos Avançados	20
4.3 Testes Ecotoxicológicos	25
5 METODOLOGIA	27
5.1 Coleta do efluente	27
5.2 Caracterização física e química do efluente	27
5.3 Teste de Toxicidade Aguda	30
5.4 Planejamento Fatorial	30
5.5 Peróxido Residual	31
5.6 Tratamento do Efluente Kraft por Processo UV/H ₂ O ₂	32
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
6.1 Caracterização do Efluente	34
6.2 Planejamento Fatorial	37
6.3 Ensaios completos com a melhor condição	41
6.4 Estudo cinético da melhor condição	47
6.5 Ensaios de toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i>	49
6 CONCLUSÃO	52
REFERÊNCIAS	53
APÊNDICE A – Resultados dos bioensaios de toxicidade aguda para <i>Daphnia magna</i>	58
APÊNDICE B – Carta-controle da sensibilidade para <i>Daphnia magna</i>	59

1 INTRODUÇÃO

Os desafios relacionados ao meio ambiente tem despertado os setores da sociedade para uma grande variedade de fatores que envolvem diferentes aspectos da utilização de recursos naturais, desenvolvimento econômico e repercussões globais, tanto em países desenvolvidos quanto os em desenvolvimento, sendo o mau uso dos recursos naturais, bem como a ineficiência na legislação alguns dos fatores responsáveis por isso (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Segundo Sridhar *et al.* (2011), a indústria de papel e celulose é a terceira maior consumidora de água, ficando atrás apenas da indústria de metal e da indústria química. Como seu consumo de água é alto, o volume de efluentes gerados também é grande. Barros e Nozaki (2002) citam esse tipo de indústria como importantes fontes de poluição das águas, pois os efluentes gerados nos processo de lavagem da madeira, polpação e branqueamento da celulose, apresentam características como elevados valores de demanda química de oxigênio e demanda bioquímica de oxigênio, sólidos suspensos, toxicidade e cor (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004).

Sendo assim, é essencial submeter o efluente gerado nas etapas que envolvem a produção de papel e celulose a tratamentos eficazes, atingindo os parâmetros especificados pela legislação. Esses tratamentos são de dois tipos, por transferência de fase ou por processos oxidativos, havendo neste último a destruição dos poluentes. Os tratamentos mais adotados são os biológicos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004), porém o efluente Kraft apresenta elevados valores de DQO, não sendo biodegradável, e também possui grande quantidade de compostos tóxicos (ALI; SREEKRISHNAN, 2001; POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004; FREITAS *et al.*, 2009). Tais características prejudicam a manutenção dos microrganismos aplicados no tratamento biológico, obtendo-se em geral uma menor eficiência, logo o efluente final não alcança os parâmetros determinados pela legislação. Há então, a necessidade de processos oxidativos capazes de degradar a matéria orgânica que não é biodegradável juntamente com os compostos tóxicos provenientes do processo de fabricação do papel.

Dentre as alternativas de tratamento destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs), os quais são, por definição, diferentes sistemas reacionais em que o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) participa como principal agente oxidante. Trata-se de

uma espécie de elevado poder oxidativo ($E^{\circ} = 2,8 \text{ V}$) que deve ser produzido *in situ* e que permite a completa mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, em tempos relativamente curtos (ANDREOZZI *et al.*, 1999). Dentre as tecnologias de oxidação avançada existentes, destaca-se a utilização do peróxido de hidrogênio assistido por radiação UV. As vantagens da adoção desse método é sua fácil operação, alta geração de radicais hidroxila, baixo custo de reagente, entre outros (ESPLUGAS *et al.*, 2002).

Com o intuito de entender os impactos que poluentes podem causar no meio ambiente, mais especificamente nos organismos que ali vivem e interagem, nasceu a Ecotoxicologia, que tem como uma de suas ferramentas de avaliação os ensaios de ecotoxicidade com organismos testes (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008). Tais experimentos consistem na exposição de organismos-teste a uma amostra cujo efeito tóxico se deseja conhecer (substância química, amostra ambiental ou efluente), sob condições controladas e por um período definido. Através destes ensaios, pode-se avaliar a intensidade de um efeito tóxico previamente definido (*endpoint*) para a amostra analisada, e determinar em quais concentrações o poluente causa efeitos deletérios ao organismo estudado (AZEVEDO; CHASIN, 2004).

2 JUSTIFICATIVA

Sabe-se que as indústrias de celulose e papel são caracterizadas pelo alto consumo de água em seus processos, gerando grandes volumes de efluentes líquidos. Estes efluentes contém alto potencial poluidor devido às elevadas concentrações de matéria orgânica, cor, compostos fenólicos de alto peso molecular, o que contribui para a toxicidade desse resíduo, acarretando impactos ambientais relevantes tais como: eutrofização, efeitos tóxicos sobre peixes, redução do fitoplâncton, dentre outros (VANZETTO, 2012).

O tratamento biológico é o mais utilizado nas indústrias de papel e celulose para tratar o efluente (SILVA, 2007), no entanto, devido às características do despejo, como a elevada DQO e a presença de substâncias tóxicas, esses processos não atingem uma eficiência adequada, de forma que o efluente final não alcança as características permitidas para a sua introdução no meio aquático.

Os POA's têm sido estudados com o propósito de melhorar a qualidade no tratamento de poluentes presentes nos mais diversos tipos de resíduos, dentre os quais se incluem o efluente Kraft. Vários trabalhos foram realizados para testar essas tecnologias, principalmente nos últimos 20 anos e têm-se demonstrado os benefícios do método nesse tipo de resíduo (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Tais fatos justificam, então, a aplicação de processos alternativos de tratamento, como o processo oxidativo avançado UV/H₂O₂, para o tratamento de um efluente Kraft real. Porém, quando um efluente passa por um tratamento onde sofre oxidação, pode haver a formação de compostos mais tóxicos e, desta forma, se faz importante a realização de ensaios toxicológicos, a fim de verificar se o efluente tratado por este método encontra-se adequado para o descarte em corpos receptores.

3 OBJETIVOS GERAIS

3.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência do processo UV/H₂O₂ no tratamento de efluente Kraft bem como a toxicidade aguda antes e após o tratamento, utilizando como organismo teste *Daphnia magna*.

3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o efluente Kraft em relação aos seguintes parâmetros: pH, turbidez, cor verdadeira e aparente, sólidos totais, demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio, área espectral, compostos fenólicos totais, compostos lignínicos, alcalinidade e carbono orgânico dissolvido;
- Avaliar a toxicidade aguda (48 h) do efluente antes do tratamento por processo UV/H₂O₂, utilizando como organismo-teste o microcrustáceo *Daphnia magna*;
- Realizar planejamento fatorial completo (2²), variando pH e concentração de H₂O₂, a fim de avaliar as melhores condições de operação do processo UV/H₂O₂;
- Avaliar a influência de parâmetros experimentais nas condições de operação do processo UV/H₂O₂;
- Realizar o estudo cinético para o decaimento de peróxido de hidrogênio na amostra, degradação de compostos fenólicos totais e redução de área espectral;
- Realizar experimento de tratamento do efluente Kraft por processo UV/H₂O₂ e monitorar a sua eficiência através dos seguintes parâmetros: turbidez, cor verdadeira e aparente, área espectral, compostos fenólicos totais, compostos lignínicos e carbono orgânico dissolvido;
- Avaliar a toxicidade aguda (48 h) do efluente após o tratamento por processo UV/H₂O₂, utilizando bioensaios com *Daphnia magna*.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Indústria de Papel e Celulose

A atividade industrial se tornou essencial para a sociedade contemporânea, devido à evolução dos processos industriais e também pelo surgimento de inúmeros produtos, os quais se tornaram de primeira necessidade. Porém, essas atividades são responsáveis em grande parte pela poluição ambiental (FREIRE, 2002). Processos industriais que consomem grandes quantidades de água contribuem significativamente para a contaminação de corpos hídricos, devido à ausência de tratamento adequado para os grandes volumes de efluentes gerados (FREIRE, 2002).

Dentre as indústrias que apresentam um grande consumo de água, a indústria de papel e celulose é a terceira maior consumidora, estando atrás apenas das indústrias de metais e química (SRIDHAR *et al.*, 2011). A indústria papelreira é, atualmente, uma das mais importantes no mundo, tanto em relação a sua economia quanto ao seu potencial poluidor (FREIRE, 2002), sendo o último devido às grandes quantidades geradas de emissões gasosas, efluentes líquidos e resíduos sólidos (FLORES; FRIZZO; FOELKEL, 1998; ALI; SREEKRISHNAN, 2001). Esse potencial poluidor pode ser verificado, por exemplo, pela quantidade de compostos organoclorados que são gerados em uma fábrica de papel Kraft típica. A qual, segundo Wang, Chen e Gratzl (2004) produz cerca de 1000 toneladas métricas por dia de celulose branqueada, e se o processo de branqueamento for o convencional, serão geradas anualmente 24000 toneladas de compostos organoclorados no efluente líquido.

Segundo a Associação Brasileira de Celulose e Papel (2013), em 2011 o Brasil se encontrava em 4º lugar no mundo na produção de celulose, produzindo nesse ano 13.922 mil toneladas de celulose. Esse setor contribui de forma relevante para o desenvolvimento do país, devido ao alto grau de investimentos na área (SILVA, 2007).

A indústria de papel e celulose tem como principal objetivo separar a celulose e a hemicelulose dos demais componentes da madeira como a lignina e extrativos (SILVA, 2007), para obter a pasta de celulose possibilitando a posterior fabricação do papel. São cinco as etapas básicas envolvidas nesse processo, sendo

que existe uma grande variedade de métodos que podem ser aplicados em cada etapa, as quais são: descascamento, polpação, branqueamento, lavagem e produção do papel (ALI; SREEKRISHNAN, 2001).

Ali e Sreekrishnan (2001), explicam o que ocorre em cada uma das etapas citadas anteriormente:

- Descascamento: remoção da casca e a transformação dos troncos em cavacos, sendo que a madeira utilizada pode ser rígida, macia ou agrosíduo;
- Polpação: os cavacos são cozidos para se obter uma polpa rica em celulose;
- Branqueamento: aplicam-se agentes de branqueamento na polpa castanha, para que o produto atinja a cor desejada;
- Lavagem: remoção dos agentes de branqueamento e da cor;
- Produção do papel: o papel é produzido misturando-se a polpa com enchimentos apropriados.

A polpação dos cavacos tem como finalidade separar as fibras de celulose (SONNEN *et al.*, 1997) e pode ser realizada por quatro métodos diferentes, os quais estão citados a seguir, segundo Pokhrel e Viraraghavan (2004):

- Processo mecânico: utiliza energia mecânica para separar as fibras de celulose, sendo que a polpa obtida apresenta baixo grau de qualidade, muita cor e fibras curtas;
- Processo químico: ocorre o cozimento dos cavacos com substâncias químicas apropriadas, em soluções aquosas sob alta temperatura e pressão. Nesse caso a polpação pode ocorrer em meio ácido ou alcalino, sendo o primeiro o processo sulfito, onde a solução utilizada é uma mistura de ácido sulfúrico e íons de bissulfito para que a lignina seja dissolvida. No segundo caso, os cavacos são cozidos com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, esse processo é conhecido como processo Kraft;
- Processo quimiomecânico: primeiramente a matéria-prima é submetida à um processo químico para depois sofrer um processamento mecânico;
- Processo termoquímico: envolve a vaporização dos químicos sob pressão por um curto período, antes e durante o refino.

O cozimento é uma das etapas que gera mais poluição em relação a todo o processo, havendo um grande consumo de água em todos os tipos de polpação,

gerando, conseqüentemente, grandes volumes de efluente, os quais tem alta resistência à degradação, principalmente se o processo utilizado for o químico (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004).

No processo de branqueamento remove-se a lignina residual, que permaneceu após o cozimento (SONNEN *et al.*, 1997; WANG; CHEN; GRATZL, 2004), e a cor pela eliminação de grupos cromóforos. Isso é feito em dois estágios, um ácido e um alcalino, sendo que no primeiro utiliza-se ozônio ou dióxido de cloro, enquanto que no segundo os agentes são hidróxido de sódio, oxigênio ou ainda peróxido de hidrogênio (SILVA, 2007).

Durante os estágios de branqueamento é realizada a lavagem da polpa, gerando efluentes com elevada carga orgânica (SILVA, 2007). A água residuária produzida no processo de branqueamento apresenta maior toxicidade que aquela obtida na polpação, devido à utilização de cloro (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004), o qual gera compostos organoclorados, que são mais deletérios e apresentam menor biodegradabilidade (FREIRE, 2002). Esses compostos organoclorados contribuem para a mutagenicidade e a bioacumulação no ambiente (PEDROZA *et al.*, 2007).

O processo químico tipo Kraft é o dominante na indústria de papel e celulose (LLAMAS *et al.*, 2007). Nos Estados Unidos e em muitos países da Europa esse tratamento é utilizado em uma elevada quantidade de processamentos de celulose (SONNEN *et al.*, 1997). Essa variedade de cozimento é realizada sob altas pressões e temperaturas em uma solução chamada de licor branco, cuja composição é de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio (SONNEN *et al.*, 1997; FREIRE, 2002; MATEOS-ESPEJEL; SAVULESCU; PARIS, 2011).

Como todos os tratamentos envolvidos na produção de papel geram efluentes, o volume final será grande e as características do mesmo dependerão dos tipos de processamento, madeira, tecnologia aplicada, práticas de gestão, recirculação interna do efluente para recuperação e da quantidade de água utilizada (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004; SRIDHAR *et al.*, 2011). De modo geral, as principais características do efluente da indústria de celulose são elevada cor, altos níveis de demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO), compostos orgânicos derivados de lignina, sólidos em suspensão e elevada toxicidade devido a compostos como organohalogenados adsorvíveis (AOX), fenóis, dioxinas e furanos (ALI; SREEKRISHNAN, 2001; POKHREL; VIRARAGHAVAN,

2004; FREITAS *et al.*, 2009). A Figura 1 mostra a principal composição de efluente obtido em cada etapa do processo.

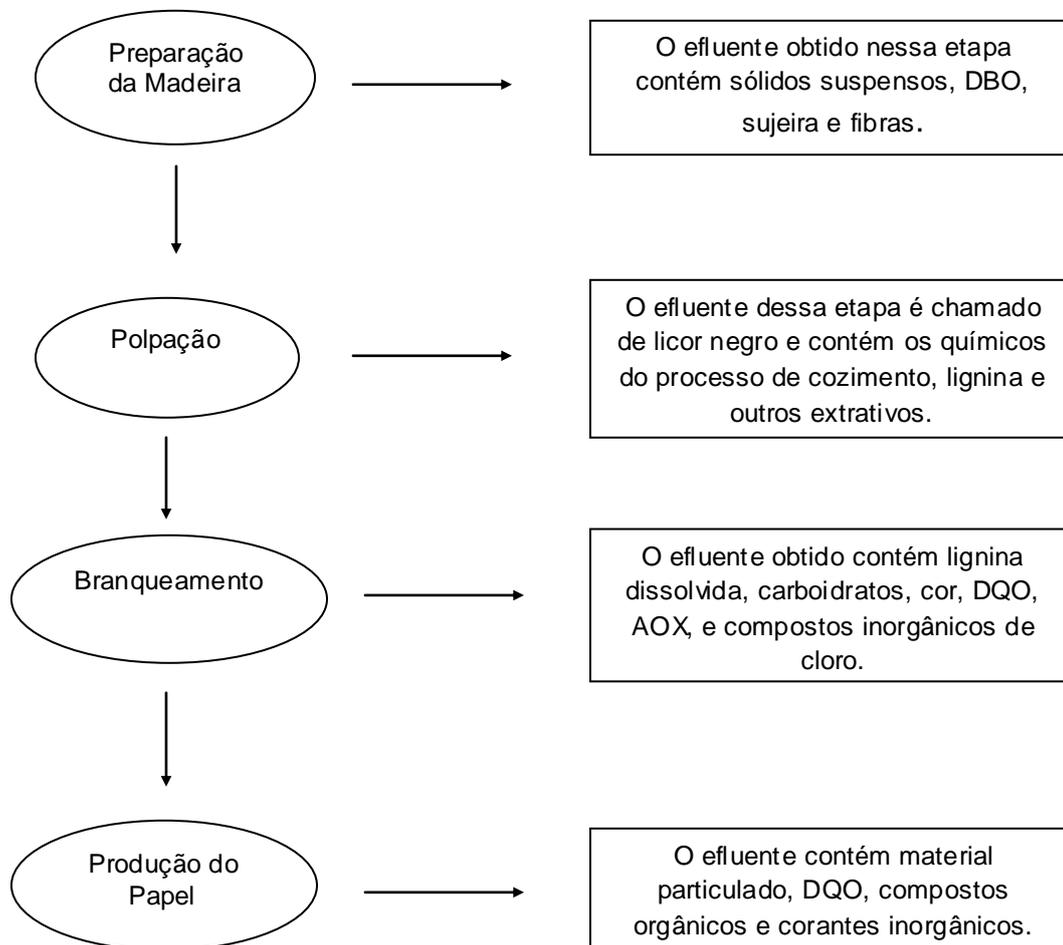


Figura 1: Composição dos efluentes provenientes de cada etapa do processamento da celulose e produção de papel.

Fonte: Sridhar *et al.*, 2011.

Se o efluente gerado for despejado nos corpos hídricos sem um tratamento adequado, irá causar diversos impactos no meio ambiente, como crescimento do lodo, impactos térmicos, formação de espuma, problemas de cor e estética, além de aumentar a quantidade de substâncias tóxicas na água, provocando a morte de peixes e do zooplâncton (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004). Esse tipo de despejo industrial é uma importante fonte de poluição das águas (BARROS; NOZAKI, 2002), pois pode modificar a qualidade da água, a flora e a fauna (FLORES; FRIZZO; FOELKEL, 1998).

O aumento da preocupação pública com o descarte de produtos potencialmente tóxicos juntamente com as medidas reguladoras para o despejo desses materiais incentivou o desenvolvimento de vários processos de tratamento,

no entanto, nenhum apresentou uma solução perfeita (WANG; CHEN; GRATZL, 2004).

Segundo Teixeira e Jardim (2004) os métodos de tratamento podem ser divididos em dois tipos, os que se baseiam na transferência de fase e os que se baseiam na destruição de poluentes por processos oxidativos. No primeiro caso há a redução do volume do meio contaminado, tendo-se duas fases: a da água limpa e a do resíduo concentrado. São exemplos de métodos por transferência de fase: precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração, ultrafiltração, uso de membranas, adsorção de orgânicos e inorgânicos, *air-stripping*, centrifugação, osmose reversa, extração, destilação e evaporação. Esse tipo de tratamento tem como desvantagem a geração de resíduos, os quais precisam ser igualmente tratados antes do despejo. Já nos métodos oxidativos convencionais ocorre a destruição dos poluentes, podendo ser por vias químicas ou biológicas, sendo que os mais utilizados são a incineração e o tratamento biológico, respectivamente.

Para o tratamento de efluentes líquidos o processo mais utilizado é o tratamento biológico, devido ao baixo custo e grande versatilidade, onde a matéria orgânica é oxidada por microrganismos, principalmente bactérias. Isso se dá de duas formas: aerobicamente, onde há presença de oxigênio, tendo como produtos finais dióxido de carbono e água; ou anaerobicamente, onde não há oxigênio, formando dióxido de carbono, gás metano e tendo como acceptor final de elétrons os íons nitrato ou sulfato. Algumas das dificuldades desses tratamentos são: sensibilidades dos microrganismos às condições ambientais, composição do efluente, grande geração de biomassa e a possibilidade de formação de substâncias recalcitrantes e/ou mais tóxicas (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

No tratamento biológico, o lodo ativado é o mais utilizado, apresentando uma eficiência de remoção de 50% de AOX, 95% de DBO, 70% de DQO, e 75% de compostos fenólicos clorados, porém sua desvantagem é a grande formação de lodo. Outra opção de tratamento que está sendo bastante usada é o UASB, um reator anaeróbio de leito fluidizado que remove de 50 a 80% de DQO e mais de 80% de DBO (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004).

As fábricas de papel e celulose geralmente adotam os tratamentos preliminar para remover os sólidos grosseiros; primário para remover os sólidos em suspensão; secundário cujo objetivo é a redução da DBO através da oxidação

biológica, sendo que o terciário é raramente adotado (SILVA, 2007). Este último, é utilizado para a remoção adicional de poluentes do efluente que será disposto em um corpo hídrico, tendo como exemplos a filtração, adsorção em carvão ativado e os processos oxidativos avançados (SILVA, 2007).

Um tratamento satisfatório para efluente proveniente do processamento da celulose e produção do papel ainda é indefinido, pois a composição dos mesmos é muito diversificada, por causa dos diversos métodos utilizados no tratamento da polpa, bem como do grande número de substâncias tóxicas tanto para os organismos presentes no tratamento quanto para os que vivem no ambiente aquático (ALI; SREEKRISHNAN, 2001).

4.2 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POA's) nasceram da busca por novas tecnologias ao tratamento de efluentes que fossem mais inovadoras, menos custosas e de preferência com menor geração de resíduos (processos "limpos"), priorizando assim o componente ambiental. Por esses motivos, esse tipo de tratamento ganhou destaque nos últimos 20 anos, pois além de atender às condições anteriores, trata-se de um processo de alta eficiência na degradação dos mais diversos compostos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Há de se considerar também que nem sempre os processos físicos e biológicos conseguem remover os contaminantes suficientemente para atender às legislações mais rigorosas que vem se estabelecendo. Assim, os POA's se destacam como um processo complementar de tratamento para dar "polimento" ao que se deseja tratar, acoplado aos métodos convencionais já estabelecidos ou então separadamente (DOMÉNICH; JARDIM; LITTER, 2001).

POA's são caracterizados, de maneira ideal, como processos que geram espécies oxidantes, principalmente radicais hidroxilas, em quantidade suficiente para mineralizar a matéria orgânica a CO₂, água e íons inorgânicos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

O princípio do método é gerar radical hidroxila, o qual possui alto potencial de oxidação (2,8 V), menor apenas que o do flúor (Tabela 1). Além disso, essa espécie radical tem o poder de atacar todos os compostos orgânicos, reagindo 10⁶ a 10¹² vezes mais rápido que o oxidante O₃, por exemplo. O ataque aos compostos

orgânicos ocorre, de maneira generalizada, como demonstrado nas reações abaixo (CAREY, 1990, apud AZBAR, 2004), por adição de hidroxila, abstração de hidrogênio e transferência de elétrons (HUANG; DONG; TANG, 1993).



Tabela 1: Potencial redox de alguns oxidantes.

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

Fonte: DOMÉNICH *et al.*, 2001.

Esses radicais podem ser gerados pelos mais diferentes processos oxidativos, os quais podem se dividir em sistemas homogêneos ou heterogêneos, dependendo da presença ou não de catalisadores sólidos no sistema. Também são classificados devido a presença ou não de radiação na assistência da formação de radicais hidroxilas (Quadro 1) (HUANG; DONG; TANG, 1993).

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	Com irradiação
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	Feixe de elétrons
	Ultrassom
	H ₂ O ₂ /ultrassom
	UV/ultrassom
	Foto-fenton
	Foto-eléto-fenton
	Sem irradiação
	O ₃ / H ₂ O ₂
	O ₃ /OH ⁻
	Fenton
	SISTEMAS HETEROGÊNEOS
TiO ₂ /O ₂ /UV	
TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
Sem irradiação	
Eletro-Fenton	

Quadro 1: Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.

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

Frente à diversidade de processos que podem ser utilizados, há de se fazer a escolha por um deles levando em consideração seu custo, aporte de recursos, peculiaridades e especificidades de cada um dos processos e, principalmente, as características físicas e químicas do que se quer tratar (DOMÉNICH; JARDIM; LITTER, 2001).

Vale lembrar que os POA's podem ser empregados não só à água e efluentes líquidos, mas também à remediação de solos e na degradação de poluentes atmosféricos.

Podem ser citadas como algumas das vantagens e desvantagens da utilização dos POA's, de maneira geral (DOMÉNICH; JARDIM; LITTER, 2001):

- Não é realizada apenas a transferência de fase do poluente, mas sim a transformação química deste;
- Maior possibilidade de se alcançar a mineralização completa da matéria orgânica se comparado aos métodos convencionais;

- Menor consumo de energia quando comparados a outros métodos, como a incineração;
- Alto custo para adaptação a grandes escalas.

4.2.1 Processo UV/H₂O₂

O processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ parte do princípio da obtenção dos radicais hidroxilas a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio pela ação da radiação ultravioleta (254 nm). Espera-se a ocorrência da seguinte reação no reator UV (FREIRE *et al.*, 2000):



Muitos fatores podem influenciar na eficiência de uma oxidação UV/H₂O₂, como as dimensões do reator, a lâmpada utilizada, a turbidez da amostra, a quantidade de sólidos presentes na amostra, dureza, concentração do contaminante, presença de outros oxidantes na amostra, entre outros (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Os que mais se destacam dentre esses fatores são o pH e a concentração de oxidante. É fundamental para se alcançar um bom resultado do tratamento, que se otimize esses dois parâmetros, isso porque eles estão diretamente ligados com a velocidade de reação e a ocorrência de reações secundárias indesejáveis, tanto na decomposição do oxidante, quanto no ataque ao contaminante (HUANG; DONG; TANG, 1993).

Algumas vantagens na aplicação do processo UV/H₂O₂ quando comparados a outros POA's ou a métodos convencionais são (ESPLUGAS; GIMENEZ; CONTRERAS, 2002):

- Estabilidade térmica do peróxido de hidrogênio;
- Geração de dois radicais hidroxilas por molécula de oxidante;
- Operação simples;
- Não existem problemas com transferência de massa, comparando com processos que utilizam O₃;
- Aumento da velocidade de reação devido à radiação UV.

Devido à eficiência e vantagens da aplicação do POA e a constante busca por melhor tratar resíduos gerados, é amplo o número de pesquisas relacionadas a esse método. Na pesquisa desenvolvida por Silva (2007), foram empregadas várias técnicas de oxidação avançada no tratamento de efluente Kraft, dentre as quais se inclui o processo UV/H₂O₂. Quando a concentração do oxidante adicionado foi de 500 ppm de H₂O₂, alcançou-se remoção total da cor, 60% da DQO e 86% do COT. Apesar da alta dosagem de oxidante, demonstrou-se a eficiência do processo UV/H₂O₂, já que tais remoções foram alcançadas sem nenhum outro processo convencional de tratamento acoplado.

Aplicações do processo UV/H₂O₂ em outras matrizes tóxicas também são relatadas. Esplugas *et al.* (2002) avaliaram a aplicação e efetividade de diversos POA's, dentre eles o processo UV/H₂O₂, na degradação de fenol, aprofundando estudos sobre as variáveis do sistema, cinética reacional (Tabela 2) e custo de tratamento para cada um dos processos estudados. Neste trabalho chegou-se a uma redução de até 90,6% do contaminante. Porém, foi observado que o processo UV/H₂O₂ é um dos mais caros dentre os POA's, devido aos altos gastos com energia para alimentar a lâmpada, o próprio custo da lâmpada UV e o custo com o oxidante que, apesar de não ser o mais caro dentre os utilizados nos estudos, contribui para o encarecimento do processo. O custo de cada um dos processos levou em conta o capital inicial empregado, e gastos para a operação e para a manutenção.

Tabela 2: Cinética de pseudo-primeira ordem e tempo de meia-vida para os diferentes processos.

Processo	$k(h^{-1})^1$	$t_{1/2}(h)^2$	$t_{3/4}(h)^3$
UV	0,528	1,31	3,33
Fotocatálise	0,582	1,19	2,47
O ₃ /H ₂ O ₂	2,13	0,325	0,63
O ₃ /UV	3,14	0,221	0,417
O ₃ /UV/H ₂ O ₂	4,17	0,166	0,333
O ₃	4,42	0,157	0,317
UV/H ₂ O ₂	6,26	0,111	0,383
Fenton	22,2	0,0312	0,067

Fonte: ESPLUGAS *et al.*, 2002.

Nota: ¹ constante cinética; ² tempo de meia vida do poluente (fenol); ³ tempo para 75% remoção de fenol.

Vale citar também pesquisas sobre tratamento do efluente da indústria de papel e celulose que utilizam outras técnicas avançadas de oxidação. Araujo *et al.*

(2009) estudaram as variáveis operacionais que afetam a remoção de DQO quando se aplica o processo Fenton como método de tratamento. Otimizando a proporção dos reagentes empregados, obteve-se o máximo de remoção de 94,7% quando $DQO:[H_2O_2]=1:7,5$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]=4,0:1$, em $pH=5$ e com 1 hora de reação.

4.3 Testes Ecotoxicológicos

A Ecotoxicologia é a ciência que estuda os efeitos adversos causados aos organismos vivos pelas substâncias químicas liberadas no ambiente (AZEVEDO; CHASIN, 2004).

Uma das ferramentas que a Ecotoxicologia utiliza para avaliar tais efeitos adversos são os testes ecotoxicológicos utilizando organismos-teste, que tiveram seu início em 1920. À medida que foram empregados, percebeu-se a necessidade de padronizar tais testes. O ensaio ecotoxicológico com organismos aquáticos possibilita o estabelecimento de limites permissíveis de várias substâncias químicas para a proteção da vida aquática, como também avaliar o impacto momentâneo que esses poluentes causam à biota dos corpos hídricos (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008).

Para a escolha do organismo a ser utilizado no ensaio, é necessário considerar a sua sensibilidade ao poluente que se quer estudar, a sua disponibilidade, e que o organismo faça parte do nível trófico estabelecido no ambiente estudado (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008).

Os principais fatores bióticos e abióticos que interferem nos resultados dos testes de ecotoxicidade são: o estágio de vida do organismo, tamanho, idade, estado nutricional, pH, oxigênio dissolvido, temperatura e dureza da água. Esses parâmetros precisam ser conhecidos, monitorados e padronizados a fim de garantirem a confiabilidade dos dados a serem obtidos, tanto nos ensaios crônicos, os quais duram grande parte do ciclo ou se iniciam em estágio de vida iniciais, quanto nos agudos, ensaios mais rápidos que avaliam efeitos severos (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008).

Os mais diversos tipos de organismos podem ser utilizados nesse tipo de ensaios como: peixes, crustáceos, bactérias e algas. Cada um tem características próprias que os tornam adequado a um determinado tipo de teste: o habitat, o nível trófico, a disponibilidade e a sensibilidade.

Devido à grande difusão deste instrumento de avaliação, normas foram publicadas de forma a padronizar os procedimentos experimentais dos testes para que possam resultar em dados robustos e passíveis de serem comparados. Essas normas serviram também de base para as legislações ambientais mais recentes que juntamente com valores de referência de parâmetros físicos e químicos, trazem agora os ecotoxicológicos. No estado do Paraná tem-se, por exemplo, as resoluções CEMA 70/2009 e 81/2010, que descrevem quais organismos devem ser utilizados nos ensaios crônicos e agudos para cada tipo de efluente e quais os valores permitidos para que esses efluentes possam ser lançados nos corpos hídricos.

Conhecida a alta toxicidade presente no efluente gerado na indústria de papel e celulose, como furanos, dioxinas, poluentes orgânicos persistentes (POP's), taninos, lignina (ALI; SREEKRISHNAN, 2001), não é de se espantar que vastos sejam os trabalhos que realizam testes ecotoxicológicos nesse tipo de efluente com os mais diferentes organismos.

Landman *et al.* (2006) utilizaram trutas jovens para avaliar a toxicidade do efluente derivado do tratamento termomecânico da polpa seguido de branqueamento. O tempo de exposição foi de quatro semanas, a concentrações de 0%, 10%, 30% e 70% do efluente em água e foram observados efeitos fisiológicos deletérios aos organismos para concentrações entre 15% e 70%.

Já Gonçalves *et al.* (1999), avaliaram a ecotoxicidade de efluente Kraft aplicando testes crônicos com *Ceriodaphnia dubia* e o teste de Ames (atividade mutagênica) com a bactéria *Salmonella typhimurium*. Observou-se toxicidade crônica apenas no efluente do estágio P do branqueamento, aquele onde se aplica o peróxido de hidrogênio como agente branqueador, e a mutagenicidade foi observada em alguns ensaios, sugerindo a presença de alvejantes indutores de mutagenicidade no efluente.

Martins (2008) deu sequência a uma avaliação ecotoxicológica do efluente de papel e celulose cuja matéria prima é o Eucalipto. O autor realizou testes com quatro organismos diferentes: teste agudo com *Vibrio fischeri* e *Daphnia similis*, e teste crônico com *Ceriodaphnia dubia* e a alga *Pseudokirchneriella subcapitata*. Os resultados encontrados apontam para a ausência de toxicidade para a amostra estudada, exceto para teste crônico com *Ceriodaphnia dubia* (CE₅₀ 73,5%). O autor observou também o estímulo de crescimento da alga, o que traz preocupação quanto à possibilidade de eutrofização do meio.

5 METODOLOGIA

5.1 Coleta do efluente

A amostra a ser tratada corresponde ao efluente final do processo Kraft, o qual foi coletado diretamente de uma calha tipo Parshall, em uma indústria da região de Curitiba-PR. Assim sendo, optou-se pela amostragem em um único ponto, pois por ser o efluente homogeneizado nessa etapa, a amostragem única pode ser considerada representativa (HARRIS, 2001). Foram realizadas duas coletas durante o desenvolvimento do trabalho sendo a primeira em novembro de 2012 e segunda coleta em março de 2013.

O efluente foi coletado em recipientes plásticos com capacidade de 5 L, previamente limpos e completamente preenchidos pela amostra, encaminhado ao laboratório e armazenado a 4°C até que fossem feitas as análises de caracterização ou ensaios segundo a norma ABNT NBR 9898:1987 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1987).

5.2 Caracterização física e química do efluente

O efluente bruto, logo após a coleta, passou por uma caracterização física e química prévia. Seguem-se os parâmetros inclusos nessa etapa de caracterização e uma breve descrição das metodologias que foram utilizadas.

5.2.1 Carbono orgânico dissolvido (COD)

Para a determinação de carbono orgânico dissolvido (COD), foi necessária a filtração da amostra em membrana de acetato de celulose 0,45 µm (Millipore). A amostra foi conservada e analisada conforme o método 5310C do APHA (1999) pelo analisador de carbono HiPerTOC da marca Thermo Scientific. As análises foram feitas em triplicata.

5.2.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Para a determinação da DQO, fez-se uso do $K_2Cr_2O_7$ como agente oxidante. A digestão da amostra foi realizada a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h em bloco digestor e a leitura do ensaio por espectrofotometria pela absorção do íon Cr^{3+} na região de 400 nm, conforme o método 5220D do APHA (1999). Utilizou-se um espectrofotômetro Cary 50 da Varian.

5.2.3 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

Para quantificar a demanda bioquímica de oxigênio, foi determinada a concentração inicial de oxigênio dissolvido (OD) por titulometria na amostra diluída antes e após incubação, sendo que esta se deu por cinco dias em temperatura de $20\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$, conforme método 5210B do APHA (1999).

5.2.4 Cor aparente e cor verdadeira

Para obter-se a cor verdadeira da amostra foi necessário que se fizesse uma filtração prévia em filtro de acetato celulose $0,45\text{ }\mu\text{m}$, etapa não realizada na determinação da cor aparente. A amostra teve o pH corrigido para 9 e sua cor determinada por espectrofotometria com leitura em 440 nm (APHA, 1999). O resultado foi expresso por unidades de absorbância.

5.2.5 Turbidez

A turbidez da amostra foi analisada imediatamente a sua chegada ao laboratório. Realizou-se a análise em um turbidímetro da marca Hanna, modelo HI98703, o qual foi calibrado com diferentes diluições da solução padrão estoque de formazina 4000 NTU.

As amostras foram agitadas e procedeu-se a análise baseada no Método 2130B do Standard Methods (APHA, 1999).

5.2.6 Sólidos Totais

A análise de sólidos totais foi realizada em triplicata, baseando-se no Método 2540B do Standard Methods (APHA, 1999).

5.2.7 Alcalinidade

Determinou-se a alcalinidade da amostra pelo método titulométrico com ponto de equivalência observado visualmente. Neste procedimento, a amostra precisou ser diluída para melhor observação do ponto de viragem. Por volumetria, foi calculado o equivalente em mg de CaCO₃/L (APHA, 1999).

5.2.8 Área espectral

Foi realizada a leitura da absorbância da amostra filtrada em um espectrofotômetro UV-VIS entre 200 e 800 nm (APHA, 1999). Essa análise teve a finalidade de monitorar a diminuição da área espectral além de identificar a degradação de compostos orgânicos aromáticos que absorvem na região UV próximo a 254 nm.

5.2.8 Compostos Fenólicos Totais

Os fenóis totais foram determinados pelo procedimento padrão de Folin-Ciocalteus (APHA, 1999). Realizaram-se as leituras em espectrofotômetro no comprimento de onda de 700 nm e obteve-se a concentração através de uma curva analítica de ácido gálico sendo o resultado expresso em equivalente mg/L de ácido gálico.

5.2.9 Compostos Lignínicos

A análise de compostos lignínicos baseou-se no método espectrofotométrico de absorção em 280 nm proposto por Çeçen (1999).

5.3 Teste de Toxicidade Aguda

Foram realizados ensaios de toxicidade aguda com efluente Kraft antes e após tratamento UV/H₂O₂, a fim de avaliar variações na toxicidade da amostra. O ensaio empregado está apresentado a seguir:

5.3.1 Teste Ecotoxicológico agudo com *Daphnia magna*: Inibição da Capacidade Natatória

Os ensaios de ecotoxicidade aguda foram realizados com o organismo *Daphnia magna*, com tempo de vida de 2 a 26 horas, sendo expostas ao efluente por um período de 24 a 48 horas segundo a ABNT NBR 12713:2009 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2009). A leitura do resultado aconteceu após esse tempo de exposição, verificando-se os organismos mortos ou sem mobilidade de forma a determinar o fator de toxicidade para *Daphnia magna* (FTD). O desenvolvimento das culturas foi acompanhado por uma ficha de controle, e os organismos-testes padronizados utilizando-se KCl (KNIE; LOPES, 2004).

5.4 Planejamento Fatorial

Foram realizados ensaios prévios, para otimização dos parâmetros a serem utilizados no reator como pH e dosagem de oxidante, no caso, o peróxido de hidrogênio. Esses parâmetros foram escolhidos, pois estudos anteriores, demonstraram ser os que mais influenciam na eficiência dos processos oxidativos avançados (SILVA, 2007; ANDREOZZI *et al.*, 1999). Com vista à simplificar o número de ensaios a serem realizados no planejamento, optou-se pelo planejamento fatorial 2², o que adéqua o número de ensaios a serem realizados ao tempo e recursos disponíveis para o desenvolvimento deste trabalho.

Os níveis superiores e inferiores para cada um dos parâmetros foram escolhidos com base em testes já realizados por Silva (2007). Neste trabalho, a autora correlaciona o pH e a concentração de H₂O₂, separadamente, com o valor de DQO após a oxidação avançada.

Realizou-se também um ensaio em triplicada com pontos centrais, intermediários aos níveis inferior e superior estipulados para pH e concentração de

oxidante, a fim de reduzir as replicatas nos demais ensaios e para que se possa estimar erros aleatórios (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Assim sendo, obteve-se a seguinte matriz de planejamento:

Tabela 3: Matriz de planejamento 2² para os ensaios em reator UV.

Ensaio	pH	H ₂ O ₂ (mg/L)	COD (%)	Área espectral (%)	Cor aparente (%)
1	4 (-)	50 (-)	x ₁	y ₁	z ₁
2	4 (-)	70 (+)	x ₂	y ₂	z ₂
3	8 (+)	50 (-)	x ₃	y ₃	z ₃
4	8 (+)	70 (+)	x ₄	y ₄	z ₄
5	6 (0)	60 (0)	x ₅	y ₅	z ₅
6	6 (0)	60 (0)	x ₆	y ₆	z ₆
7	6 (0)	60 (0)	x ₇	y ₇	z ₇

Para avaliar a eficiência de cada uma das condições testadas optou-se por análises que dessem informações sobre a degradação de matéria orgânica e de compostos lignínicos, como carbono orgânico dissolvido, área espectral e cor aparente. Os dados foram dispostos em função da porcentagem de remoção.

Uma vez escolhida a condição na qual se obteve melhor eficiência, os ensaios de degradação foram realizados com tal condição fixada. Ao final de cada ensaio, fizeram-se análises mais detalhadas a fim de atestar a eficiência no tratamento do efluente Kraft.

5.5 Peróxido Residual

Para a determinação do residual de H₂O₂, utilizou-se o método espectrofotométrico com metavanadato de amônio (NOGUEIRA *et al.*, 2005). Neste procedimento o peróxido de hidrogênio reagiu com o metavanadato de amônio, resultando na formação do cátion peroxovanádio o qual absorve fortemente em 446 nm (Nogueira *et al.*, 2005).

Para construção da curva de calibração bem como para dosagem de oxidante durante o tratamento, foram preparados padrões a partir de solução 35% (m/m) de H_2O_2 , fabricado pela Peróxidos do Brasil LTDA.

5.6 Tratamento do Efluente Kraft por Processo UV/ H_2O_2

Os experimentos foram realizados em reator de vidro borossilicato, com 500 mL de capacidade, equipado com refrigeração a água e agitação magnética. Para fornecimento da radiação UV, foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 125 W e alta pressão, desprovida do bulbo protetor, o qual foi substituído por um bulbo de quartzo (Fig. 2).

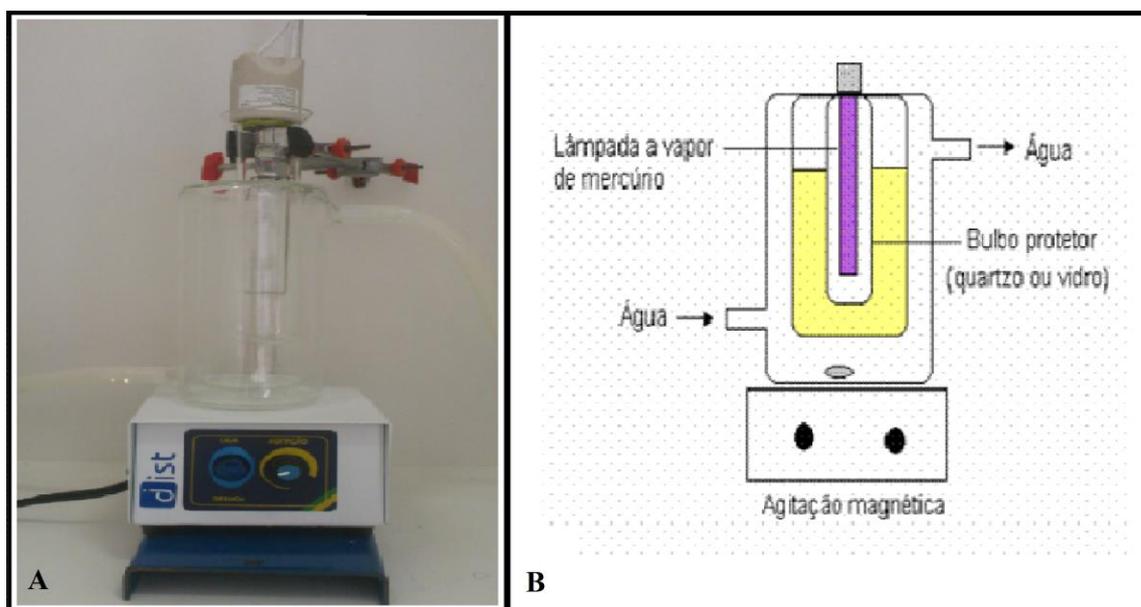
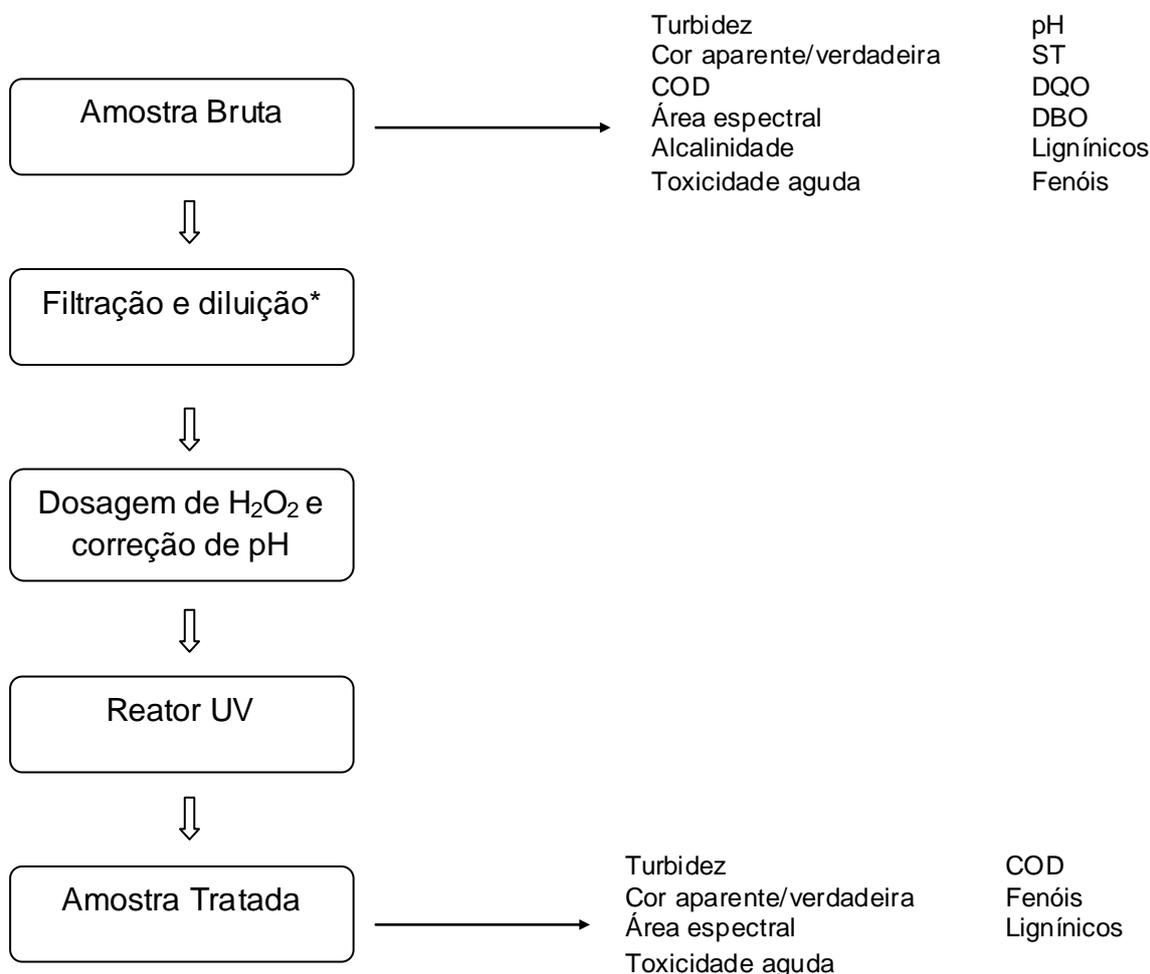


Figura 2: Foto (A) e esquema (B) no reator fotoquímico com radiação artificial

Após a caracterização, a amostra bruta foi filtrada em papel filtro quantitativo faixa preta (Quanty) e teve seu pH ajustado com solução de NaOH ou H_2SO_4 1 mol/L, se necessário. A mesma foi transferida para o reator e recebeu a dosagem do oxidante, permanecendo neste durante 40 minutos, até que houvesse o consumo de cerca de 90% do oxidante, tempo determinado pelo estudo de decaimento de H_2O_2 (item 6.4). O efluente tratado passou por análises de COD, turbidez, pH, área espectral, cor aparente e verdadeira, fenóis, lignínicos e testes de toxicidade aguda com *Daphnia magna*. As metodologias que foram aqui utilizadas eram as mesmas empregadas na etapa de caracterização da amostra (item 5.2).

Essa dinâmica de análises, esquematizada no fluxograma a seguir (Figura 3), foi aplicada a todas as amostras tratadas, para os diferentes parâmetros de tratamento testados.



*para o bioensaio de toxicidade aguda pós-tratamento a amostra foi tratada sem diluição

Figura 3: Fluxograma do processo de tratamento e análises a serem feitas.

A amostra utilizada no teste de ecotoxicidade passou por uma dinâmica de tratamento um pouco diferente daquela utilizada no estudo cinético, a amostra não sofreu diluição, tendo-se então que ajustar a concentração de oxidante e o tempo de tratamento. A quantidade de peróxido de hidrogênio a ser dosada foi determinada pela razão $DQO:[H_2O_2] = 1:1$, sendo que a concentração obtida foi dividida em cinco adições. Para determinar o quanto de oxidante estava presente na amostra utilizou-se fitas colorimétricas Merkoquant® da Merck. O tempo necessário para que a concentração de H_2O_2 atingisse 90% da inicial foi de 15 horas.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterização do Efluente

As características dos efluentes de indústrias de papel e celulose são muito variáveis, pois a composição do mesmo depende do processamento empregado, características da madeira, tecnologia aplicada, recirculação interna do efluente e quantidade de água utilizada (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004; SRIDHAR *et al.*, 2011). Essa variabilidade no efluente pode ocorrer até mesmo dentro de uma única indústria e que utiliza sempre o mesmo processo. Isso foi observado neste trabalho, pois houve diferenças consideráveis nos resultados de turbidez, DBO₅, cor aparente, fenóis totais e toxicidade aguda nas duas coletas realizadas com um intervalo de quatro meses entre elas. Os resultados da caracterização das duas amostras brutas estão apresentados na Tabela 4.

Na Tabela 4 nota-se que o valor da turbidez na coleta 2 foi praticamente a metade daquele obtido na coleta 1, isso pode ser justificado pela redução na quantidade de sólidos totais presentes na amostra 2, a qual foi 41% menor em comparação com a amostra da primeira coleta. Mesmo com essa redução, as duas amostras apresentaram altos valores de turbidez, havendo então a necessidade de filtrar o efluente, pois uma alta turbidez dificulta a passagem de luz na amostra que, por consequência, também dificulta a formação de radicais hidroxilas diminuindo a eficiência do processo.

Tabela 4: Caracterização da amostra bruta.

Parâmetro	Coleta 1	Coleta 2
Turbidez (NTU)	129,0	73,4
Ph	10,46	9,70
Sólidos totais (g/L)	1,618±0,012	0,954±0,005
DBO ₅ (mg/L O ₂)*	414,00±39,40	971,07 ± 93,19
Cor verdadeira (440 nm)	0,4144±0,0000	0,4560±0,0003
Cor aparente (440 nm)	0,7261±0,0002	0,6070±0,0004
Fenóis Totais (mg/L ácido gálico)	83,59±0,09	75,83 ± 2,34
Toxicidade aguda para <i>Daphnia magna</i>	FT _D = 2	FT _D = 1,43
COD (mg/L)	315,85±4,99	308,3±6,63
DQO (mg/L O ₂)	1047,69±21,27	1073,01 ± 0,76

Nota: * parâmetro analisado com amostra diluída 300 vezes para ambas as coletas.

Outro resultado importante é em relação à biodegradabilidade do efluente. Observa-se que em ambas as coletas o resultado para o COD foi muito próximo, mas em contrapartida houve uma grande variação nos valores de DBO₅ de uma amostra para a outra, os quais foram de 414,00±39,40 e 971,07±93,19 para as coletas 1 e 2, respectivamente. Pode-se afirmar então que a amostra 1 apresentava uma quantidade maior de compostos de baixa biodegradabilidade em comparação com a amostra 2, os quais podem ser os responsáveis pela maior toxicidade observada no efluente da primeira coleta.

Pode-se observar a baixa toxicidade do efluente bruto em ambas as coletas, valores os quais se encontram abaixo do sugerido pelo CEMA Resolução nº 70/2009 de FT_D=8. Isso pode ser explicado também pela boa proporção de compostos biodegradáveis nas amostras.

A biodegradabilidade do efluente pode ser avaliada através da razão DQO/DBO, sendo que se o valor obtido for menor que 2,5 o efluente terá fácil biodegradação, as coletas 1 e 2 apresentaram os seguintes valores para a razão, respectivamente 2,53 e 1,10 (JARDIM; CANELA, 2004).

As altas coloração e turbidez das amostras ainda brutas resultaram em altas absorvâncias. Tal fato prejudicava não somente o tratamento UV/H₂O₂ por impedir a

passagem de luz, como também o monitoramento de alguns parâmetros por espectrofotometria. Optou-se então por sucessivas diluições do efluente, até que fossem obtidas absorvâncias menores que 2,0. Essa série de diluição foi repetida para a segunda coleta. Em ambas obtiveram-se diluições ideais da ordem de 15 vezes como mostra a Figura 4.

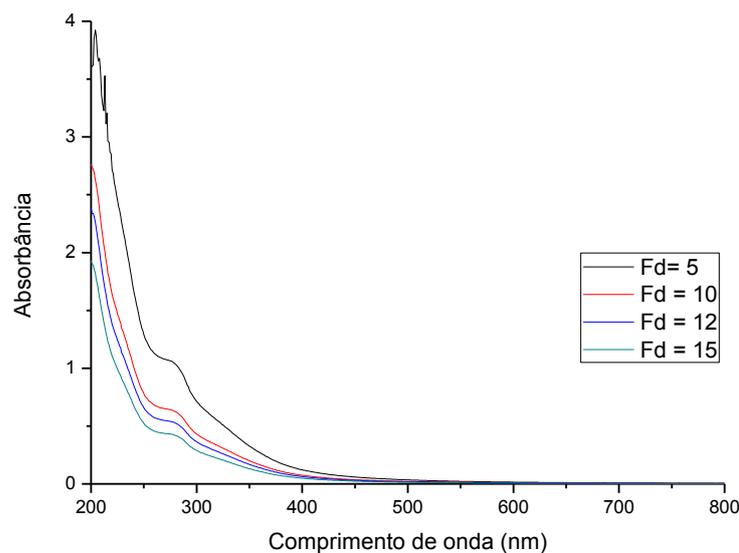


Figura 4: Espectros de absorção entre 200nm e 800 nm da amostra bruta da coleta 1 nos diferentes fatores de diluição.

Nota: Fd = Fator de diluição

A Tabela 5 traz os resultados obtidos para a caracterização das amostras diluídas 15 vezes, sendo que esses foram os valores utilizados para a determinação da porcentagem de remoção do item 6.3.

Tabela 5: Caracterização da amostra diluída 15 vezes.

Parâmetro	Coleta 1	Coleta 2
Turbidez (NTU)	3,04	3,28
pH	8,98	8,05
Cor verdadeira (440 nm)	0,029±0,0002	0,036±0,0001
Cor aparente (440 nm)	0,053±0,0001	0,038±0,0003
Fenóis Totais (mg/L ácido gálico)	24,42±0,83	18,61±0,51
COD (mg/L)	21,057±0,3327	19,922±0,4220
Área espectral (u.a.)	106,41	108,87
Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)	F=2,54 / T=40,09±0,860	F=0 / T= 46,39 ± 1,075
Lignínicos (280nm)	0,4944±0,0148	0,4811±0,0120

A dosagem de oxidante a ser utilizada do planejamento fatorial foi baseada na diluição escolhida, pois era desejado uma proporção DQO:[H₂O₂] = 1:1. Desta forma, o valor da DQO dividida pelo fator de diluição correspondia à concentração de oxidante a ser dosada.

6.2 Planejamento Fatorial

A amostra foi primeiramente filtrada a fim de simular o tratamento primário empregado na empresa para redução dos sólidos suspensos. Essa etapa é necessária para que tais sólidos, muito comumente encontrados ao final do processo de polpação, não se depositem sobre o bulbo de quartzo da lâmpada UV, diminuindo a eficiência da oxidação, sobreaquecendo a lâmpada ou necessitando a mesma ser retirada várias vezes para limpeza. Além disso, a turbidez do efluente, causada por sólidos suspensos, pode impedir a passagem da radiação, prejudicando a ação da mesma.

Os ensaios do planejamento fatorial 2² foram realizados apenas para a primeira coleta, a partir dos quais se encontrou a melhor condição de tratamento com base na redução de cor aparente, COD e área espectral. Esses parâmetros de avaliação foram escolhidos pois dão uma resposta quanto à quebra de duplas ligações conjugadas seja pela ação dos radicais hidroxila ou pela radiação em 254

nm quando analisada a cor aparente; quanto à mineralização dos compostos de carbono da amostra quando analisado o carbono orgânico dissolvido; e quanto à formação de subprodutos que absorvam na região visível ou à degradação de compostos aromáticos que absorvem na região do ultravioleta para determinação de área espectral. Por considerar que as amostras das demais coletas seriam oriundas da mesma fonte, e que, portanto, não haveria mudanças bruscas das suas características, optou-se por estender o resultado encontrado no planejamento fatorial da primeira amostra para a seguinte.

A Tabela 6 mostra a redução alcançada, em relação à amostra bruta diluída 15 vezes, em cada uma das condições testadas no planejamento fatorial.

Tabela 6: Resultados relativos médios obtidos no planejamento fatorial 2².

Condições		Redução pós-tratamento (%)		
H ₂ O ₂ (mg/L)	pH	Cor aparente	COD	Área espectral
70	4	41,33	77,45	71,04
50	4	23,12	62,85	56,76
70	8	22,49	45,58	45,88
50	8	21,43	28,44	45,44
60	6	29,32 ± 9,49	48,7 ± 2,17	52,14 ± 2,12
0	4	38,28	14,45	40,83
0	8	5,26	2,36	17,97

A fim de facilitar a visualização dos resultados obtidos, fez-se a representação geométrica dos resultados de cor aparente, COD e área espectral, como sugerido por Neto (2010) (Figura 5).

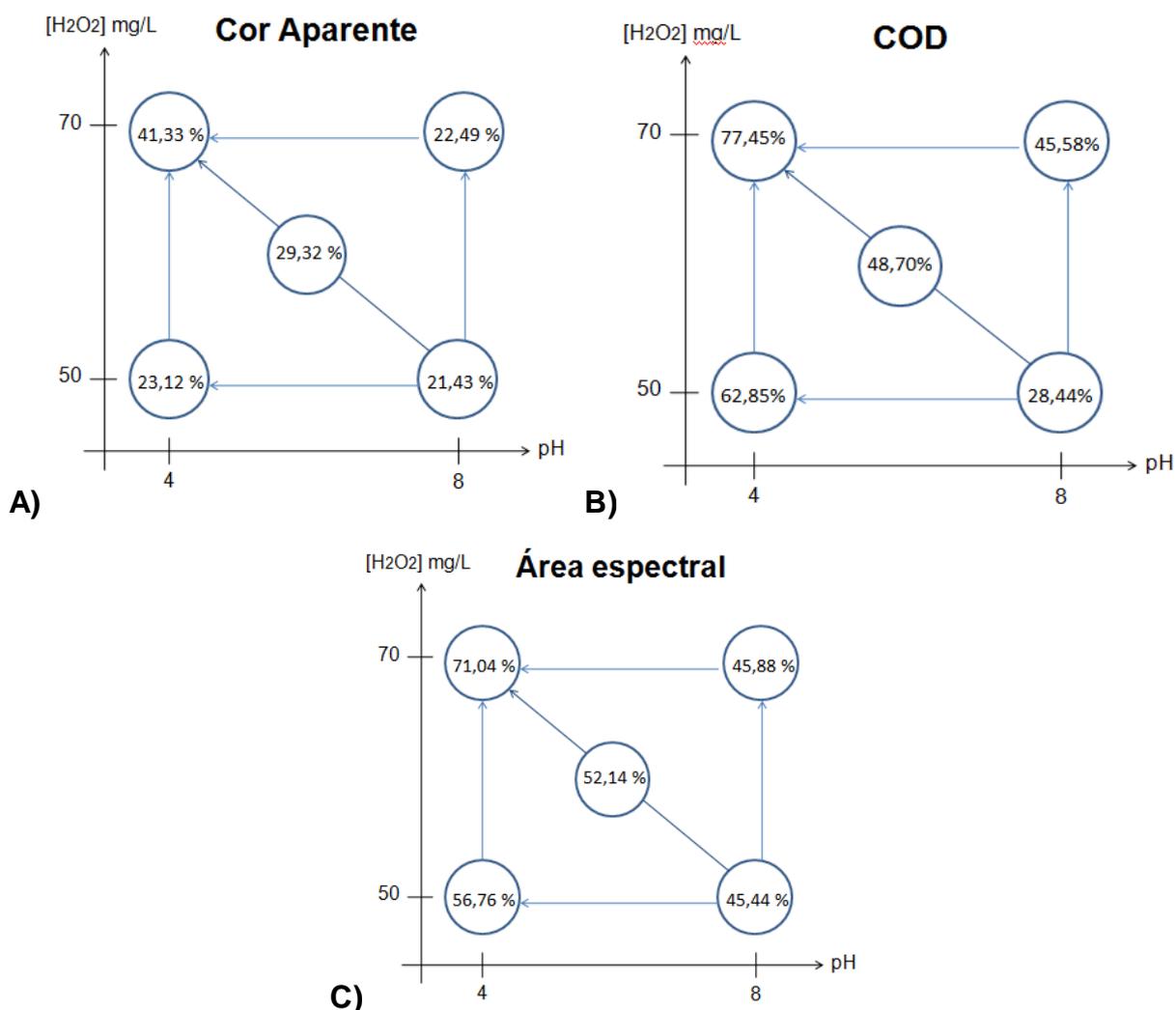


Figura 5: Representação geométrica do planejamento fatorial 2^2 para o parâmetro A) cor aparente; B) carbono orgânico dissolvido e C) área espectral.

A representação geométrica auxilia na escolha da melhor condição. Nos parâmetros avaliados (cor aparente, COD e área espectral) ficou evidente o aumento de eficiência obtido quando se somam o maior nível de dosagem de oxidante com um pH ácido. Portanto, essa condição de tratamento, pH 4 e 70 mg/L de H₂O₂, foi a escolhida como a melhor dentre as testadas no planejamento.

Realizou-se também o cálculo dos efeitos principal e de interação para os parâmetros estudados, os quais são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Cálculo dos efeitos principal e de interação para os ensaios do planejamento fatorial 2².

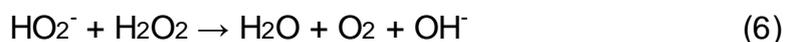
Parâmetro	Efeito Principal (%)	Corresponde	Efeito de Interação (%)
Cor aparente	-10,26	pH 4 para 8	-8,58
	9,64	aumento da [H ₂ O ₂]	
COD	-32,99	pH 4 para 8	1,27
	15,87	aumento da [H ₂ O ₂]	
Área espectral	-18,46	pH 4 para 8	-6,92
	7,36	aumento da [H ₂ O ₂]	

Da análise dos efeitos pode-se inferir que um aumento na dosagem de oxidante contribui positivamente para a redução de COD, cor aparente e área espectral. No entanto, o aumento do pH teve efeito negativo sobre a redução dos parâmetros analisados. Observa-se também que em todos os parâmetros, a variação no pH foi muito mais influente nos resultados obtidos do que a variação da quantidade de H₂O₂ empregada. Isso pode ser confirmado pelos resultados dos ensaios de fotólise (Tabela 6). A fotólise realizada em pH 4 foi significativamente melhor do que a realizada em pH 8. É possível observar também que a presença de um oxidante contribui positivamente para os resultados de redução do carbono orgânico dissolvido quando comparado aos valores alcançado na fotólise. Isso porque apenas a aplicação da radiação ultravioleta não é suficiente para quebrar as ligações sigma, atuando preferencialmente nas ligações duplas. Já os radicais hidroxilas, os quais possuem maior poder oxidante, tem a capacidade de realizar quebras que levam à maior mineralização da amostra.

Os melhores resultados obtidos em pH ácido podem ser explicados devido ao potencial de redução do radical hidroxila diminuir com o aumento do pH, por exemplo em pH 3,0 o seu potencial de redução é igual a 2,80 V, enquanto que em pH 7,0 esse valor cai para 1,90 V (BUXTON *et al.*, 1988). Xiang *et al.* (2011) observaram que em meio básico há uma depressão na produção de radical hidroxila, sendo que em meio ácido o que ocorre é o contrário.

Outro fator é o equilíbrio entre carbonato, bicarbonato e ácido carbônico na amostra, pois os íons carbonato e bicarbonato são sequestradores do radical hidroxila, os quais estando em pH entre 4 e 6 tem sua concentração reduzida devido ao deslocamento do equilíbrio formando ácido carbônico (NOGUEIRA, 2007).

Mesmo o H₂O₂ possuindo maior absorvidade em 254 nm quando em pH básico e na forma de íon peroxidrila (HO₂⁻), preferencialmente, formando radicais •OH mais eficientemente, a instabilidade do peróxido de hidrogênio em pH 8 e sua rápida reação com os radicais hidroxila já formados mostrou-se decisiva na menor eficiência do processo UV/H₂O₂ quando realizado em pH básico (GOLDSTEIN *et al.*, 2007). A equação a seguir demonstra a decomposição do peróxido de hidrogênio em meio básico:



A eficiência do processo também é dependente da estrutura química do substrato, isso porque há diferença nas constantes de velocidade das reações dos radicais hidroxilas com compostos orgânicos insaturados e saturados. No caso da reação se dar com os compostos insaturados a constante de velocidade é maior, já no caso dos saturados a constante é menor (LEGRINI, 1993; DOMÉNICH; JARDIM; LITTER, 2001). Como a amostra em estudo é complexa e pode conter diferentes compostos em diferentes concentrações de uma coleta para outra, essa questão passa a ser relevante na eficiência do processo.

6.3 Estudos de degradação na melhor condição

Os estudos de degradação foram realizados em triplicata no efluente diluído 15 vezes, em pH 4 e uma concentração de peróxido de hidrogênio de 70 mg/L, sendo o tempo do ensaio de 40 minutos. Os resultados obtidos na caracterização da amostra tratada estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Valores absolutos e remoção dos parâmetros analisados para a condição de 70 mg/L de H₂O₂ e pH 4.

Parâmetro	Coleta 1		Coleta 2	
	Absoluto	Remoção (%)	Absoluto	Remoção (%)
Cor aparente (Abs em 440 nm)	0,0348±0,016	34,96	0,025±0,0003	34,21
Cor verdadeira (Abs em 440 nm)	0,0237±0,0019	19,39	0,0110±0,0035	69,44
Fenóis totais (mg/L Ác. Gálico)	5,06±0,22	79,32	4,90±0,34	73,67
Lignínicos (Abs. em 280 nm)	0,2940±0,0065	40,53	0,1497±0,0009	68,89
COD (mg/L)	17,096±2,289	18,81	9,831±0,128	50,66
Turbidez (NTU)	4,31±0,60	-41,78*	3,26±0,01	0,91
Área espectral (u.a.)	53,801±1,725	49,44	32,733±1,484	69,94
Toxicidade aguda (FT)	não apresentou	-	2,5-5	-

Nota: * valor negativo refere-se a um aumento da turbidez.

A partir desses resultados nota-se que o tratamento não apresentou repetibilidade, com exceção para as reduções de cor aparente e de compostos fenólicos. Esse fato pode ter ocorrido por diferentes motivos, no item 5.1 foi visto que as amostras brutas tiveram diferenças na sua composição, sendo que a amostra da primeira coleta apresentou características de um efluente de mais difícil degradação. Outro fator são as espécies formadas a partir do peróxido de hidrogênio, as quais segundo Machado *et al.* (1994) podem ser radicais livres (HO•, HO₂•), espécies carregadas (HO⁻, HO₂⁻) e oxigênio singlete (¹O₂ ¹Δ_g). Essas espécies reagem com o substrato por diferentes mecanismos como por abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e adição radicalar às insaturações carbono-carbono (SILVA, 2007). Desta forma, apesar do tratamento ocorrer em mesmo pH e com mesma dosagem de oxidante, é impossível prever como os radicais hidroxila formados irão interagir com a matéria orgânica no meio. Tais interações são decisivas para a redução de cor, pela quebra das ligações duplas conjugadas, e pela

mineralização da matéria orgânica. Além disso, a não seletividade do radical hidroxila também afeta a eficiência do processo (MACHADO; RUGGIERO; NEUMANN, 1994).

O tratamento se mostrou eficiente em relação à remoção de compostos fenólicos, a qual foi de 79,32% e 73,67% para as coletas 1 e 2, respectivamente. Sendo que em relação à primeira amostra esse fato pode ter contribuído para a redução na toxicidade desse efluente.

A Figura 6 mostra a redução da área espectral para a amostra da coleta 1 no decorrer de 40 minutos de tratamento, na melhor condição ($\text{pH}=4$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 70$ mg/L). Nela pode-se observar a redução da absorbância na região de 280 nm, onde absorvem os compostos lignínicos, durante o tratamento. Não se observa a formação de subprodutos de absorvam fortemente da região estudada.

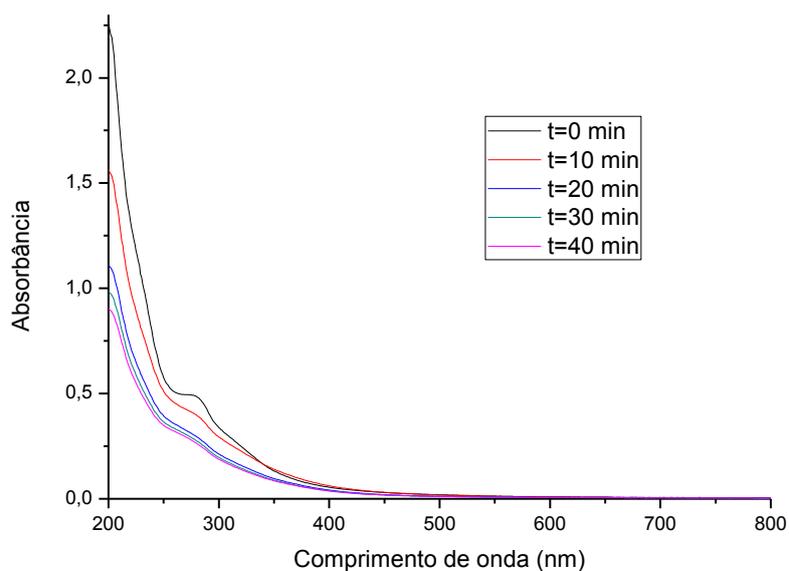


Figura 6: Espectros de varredura (200 a 800 nm) da amostra 1 durante tratamento na melhor condição ($\text{pH} 4$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]=70\text{mg/L}$)

Merece destaque os resultados obtidos no ensaio de toxicidade aguda com o organismo *Daphnia magna*. O tratamento da primeira amostra mostrou-se eficiente para a remoção da toxicidade aguda, no entanto, o mesmo não se repetiu para a coleta subsequente, ao contrário, houve o aumento da toxicidade aguda na amostra tratada (Figura 7). Mesmo havendo a mineralização de quase 50% do carbono orgânico dissolvido, alta remoção de compostos fenólicos e de compostos lignínicos, a formação de subprodutos na fração não mineralizada da amostra 2 pode ter sido

responsável pela mortandade dos organismos. Casos semelhantes a este, o aumento na toxicidade após tratamento, foram relatados em ensaios de toxicidades utilizando outros organismos e outros processos avançados de oxidação (FREIRE, 2002; FERNANDÉZ-ALBA *et al.*, 2002; AZEVEDO; NETO; DEZOTTI, 2006).

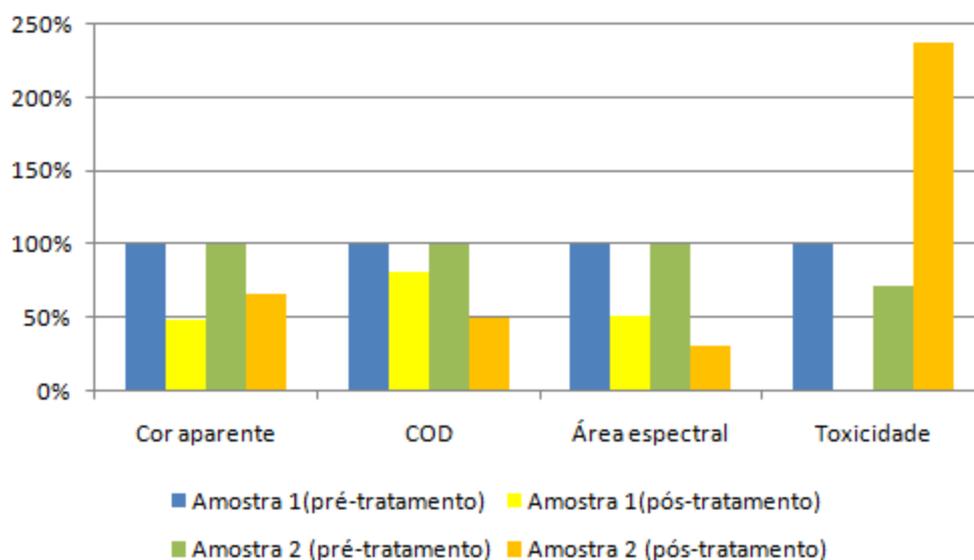


Figura 7: Redução de cor aparente, COD, área espectral e toxicidade para as amostras 1 e 2, tratadas por UV/H₂O₂ na melhor condição (pH= 4, [H₂O₂]= 70 mg/L).

A estrutura da lignina é bastante complexa e variável, no entanto existem alguns “compostos-base” que são comumente encontrados nela como p-hidróxi-fenil (derivada do álcool p-cumarílico), guaiacil (derivada do álcool coniferílico) ou siringil (derivada do álcool sinapílico) (CARVALHO *et al.*, 2009). Estes se ligam entre si resultando na estrutura proposta a seguir (Figura 8).

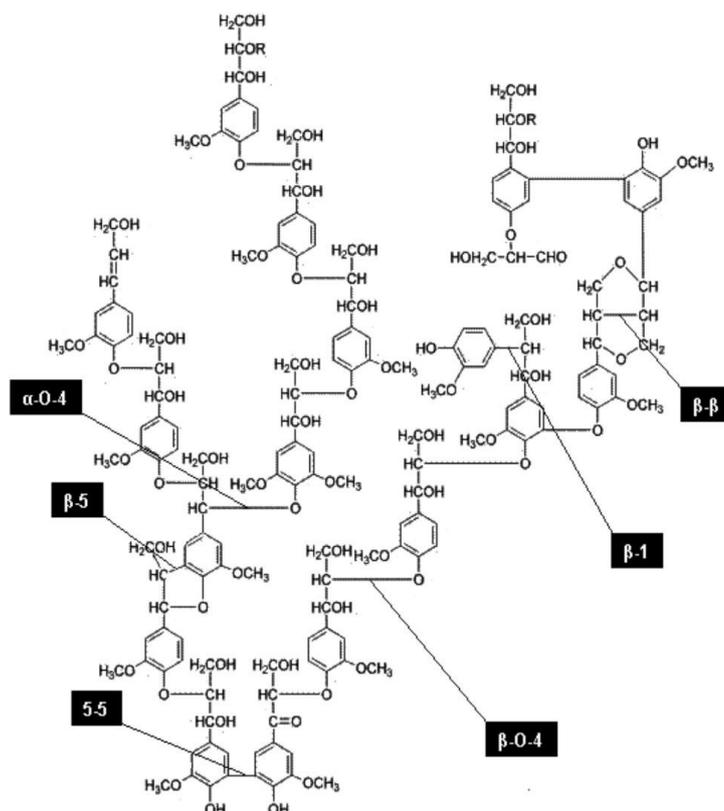


Figura 8: Principais tipos de ligações entre as unidades básicas que constituem a lignina
 Fonte: CARVALHO *et al.*, 2009.

Quando o radical hidroxila adiciona-se eletrofilicamente aos anéis aromáticos, pode levar à formação de quinonas e catecol. Se o processo oxidativo der seqüência, haverá a clivagem do anel e a formação de ácidos carboxílicos, dentre os quais os mais comumente encontrados são: ácido maleico, glioxílico, succínico e fumárico. Kenn e Baillod (1985) e Azevedo *et al.* (2006) detectaram esses compostos por cromatografia gasosa acoplado a espectrômetro de massa como subprodutos de degradação de fenol em processos de ozonização e oxidação úmida. Porém, tais subprodutos podem ser posteriormente mineralizados (PIMENTEL, 2008). Como nos experimentos realizados não se obteve 100% de mineralização dos compostos presentes na amostra, é possível que algum dos compostos acima citados esteja presente na amostra tratada e sejam os causadores da toxicidade aguda conferida à amostra 2 pós-tratamento.

A toxicidade aguda de fenol é vastamente estudada na literatura, sendo altamente toxicidade para organismos de diferentes níveis tróficos, apresentando como $CL_{50}=0,10$ mmol/L de fenol para *Daphnia magna*, $Cl_{50}=3,02$ mmol/L para *Allium cepa* e $Cl_{50}= 0,86$ mmol/L para *Letivium sativum* (ARAMBASIC; BJELIC; SUBAKOV, 1995) e $CL_{50}=2,80$ mmol/L para *R. japonica* (WANG *et al.*, 2001).

Segundo VETEC (2005), a hidroquinona possui uma $CE_{50} = 0,29$ mg/L (48h) para *Daphnia magna*, o que demonstra a alta toxicidade desse composto mesmo em baixas concentrações.

Desta forma, uma hipótese levantada que pode explicar o aumento de toxicidade após tratamento UV/H₂O₂ na segunda amostra é que esta possuía maior biodegradabilidade. Essa característica pode indicar que a amostra 2 possui fragmentos de menor peso molecular e menos impedido estéricamente, derivados da quebra de compostos lignínicos, o que tornaria a amostra mais biodegradável. Esses compostos, sob a ação dos radicais hidroxila, seriam mais facilmente atacados e formariam os subprodutos conhecidamente tóxicos, já citados anteriormente, aumentando a toxicidade da amostra após o tratamento. Como a amostra da primeira coleta possui menor biodegradabilidade, devido à presença de compostos lignínicos mais complexos, estes não chegavam a estágios de oxidação mais avançados, formando catecóis, hidroquinonas e ácidos carboxílicos, que confeririam toxicidade à amostra tratada. Essa hipótese levantada vai de encontro com os menores valores na remoção de COD alcançados no tratamento da primeira amostra, devido à maior dificuldade de mineralização desses compostos mais complexos presente nessa amostra em comparação com a amostra 2.

Em relação à primeira coleta, um fato que chamou atenção foi o aumento da turbidez pós-tratamento. Uma hipótese a ser levantada é a formação de subprodutos menos solúveis já que não houve a mineralização completa da amostra.

A Figura 10 mostra a redução na coloração da amostra após um tratamento de 40 minutos na melhor condição ($[H_2O_2]=70$ mg/L, pH= 4).

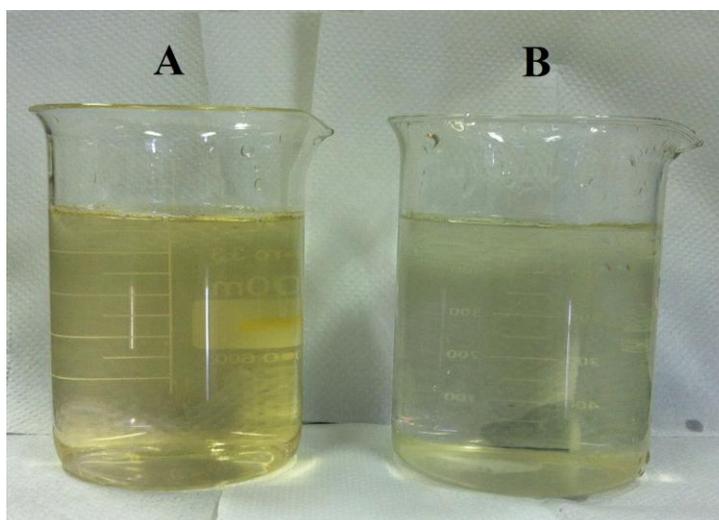


Figura 9: Coloração da amostra diluída antes (a) e após (b) o tratamento na melhor condição ($[H_2O_2]=70$ mg/L e pH 4 por 40 minutos).

6.4 Estudo cinético da melhor condição

O estudo cinético foi realizado apenas para a primeira coleta, cuja amostra foi tratada na melhor condição. As concentrações do peróxido de hidrogênio foram plotadas (Figura 9) em forma de gráfico para a obtenção constante de degradação do peróxido de hidrogênio, bem como o tempo de meia-vida deste, sendo este o tempo necessário para que a sua concentração se reduza a metade da concentração inicial (ATKINS; PAULA, 2011).

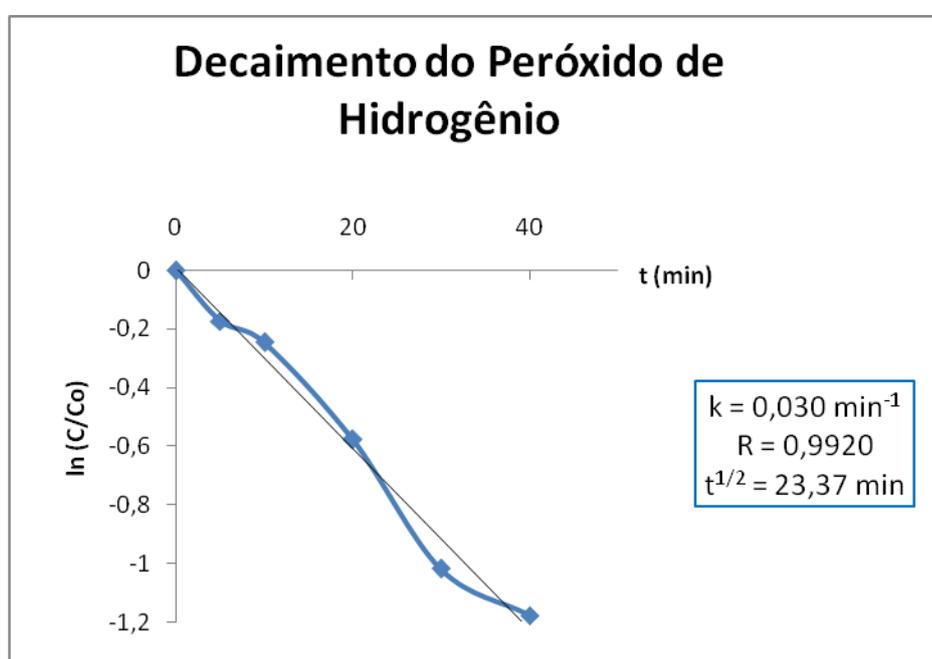


Figura 10: Decaimento da concentração de peróxido de hidrogênio durante tratamento UV/H₂O₂, tempo de meia-vida e constante de velocidade da reação (pH = 4, [H₂O₂] = 70 mg/L).

O coeficiente de correlação obtido da regressão linear corrobora o que já é discutido na literatura, caracterizando o decaimento de peróxido pela incidência da radiação UV como uma pseudo primeira-ordem assim como a maioria das reações envolvidas em processos de oxidação avançada (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os processos avançados de oxidação consistem em reações complexas pois envolvem radicais. No entanto pode-se considerar que a velocidade dessas reações depende apenas da concentração do agente oxidante e do composto a ser degradado, como propõe Freire (2002) e é representado na equação a seguir.



onde:

P = composto a ser degradado;

R = representa o agente oxidante, neste caso os radicais hidroxila;

P_{oxid} = produto final, ou seja, o composto já oxidado.

Como nos ensaios realizados a concentração de $\bullet\text{OH}$ manteve-se constante pois estava em excesso em relação à P, pode-se afirmar que a constante de velocidade (k) dependeram somente do composto a ser degradado, tornando-se uma reação característica de pseudo primeira-ordem (ATKINS; PAULA, 2011).

O mesmo procedimentos foi repetido no estudo cinético da degradação de compostos fenólicos (Figura 10) e na redução da área espectral (Figura 11).

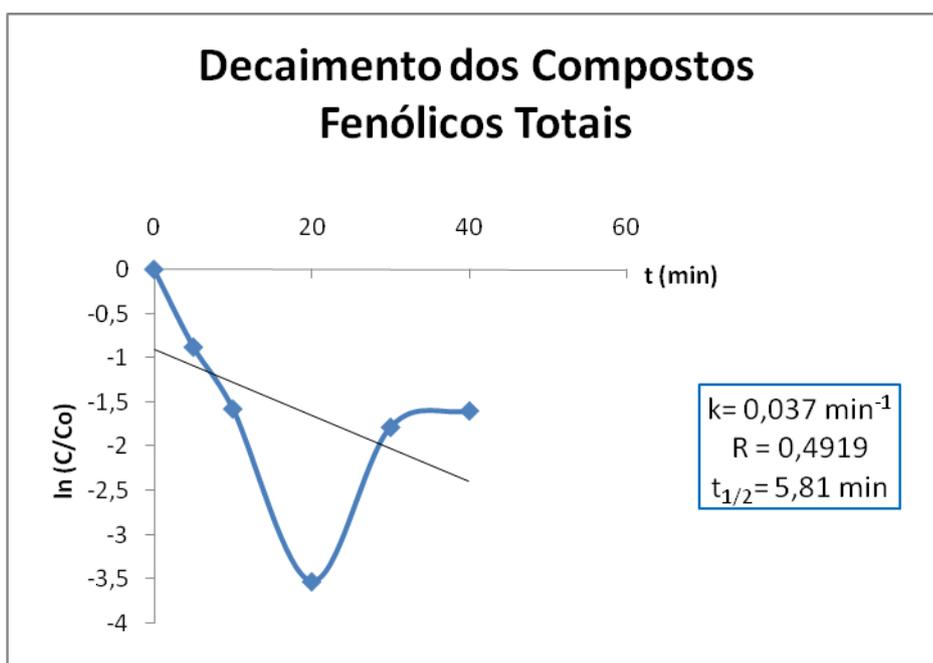


Figura 11: Decaimento da concentração de compostos fenólicos totais durante tratamento UV/H₂O₂ na melhor condição, tempo de meia-vida e constante de velocidade da reação.

Para a degradação de compostos fenólicos, no entanto, não é possível afirmar que se comporte como uma reação de primeira-ordem, pois se observou um aumento na concentração de fenólicos entre 20 e 30 minutos. Isso pode ser explicado pela formação de fenóis ocorrendo simultaneamente à degradação dos mesmos. Esse fato deve-se à estrutura da molécula de lignina, que por conter compostos aromáticos, estes sofrem a adição eletrofílica dos radicais hidroxila, originando novos fenóis. Na continuidade do processo oxidativo, estes fenóis

formados sofrerão a clivagem do anel e posteriormente serão mineralizados (TIBURTIUS, 2009).

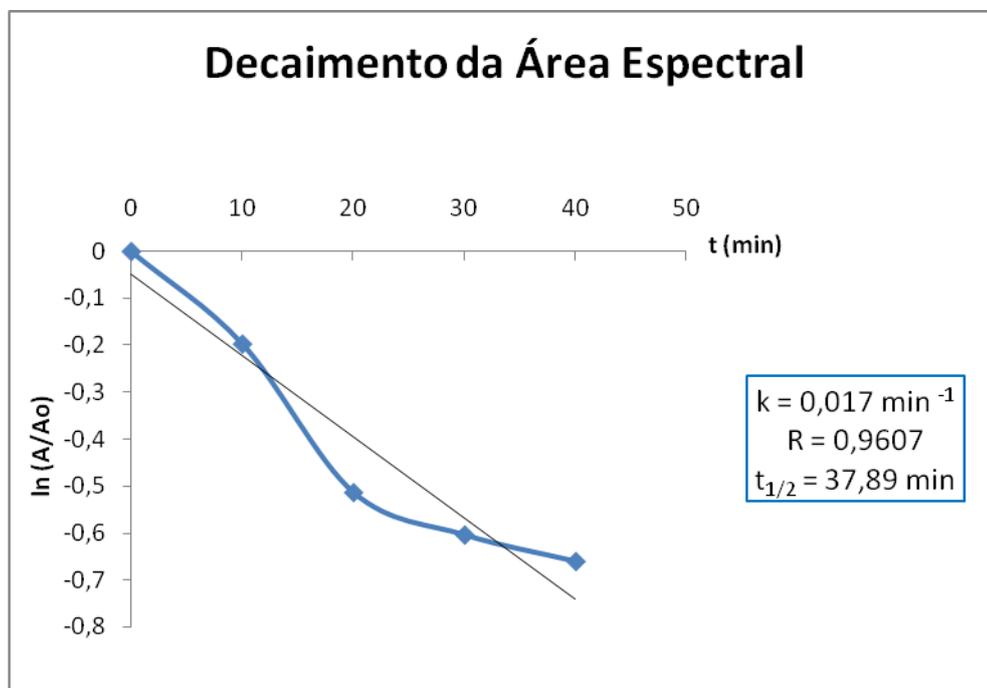


Figura 12: Decaimento da área espectral durante tratamento UV/H₂O₂ na melhor condição, tempo de meia-vida e constante de velocidade da reação.

Já para o decaimento da área espectral, por se tratar de um processo oxidativo avançado, segue a característica de uma reação de *pseudo*-primeira ordem. Estudos mostram que a cinética da degradação fotocatalítica de vários compostos orgânicos é de primeira ordem, porém em altas concentrações podem-se observar cinéticas de ordem zero (ALBERICI, 1994, *apud* JARDIM; CANELA, 2004).

6.5 Ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia magna*

Para os ensaios agudos de toxicidade, optou-se pela sua realização apenas nas amostras bruta e tratada na melhor condição. Isso porque o tratamento da amostra para o ensaio de toxicidade foi realizado sem a diluição da mesma, diferente do tratamento das amostras do planejamento fatorial. Desta forma, cada batelada (500 mL) de tratamento UV/H₂O₂ levou cerca de 15 horas para ser finalizada, o que inviabilizava os bioensaios com amostras em todas as condições estudadas.

Vale ressaltar que no tratamento da amostra sem diluição, a quantidade de peróxidos de hidrogênio adicionado foi 15 vezes maior que no tratamento com a amostra diluída, para garantir a mesma proporção DQO: [H₂O₂]. Essa alta dosagem de oxidante foi fracionada em 5 adições, sendo que só era feita a readição após redução de 90% da dosagem anterior de H₂O₂. Devido à alta coloração da amostra não diluída, a análise de peróxido de hidrogênio residual pelo método de metavanadato foi inviabilizada. Como alternativa, utilizou-se fitas colorimétricas Merkoquant® da Merck, cuja reação enzimática com peróxido de hidrogênio resultava em uma colocação azul na fita, cuja intensidade era comparada à padrões de concentração do oxidante, entre 0,5 a 25 mg/L.

A fim de descartar a influência do residual de peróxido na toxicidade da amostra tratada, este era abatido com solução de catalase bovina a 1% (m/V).

Os resultados dos ensaios preliminares (24 h) serviam de bases para as diluições a serem testadas nos ensaios definitivos (48 h). O fator de toxicidade (FT) corresponde ao fator de diluição da amostra que causa a mortandade de apenas 10% dos organismos (KNIE; LOPES, 2004), sendo este determinado, ao invés da CE₅₀, pois se trata de uma amostra complexa, na qual os compostos tóxicos não são determinados qualitativamente nem quantitativamente.

A Figura 12 mostra os recipientes-testes com cada concentração de efluente em triplicata.



Figura 13: Ensaio definitivo de toxicidade aguda com *Daphnia magna*.

Na primeira coleta avaliou-se também a influência do pH no resultado dos ensaios, realizando-se um ensaio com o pH ajustado para 7 e outro com o pH natural da amostra. O número de organismos imobilizados em cada diluição do efluente (50%, 60%, 70%, 80%, 90% e 100%) está apresentado na Tabela 9 do apêndice A, bem como os fatores de toxicidade (FT) obtidos.

Analisando a Tabela 9 nota-se que a amostra não revelou-se tóxica para os meios ácido, neutro e básico, de forma a se concluir que não é o pH que confere toxicidade à amostra. Observa-se também que o tratamento UV/H₂O₂ foi eficiente na remoção da toxicidade aguda do efluente.

Para a coleta 2 (Apêndice A – tabela 10) realizou-se testes de toxicidade com a amostra bruta filtrada e não filtrada, isso porque a *Daphnia magna* é um organismo filtrador e a quantidade de sólidos suspensos poderia influenciar no resultado. Na Tabela 9 é mostrada a quantidade de organismos imobilizados no ensaio para cada diluição (10%, 20%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% e 100%), juntamente com os fatores de toxicidade obtidos.

Ao se comparar os resultados para as amostras brutas filtrada e não filtrada, observa-se que a presença de sólidos suspensos não conferiu toxicidade a amostra. Isso se deve ao fato dos mesmos consistirem em fibras de tamanho tal que decantavam ao decorrer do teste e permaneciam no fundo do recipiente enquanto que os organismos permaneciam espalhados por todo o volume do recipiente.

Como já dito anteriormente no item 5.3 o aumento na toxicidade da amostra 2 após tratamento pode ser explicado pela interação não seletiva do radical hidroxila com o substrato podendo causar a formação de subprodutos de maior toxicidade.

Vale a ressalva de que para ambas as coletas, apesar de terem usados lotes diferentes de organismos, os mesmos possuíam valores próximos de CE₅₀ para KCl, vide Apêndice B.

6 CONCLUSÃO

A partir deste trabalho notou-se a importância do ajuste das condições de tratamento para se ter uma mineralização completa dos compostos orgânicos presentes na amostra, evitando a formação de subprodutos que podem apresentar toxicidade.

Outro ponto de destaque observado foi a dificuldade em reproduzir o tratamento, pois mesmo trabalhando com amostras de características parecidas e tendo as condições do tratamento fixadas e otimizadas, não há como controlar as espécies que serão formadas a partir do peróxido de hidrogênio e de que forma as mesmas irão reagir com os compostos presentes no efluente. Esses fatos contribuem com a não repetibilidade observada no tratamento.

A forma com que o tratamento foi realizado apresenta dificuldades para ser transposto para larga escala, devido à questão dos custos desse processo, os quais não foram levantados nesse trabalho, mas englobam custos com energia, para alimentação da lâmpada de radiação UV, e com o oxidante.

O processo UV/H₂O₂ empregado apresentou bons resultados para parâmetros como compostos fenólicos totais, lignínicos e área espectral. Também teve como ponto positivo o tempo necessário para o tratamento, que foi de 13 horas para o efluente bruto, um tempo curto comparando-se à tratamentos biológicos que chegam a levar dias.

Em relação a toxicidade pôde-se concluir que a mesma pode aumentar ou diminuir após o tratamento UV/H₂O₂, sendo que o aumento da mesma deve-se provavelmente à formação de subprodutos que apresentam toxicidade para *Daphnia magna*. Os resultados obtidos confirmam a necessidade e importância dos bioensaios para o acompanhamento de tratamentos, pois nem sempre uma amostra que possua características físico-químicas aceitáveis pela legislação vigente e livre de toxicidade.

REFERÊNCIAS

- ALI, M.; SREEKRISHNAN, T. R.. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. **Advances in Environmental Research**, v. 5, p. 175-1196, mai. 2001.
- ANDREOZZI, R. *et al.* Advanced oxidation processes for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, out. 1999.
- APHA, 1999. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed.
- ARAMBASIC, M. B; BJELIC, S.; SUBAKOV, G. Acute toxicity of heavy metals, phenol and sodium on *Allium cepa*, *Lepidium sativum* and *Daphnia magna*: comparative investigations and the practical applications. **Water Research**, vol. 29, n. 2, p. 497-503, 1995.
- 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. **Sciencia Plena**, v. 5, p. 1-9, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. BRACELPA. **Dados do setor**. 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. NBR 12713: **Ecotoxicologia aquática – toxicidade aguda - método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera)**. Rio de Janeiro, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. NBR 9898: **Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos**. Rio de Janeiro, 1987.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **Físico-química**. 8 ed., v. 2., p. 224-225. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**, v.55, p.35-43, abr. 2004.
- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. da M. **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. São Paulo: Rima, 2004.
- AZEVEDO, E. B.; NETO, F. R. de A.; DEZOTTI, M. Lumped kinetics and acute toxicity of intermediates in the ozonation of phenol in saline media. **Journal of Hazardous Materials**, p. 182-191, 2006.
- BARROS, M. J.; NOZAKI, J. Redução de poluentes de efluentes da indústria de papel e celulose pela floculação/coagulação e degradação fotoquímica. **Química Nova**, São Paulo, v.25, n.5, p. 736-740. Set/out. 2002.

BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^-$) in Aqueous Solution. **Journal of Physical Chemistry**, 1988.

CARVALHO, W. *et al.* Uma visão sobre a estrutura, composição e biodegradação da madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2191-2195, 2009.

ÇEÇEN, F. Investigation of substrate degradation and nonbiodegradable portion in several pulp bleaching wastes. **Water Science and Technology**, v. 40 (11-12), p. 305-312, 1999.

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

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

FERNANDÉZ-ALBA, A. R. *et al.* Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. **Water Research**, v. 36, p. 4255-4262, 2002.

FLORES, D. M. M.; FRIZZO, S. M. B.; FOELKEL, C. E. B. Tratamentos alternativos de efluente de uma indústria de celulose branqueada e papel. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 8, n. 1, p. 93-107, 1998.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, São Paulo, v.23, p. 504-511, 2000.

FREIRE, R. S. **Efluente de indústria papelreira: processos alternativos de remediação e emprego de novas metodologias eletroanalíticas para determinação de compostos fenólicos**. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

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

GOLDSTEIN, S.; ACHENGRAU, D.; DIAMANT, Y.; RABANI, J. Photolysis of aqueous H_2O_2 : Quantum Yield and applications of polychromatic UV actinometry in photoreactors. **Environmental Science & Technology**. v. 41, n. 21, p. 7486-7490, 2007.

GONÇALVES, S. M.; HENRIQUES, J. A. P.; FOELKEL, C. Avaliação ecotoxicológica e mutagênica de efluentes gerados no branqueamento da celulose. IN: Congresso Anual de Celulose e Papel, 36, 1999. São Paulo, SP. **Anais**. São Paulo, SP. ABTCP, 1999. Disponível em: <<http://www.celsofoelkel.com.br/artigos/ABTCP/abtcp.%20para%20site%201999b.pdf>> Acesso em 11 mai. 2012.

HARRIS. D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Manage**, v. 13, p. 361-377, 1993.

JARDIM, W. F.; CANELA, M. C. **Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos**. v. 1, 2004. Disponível em <[http://lqa,iqm.unicanp.br/cadernos/caderno 1 .pdf](http://lqa,iqm.unicanp.br/cadernos/caderno%201.pdf). Acesso em 26 ago. 2013.

KNIE, J. L. W.; LOPES, E. W. B. **Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações**. Florianópolis: FATMA/GTZ, 2004.

KEEN, R.; BAILLOD, R. Toxicity to *Daphnia* of the end products of wet oxidation of phenol and substituted phenols. **Water Research**, v. 19, n. 6, p.767-772, 1985.

LANDMAN, M. L. *et al.* Combined effects of pulp and paper effluent, dehydroabietic acid, and hypoxia on swimming performance, metabolism, and hematology of rainbow trout. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 65, p.314-322, 2006.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUM, A. M.. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671-698, 1993.

LLAMAS, P.; DOMINGUÉZ, T.; VARGAS, J. M.; LLAMAS, J.; FRANCO, J. M.; LLAMAS A. A novel viscosity reducer for Kraft process Black liquors with a high dry solids content. **Chemical Engineering and Processing**. Huelva, v. 46, p.193-197, mar. 2007.

MACHADO, A. E. H.; RUGGIERO, R.; NEUMANN, M. G. Fotodegradação de ligninas acelerada por peróxido de hidrogênio: evidências de participação do $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) nas reações em meio alcalino. **Química Nova**. v. 17, n.2, p. 111-118, 1994.

MARTINS, D. von R. **Avaliação ecotoxicológica de efluente de celulose branqueada de Eucalipto ao longo do tratamento biológico**. 2008. 71 f. Dissertação (mestrado) – UFV, Viçosa, 2008.

MATEOS-ESPEJEL, E.; SAVULESCU, L.; PARIS, J. Base case process development for energy efficiency improvement, application to a Kraft pulping mill part I: Definition and characterization. **Chemical Engineering Research and Design**, Montréal, v. 89, p. 742-752, 2011.

NETO, B. B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E.. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M.C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P. *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**. v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

PARANÁ, Resolução nº70, de 11 de agosto de 2009. **Diário Oficial do Estado do Paraná**. Poder Legislativo, Curitiba, 1 de outubro de 2009.

PARANÁ, Resolução nº81, de 29 de setembro de 2010. **Diário Oficial do Estado do Paraná**. Poder Legislativo, Curitiba, 10 de outubro de 2010.

PEDROZA, A. M.; MOSQUEDA, R.; ALONSO-VANTE, N.; RODRÍGUES-VÁRQUEZ, R.. Sequential treatment via *Traetes versicolor* and UV/TiO₂/Ru_xSe_y to reduce contaminants in waste water resulting from the bleaching process during paper production. **Chemosphere**, México, v. 67, p. 793-801, mar. 2007.

PIMENTEL, M. A. da S. **Remoção de fenol e cresóis pelo processo eletro-fenton e aplicação em efluente da indústria aeronáutica**. 2008. 102 f. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

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

SILVA, T. C. F. da. **Processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes de indústrias de celulose Kraft branqueada**. 2007. 92 f. Dissertação (mestrado) – UFV, Viçosa, 2007.

SONNEN, D. M.; REINER, R. S.; ATALLA, R. H.; WEINSTOCK, I. A. Degradation of pulp-mill effluent by oxygen and Na₅[PV₂Mo₁₀O₁₀], a multipurpose delignification and wet air oxidation catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 36, n. 10, p. 4134-4142, 1997.

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

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. v. 5, 2004. Disponível em <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>> Acesso em 13 mai. 2012.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamento experimentais, um tutorial. **Química Nova**. São Paulo, v.29, n.2, p. 338-350, mar/abr. 2006.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A.. Degradação de benzeno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-fenton. **Química Nova**. São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2058-2063, 2009.

VANZETTO, S. C. **Estudo de viabilidade de tratamento de efluente de indústria de celulose Kraft por reator biológico com leito móvel (MBBR)**.2012.54f. Dissertação (mestrado) – UTFPR, Curitiba, 2012.

VETEC. Ficha de informações de produtos químicos: hidroquinona. v. 1 ,2005. Disponível em <<http://www.cpact.embrapa.br/fispq/pdf/Hidroquinona/pdf>> Acesso em 28 ago. 2013.

XIANG, Q.; JIAGOU, Y.; WONG, P. Q. Quantitative characterization of hydroxyl radicals produced by various photocatalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, 357, 2011.

WANG, R.; CHEN, C.; GRATZL, J. S. Dechlorination and decolorization of cloro-organics in pulp bleach plant E-1 effluents by advanced oxidation processes. **Bioresource Technology**, Raleigh, n. 24, p. 267-274, 2004.

WANG, X.; DONG, Y.; WANG, L.; HAN, S. Acute toxicity os substituted phenols to *Rana japonica* tadpoles and mechanism-based quantitative structure-activity relationship (QSAR) study. **Chemosphere**, v. 44, p. 447-455, 2001.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática: princípios e conceitos**. 2 ed. São Paulo: Rima, 2008.

APÊNDICE A – Resultados dos ensaios de toxicidade aguda para *Daphnia magna*

Tabela 9: Resultados do ensaio de toxicidade aguda para *Daphnia magna* referentes à primeira coleta.

Amostra	Lote	pH	Imobilidade (20 organismos) - média de 3 replicatas							FT
			Controle	50%	60%	70%	80%	90%	100%	
Bruta filtrada	3	10,46	0±0,00	0,75±0,96	2,25±0,50	3,00±0,82	3,35±0,96	4,75±0,50	6,5±0,58	2
Bruta filtrada	7	7,00	0±0,00	0,75±0,96	5,25±0,96	9,75±0,59	10,60±1,00	10,75±1,50	11,75±1,25	2
Tratada	9	4,50	0±0,00	-	-	-	-	-	0±0	-

Tabela 10: Resultados do ensaio de toxicidade aguda para *Daphnia magna* referentes à segunda coleta.

Amostra	Lote	pH	Imobilidade (20 organismos) - média de 3 replicatas										FT
			Controle	10%	20%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%	
Bruta filtrada	15	9,71	0±0,00	-	-	-	0,75±0,50	1,5±1,00	1,75±1,50	2,25±0,96	2,00±1,83	2,5±0,58	1,43
Bruta não filtrada	20	9,71	0±0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	0,67±0,58	-
Tratada	15	4,50	0±0,00	0±0,00	0±0,00	3,00±1,00	-	20,00±0,00	-	20,00±0,00	-	20±0,00	2,5 - 5

APÊNDICE B – Carta-controle da sensibilidade para *Daphnia magna*

Tabela 11: Carta-controle da sensibilidade para KCl dos lotes de *Daphnia magna*.

Carta-controle			
Lote	Média de CE ₅₀ (mg/L)	σ	CV%
Gi 3	703,15	3,85	0,55
Gi 5*	704,01	-	-
Gi 9	709,2	4,63	0,65
Gi 15	700,8	5,34	0,76
Gi 20	736,4	15,260	2,07

Nota: *lote cujo teste de sensibilidade foi realizado uma única vez.