

Remoção de DQO de Efluente de Indústria de Celulose e Papel empregando Reagente Fenton

A. L. P. Araujo; E.. S. Cossich; C. R. G. Tavares

¹Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, Bloco D-90. Cep: 87020-230. (00) 55 3261-4772, Maringá-PR, Brasil.

alp.araujo11@gmail.com

(Recebido em 26 de maio de 2009; aceito em 30 de julho de 2009)

O objetivo deste trabalho foi analisar por meio de um planejamento experimental fatorial os efeitos das variáveis operacionais que afetam a remoção da DQO de um efluente de indústria de celulose e papel em um processo químico (reagente Fenton). Para o planejamento fatorial foram analisadas as variáveis de entrada: razão [DQO]:[H₂O₂], razão [H₂O₂]:[Fe²⁺], pH e tempo de reação. Os resultados mostraram que como condições otimizadas do processo Fenton foram encontradas: razão [DQO]:[H₂O₂]=1:7,5; razão [H₂O₂]:[Fe²⁺]=4,0:1; pH=5,0 e tempo=1,0 hora, para uma remoção máxima de DQO de 94,7%.

Palavras-chave: Efluente, planejamento experimental; reagente Fenton.

The objective of this study was to analyze by a factorial experiment the effects of operational variables which affect the COD removal from an effluent of a pulp and paper industry in an chemical process (reagent Fenton's). For the factorial design were analyzed the input variables: ratio [COD]:[H₂O₂], ratio [H₂O₂]:[Fe²⁺], pH and reaction time. The results showed that the optimized conditions by the Fenton process had been found: ratio [COD]:[H₂O₂]=1:7,5; ratio [H₂O₂]:[Fe²⁺]=4,0:1; pH=5,0 and time=1,0 hour for a maximum COD removal of 94,7%.

Keywords: Effluent, factorial experiment; Fenton's reagent.

1. INTRODUÇÃO

As características dos efluentes gerados na indústria de celulose e papel dependem do tipo de processo, tipo de madeira, tecnologia aplicada, práticas de gerenciamento, recirculação de efluentes e quantidade de água utilizada no processo [1]. O volume de água utilizado tem relação direta com a geração/emissão de efluentes, entretanto o potencial poluidor é dependente da operação da fábrica e do grau de fechamento de circuitos [2].

Os sistemas de tratamento de efluentes mais utilizados na indústria de celulose e papel são os tratamentos biológicos, principalmente lagoas aeradas e lodos ativados, que são muito eficientes na remoção da matéria orgânica biodegradável, mas que apresentam limitações para a remoção da matéria orgânica recalcitrante. Nos últimos anos vem crescendo o interesse pelo desenvolvimento de novas tecnologias capazes de remover matéria orgânica recalcitrante, dentre as quais é possível destacar os processos oxidativos avançados (POAs) [3, 4, 5, 6].

Neste contexto, o processo oxidativo avançado (POA) empregando reagente Fenton, apresenta-se como uma alternativa de tratamento que pode ser associada aos processos de tratamento biológico, já que este tipo de tratamento é o mais empregado, no sentido de aumentar a biodegradabilidade do efluente bruto, minimizando o tamanho das lagoas, ou aumentando a vazão do efluente tratado, pois apresentam elevadas eficiências na remoção de poluentes orgânicos, com custo relativamente baixo e facilidade operacional.

O reagente de Fenton consiste na combinação de um sal de ferro com peróxido de hidrogênio em meio ácido produzindo o radical hidroxil (\bullet OH) de acordo com a Equação 1 [7, 8, 9]. O peróxido de hidrogênio é um oxidante eficiente, seguro e de custo acessível, utilizado há décadas em aplicações ambientais em todo o mundo [10].



Os radicais livres ($\bullet\text{OH}$) formados atacam o composto orgânico levando à sua oxidação completa produzindo CO_2 e H_2O , ou quando resulta em uma oxidação parcial geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade dos poluentes, e neste caso, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de tratamento biológico.

Segundo Guedes et al., (2003) [11], a eficiência do processo de oxidação pelo reagente Fenton depende da razão H_2O_2 :carbono orgânico, do teor de matéria orgânica, pH, temperatura e concentração de ferro, sendo que diferentes condições de operação podem ser empregadas de modo a alcançar alta eficiência na degradação dos poluentes orgânicos, dependendo do tipo de efluente a ser tratado.

Desta forma, este trabalho teve como objetivo a análise por meio de um planejamento experimental fatorial, dos efeitos das variáveis operacionais, as quais afetam a remoção de DQO de um efluente da indústria de celulose e papel em um processo com reagente Fenton.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Efluente - O efluente utilizado neste trabalho foi coletado numa indústria de celulose e papel e é a soma de todas as correntes de resíduos da fábrica, coletado na indústria após o sistema de tratamento primário.

Caracterização do efluente - Para caracterização físico-química do efluente foram feitas análises de demanda química de oxigênio (DQO) e medidas de pH. As análises de DQO foram desenvolvidas de acordo com o procedimento do Standard Methods (1998) [12]. A medida do pH foi realizada por meio de pHmetro Digimed DMPH-2, segundo a metodologia descrita no manual do aparelho.

Otimização do Processo de Oxidação pelo Reagente Fenton - Experimentos para observar a influência dos fatores razão $[\text{DQO}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ m/m, razão $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ m/m, pH e tempo no processo de oxidação com reagente Fenton foram realizados aleatoriamente, com três réplicas para cada experimento, conforme um planejamento experimental fatorial completo 2^4 , acrescido de 4 experimentos nos níveis centrais das variáveis de entrada. A Tabela 1 apresenta os fatores e os seus respectivos níveis utilizados nos experimentos. A percentagem de remoção de DQO foi a variável resposta observada.

O planejamento foi centrado na condição ótima para o processo de oxidação pelo reagente Fenton indicada na literatura: razão $[\text{DQO}]:[\text{H}_2\text{O}_2]=1:5,5$ m/m de acordo com Lin e Kiang (2003) [13]; razão $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]=5:1$ m/m, de acordo com Gogate e Pandit (2004) [14]; $\text{pH}=3,5$, de acordo com Neyens e Baeyens (2003) [10] e tempo de reação igual a 2,5 horas, de acordo com Dantas (2004) [15].

Tabela 1 – Fatores e Níveis para o Planejamento Experimental

Níveis	Fatores			
	$[\text{DQO}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$	$[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$	pH	Tempo (horas)
-1	1:2	2:1	2	1
0	1:5,5	5:1	3,5	2,5
+1	1:9	8:1	5	4

A Tabela 2 apresenta os fatores independentes – X_i (X_1, X_2, X_3, X_4), os níveis (-1 e +1) e o planejamento experimental em termos das variáveis codificadas e não codificadas para o processo oxidativo.

Tabela 2 – Matriz dos Experimentos Realizados

Expto N _o .	Variável não codificada				Variável codificada			
	[DQO]:[H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]:[Fe ²⁺]	pH	Tempo (h)	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
1	1:2	2:1	2	1	-1	-1	-1	-1
2	1:9	2:1	2	1	+1	-1	-1	-1
3	1:2	8:1	2	1	-1	+1	-1	-1
4	1:9	8:1	2	1	+1	+1	-1	-1
5	1:2	2:1	5	1	-1	-1	+1	-1
6	1:9	2:1	5	1	+1	-1	+1	-1
7	1:2	8:1	5	1	-1	+1	+1	-1
8	1:9	8:1	5	1	+1	+1	+1	-1
9	1:2	2:1	2	4	-1	-1	-1	+1
10	1:9	2:1	2	4	+1	-1	-1	+1
11	1:2	8:1	2	4	-1	+1	-1	+1
12	1:9	8:1	2	4	+1	+1	-1	+1
13	1:2	2:1	5	4	-1	-1	+1	+1
14	1:9	2:1	5	4	+1	-1	+1	+1
15	1:2	8:1	5	4	-1	+1	+1	+1
16	1:9	8:1	5	4	+1	+1	+1	+1
17	1:5,5	5:1	3,5	2,5	0	0	0	0
18	1:5,5	5:1	3,5	2,5	0	0	0	0
19	1:5,5	5:1	3,5	2,5	0	0	0	0
20	1:5,5	5:1	3,5	2,5	0	0	0	0

Oxidação com Reagente Fenton - Os experimentos de oxidação do efluente pelo reagente Fenton foram realizados em aparelho “jar-test”, em bquer de vidro de 250 mL com volume útil de 150 mL, à temperatura ambiente (25±2°C), sob agitação constante (100 rpm).

Primeiramente, o pH do efluente bruto foi ajustado para o valor desejado, conforme as condições determinadas pela combinação dos níveis das variáveis consideradas no planejamento, apresentadas na Tabela 1, utilizando-se solução de H₂SO₄; após o ajuste do pH, a DQO foi determinada e as quantidades de reagentes (peróxido de hidrogênio e solução de sulfato ferroso) foram calculadas a partir do valor da DQO inicial (Tabela 1). Um volume de solução de sulfato ferroso (de acordo com a relação [H₂O₂]:[Fe²⁺] na Tabela 1) foi adicionado ao bquer contendo o efluente a ser oxidado para se obter a concentração desejada de íons ferro. A oxidação pelo reagente Fenton foi então iniciada com a adição do H₂O₂. O pH do meio reacional foi ajustado utilizando soluções de H₂SO₄ ou NaOH ao longo de todo experimento. Após o tempo de reação, o pH foi elevado para 8,0 para ocorrer a coagulação/floculação [16]. Aguardou-se a decantação do precipitado por aproximadamente 15 horas e o sobrenadante foi analisado em relação à DQO.

Os reagentes utilizados no processo Fenton foram o peróxido de hidrogênio (H₂O₂ ~33% m/m) e solução de sulfato ferroso (FeSO₄.7H₂O). Para o ajuste de pH das amostras foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio (30%) e ácido sulfúrico (30%).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do efluente bruto - A caracterização físico-química do efluente bruto está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Caracterização do efluente bruto

Parâmetros	Valor
pH	7,0±0,6
DQO total (mg O ₂ /L)	950±30
DQO solúvel (mg O ₂ /L)	777±40

Os valores de pH estão condizentes com os citados na literatura para efluente da indústria de celulose e papel [17, 18, 19, 20, 21].

Os resultados de DQO estão de acordo com os encontrados na literatura. Nos estudos realizados por Perez et al. (2002) [22], que encontraram valores de 1385 mg O₂/L. Rodrigues (2000) [17] determinou a DQO de um efluente da indústria de celulose e papel tendo encontrado valores entre 425 e 1223 mg O₂/L.

Otimização do Processo Químico - Os dados coletados na realização do planejamento experimental estão apresentados na Tabela 4. Estes resultados são uma média dos experimentos realizados em cada condição de operação em três réplicas.

Tabela 4 - Oxidação do efluente pelo reagente Fenton

Expto No.	Final da etapa de oxidação	Final da etapa de precipitação		
	% remoção de DQO	H ₂ O ₂ residual (mg/L)	Volume de lodo (mL)	% remoção de DQO
1	92	2,8	74	93
2	85	2,2	112	86
3	90	2,2	38	91
4	94	2,2	44	95
5	80	2,7	52	90
6	92	2,7	136	93
7	80	2,7	26	83
8	91	3,3	60	92
9	87	2,2	60	89
10	94	1,7	134	94
11	87	1,7	36	87
12	87	1,7	76	90
13	89	2,2	48	90
14	95	1,7	104	95
15	87	2,7	24	88
16	90	3,3	53,5	92
17	90	2,2	46	90
18	91	1,7	48	90
19	90	1,7	50	90
20	91	1,7	46	91

Análise da Variância - A influência dos fatores na variável resposta remoção de DQO foi avaliada por meio da análise de variância apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Análise de Variância

Fatores	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F	P-valor
DQO]:[H ₂ O ₂]	1	247,5208	247,5208	51,12	<0,0001
[H ₂ O ₂]:[Fe ²⁺]	1	96,9008	96,9008	20,01	<0,0001
pH	1	3,4133	3,4133	0,70	0,0001
Tempo	1	8,8408	8,8408	1,83	0,1827
[DQO]:[H ₂ O ₂]*pH	1	45,2408	45,2408	9,34	0,0036
[H ₂ O ₂]:[Fe ²⁺]*pH	1	22,6875	22,6875	4,69	0,0352
pH*tempo	1	24,9408	24,9408	5,15	0,1276
Resíduo	50	242,0881	4,8417		
Total corrigido pela média	59	766,0365			
R ² = 0,9986					
% Média de Remoção de DQO = 99,8%					

A análise de variância para os fatores principais e interações indicam que a razão $[DQO]:[H_2O_2]$, a razão $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ e o pH, e os efeitos de interação entre eles ($[DQO]:[H_2O_2]*pH$, $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]*pH$), afetaram de maneira significativa a remoção de DQO, com um nível de significância de 5% ($P\text{-valor} < \alpha = 0,05$), e que o fator principal tempo e o efeito de interação $pH*\text{tempo}$ não foi significativo para o processo estudado.

De acordo com o teste de comparações múltiplas de Tukey, em um nível de significância de 5%, existe diferença entre as médias dos dois níveis dos fatores $[DQO]:[H_2O_2]$, $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ e do pH. Assim, há diferença entre a remoção de DQO utilizando a razão de $[DQO]:[H_2O_2]=1:2$ e $1:9$, a razão de $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]=2:1$ e $8:1$ e do pH de 2 e 5. As porcentagens médias de remoção de DQO para os níveis dos fatores estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Média das porcentagens de remoção de DQO

Níveis	Fatores		
	$[DQO]:[H_2O_2]$	$[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$	pH
-1	89,3	93,0	91,2
1	93,8	90,0	93,1

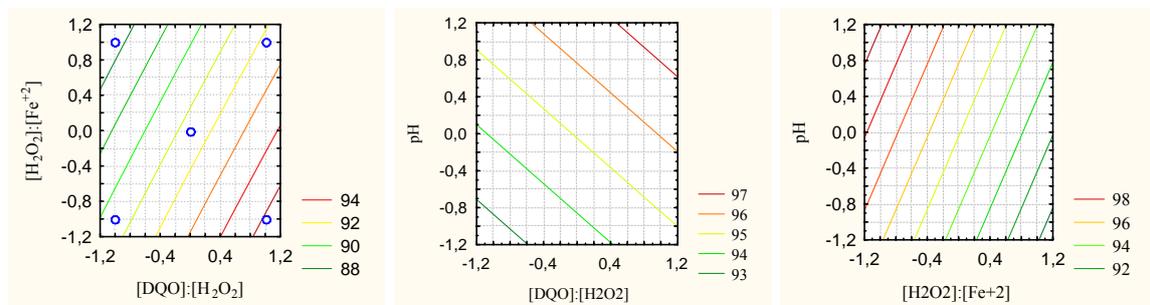
De acordo com o teste de Tukey ($< \alpha = 0,05$).

Considerando os efeitos dos fatores principais e de interações, ajustou-se aos dados experimentais um modelo linear (Equação 2).

$$\hat{y} = 91,365 + 2,278 x_{[DQO]:[H_2O_2]} - 1,4208 x_{[H_2O_2]:[Fe^{2+}]} + 0,2666 x_{pH} - 0,4291 x_{\text{Tempo}} + 0,9708 x_{[DQO]:[H_2O_2]*pH} - 0,6875 x_{[H_2O_2]:[Fe^{2+}]*pH} + 0,7208 x_{pH*\text{Tempo}} \quad (2)$$

Este modelo representa cerca de 99,8% ($R^2=0,9986$) da variabilidade na porcentagem de remoção de DQO, com os fatores no limite da confiabilidade de 95%.

A Figura 1 representa as curvas de nível para as interações $[DQO]:[H_2O_2]$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$; $[DQO]:[H_2O_2]$ e pH e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ e pH.



(a)

(b)

(c)

Figura 1 - Curvas de nível para remoção de DQO em função dos fatores: (a) $[DQO]:[H_2O_2]$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$, (b) $[DQO]:[H_2O_2]$ e pH e (c) $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ e pH.

A partir da Figura 1 pode-se indicar a direção da melhor combinação para uma remoção de DQO mais eficiente (Tabela 7) que está de acordo com os resultados obtidos pelo Teste de Tukey (Tabela 6), com nível de significância de 5%, pela verificação das diferenças entre os níveis dos fatores que são estatisticamente significantes e produzem efeito pronunciado na resposta. Desta forma, pode-se indicar a direção de maior remoção de DQO.

Tabela 7 – Combinação dos níveis dos fatores

Nível	Fatores		
	$[DQO]:[H_2O_2]$	$[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$	pH
1	1	-1	1

Análise de Resíduos

A adequação do modelo de análise de variância para resposta remoção de DQO foi realizada por meio da análise de resíduos. A Figura 2 apresenta o gráfico de probabilidade normal para a variável de saída estudada.

Figura 2 – Gráfico da probabilidade normal para os resíduos

Pode-se observar que os pontos estão localizados, de forma aproximada, ao longo da reta, o que indica que os componentes de erro dos modelos seguem uma distribuição normal.

A partir da direção apontada na Tabela 7, conduziu-se uma série de experimentos tendo como base o método de busca do ponto de máximo proposto por Werkema e Aguiar (1996) [23]. Partindo do ponto central do modelo, foram atribuídos incrementos sequenciais Δx [DQO]:[H₂O₂], Δx [H₂O₂]:[Fe²⁺], Δx pH e Δx tempo aos fatores [DQO]:[H₂O₂], [H₂O₂]:[Fe²⁺], pH e tempo, respectivamente, indicados na Tabela 8, até que fosse encontrada uma região na qual não se observasse nenhum aumento da variável resposta. Os passos foram dados ao longo da direção de máxima inclinação, de modo que fosse possível uma aproximação eficiente do ponto ótimo. Esses passos foram obtidos por meio da promoção, nos fatores do processo, de acréscimos proporcionais aos coeficientes de regressão.

Tabela 8 – Matriz dos experimentos realizados na busca do ponto de máximo

Passos	[DQO]:[H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]:[Fe ²⁺]	pH	Tempo (h)
Origem	1:5,5	5:1	3,5	2,5
Δ	+0,5	-0,25	+0,5	-
Origem + Δ	1:6,0	4,75:1	4,0	3,0
Origem + 2 Δ	1:6,5	4,5:1	4,5	3,0
Origem + 3 Δ	1:7,0	4,25:1	5,0	3,0
Origem + 4 Δ	1:7,5	4,0:1	5,0	3,0
Origem + 5 Δ	1:8,0	3,75:1	5,0	3,0
Origem + 6 Δ	1:8,5	3,5:1	5,0	3,0

Inicialmente, os ensaios foram realizados até o ponto com o sexto incremento, sendo que o valor do pH foi limitado ao valor máximo admitido inicialmente. Os resultados encontrados nestes ensaios estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados obtidos na direção de máxima inclinação ascendente

Passos	[DQO]:[H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]:[Fe ²⁺]	pH	Tempo (h)	% Rem. DQO	Volume de Lodo (ml)
Origem	1:5,5	5:1	3,5	2,5	-	-
Δ	+0,5	-0,25	+0,5	-	-	-
Origem + Δ	1:6,0	4,75:1	4,0	3,0	87	74
Origem + 2 Δ	1:6,5	4,5:1	4,5	3,0	80	68
Origem + 3 Δ	1:7,0	4,25:1	5,0	3,0	95	60
Origem + 4 Δ	1:7,5	4,0:1	5,0	3,0	94	80
Origem + 5 Δ	1:8,0	3,75:1	5,0	3,0	94	88
Origem + 6 Δ	1:8,5	3,5:1	5,0	3,0	93	90

Analisando os resultados encontrados, em função da variável resposta, verifica-se que a melhor remoção de DQO ocorreu nas seguintes condições: razão [DQO]:[H₂O₂]=1:7,0; razão [H₂O₂]:[Fe²⁺]=4,25:1; pH=5,0 e tempo=3,0 horas.

A partir dos resultados apresentados conclui-se que para as condições estudadas e de acordo com o teste de significância para os fatores principais (Tabela 5) o tempo não afeta de maneira significativa (P-valor< α =0,05) a remoção de DQO no processo de tratamento de efluente de indústria de celulose e papel em estudo. Assim, novos experimentos foram realizados partindo-se do ponto central do modelo, atribuindo incrementos seqüenciais Δ x[DQO]:[H₂O₂], Δ x[H₂O₂]:[Fe²⁺], Δ xpH e Δ xtempo aos fatores [DQO]:[H₂O₂], [H₂O₂]:[Fe²⁺] e pH, respectivamente, e mantendo o tempo igual a uma hora, até que fosse encontrada uma região na qual não se observasse nenhum aumento da variável resposta. A matriz desses experimentos está apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 – Matriz dos experimentos realizados na busca do ponto de máximo (t=1,0 h)

Passos	[DQO]:[H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]:[Fe ²⁺]	pH
Origem	1:5,5	5:1	3,5
Δ	+0,5	-0,25	+0,5
Origem + Δ	1:6,0	4,75:1	4,0
Origem + 2 Δ	1:6,5	4,5:1	4,5
Origem + 3 Δ	1:7,0	4,25:1	5,0
Origem + 4 Δ	1:7,5	4,0:1	5,0
Origem + 5 Δ	1:8,0	3,75:1	5,0
Origem + 6 Δ	1:8,5	3,5:1	5,0

Os resultados obtidos nestes ensaios estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados obtidos na direção de máxima inclinação ascendente

Passos	[DQO]:[H ₂ O ₂]	[H ₂ O ₂]:[Fe ²⁺]	pH	Tempo (h)	% Rem. DQO	Volume de Lodo (mL)
Origem	1:5,5	5:1	3,5	1,0	-	-
Δ	+0,5	-0,25	+0,5	1,0	-	-
Origem + Δ	1:6,0	4,75:1	4,0	1,0	90	68
Origem + 2 Δ	1:6,5	4,5:1	4,5	1,0	89	70
Origem + 3 Δ	1:7,0	4,25:1	5,0	1,0	93	74
Origem + 4 Δ	1:7,5	4,0:1	5,0	1,0	95	70
Origem + 5 Δ	1:8,0	3,75:1	5,0	1,0	90	90
Origem + 6 Δ	1:8,5	3,5:1	5,0	1,0	89	106

Analisando os resultados encontrados verifica-se que a melhor remoção de DQO ocorreu nas seguintes condições: razão [DQO]:[H₂O₂]=1:7,5; razão [H₂O₂]:[Fe²⁺]=4,0:1; pH=5,0 e tempo=1,0 hora, com remoções de DQO na ordem de 95% e volume de lodo gerado de 70 mL.

A razão [DQO]:[H₂O₂] na qual foi obtida o melhor resultado para a eficiência média de remoção de DQO foi maior do que a faixa recomendada por Torrades et al. (2003) [7], que indicam uma razão de 1:6 no tratamento de efluente de branqueamento, e por Lin e Kiang (2003) [13], que indicou uma razão de 1:5,5.

A razão [H₂O₂]:[Fe²⁺] na qual foi obtido o melhor resultado para a eficiência média de remoção de DQO ficou próxima da faixa recomendada por Gogate e Pandit (2004) [14] e Castro e Faria (2001) [24], que indicaram uma razão mássica de 5:1.

O pH encontrado como ótimo neste estudo (pH=5,0), foi superior àquele encontrado por Neyens e Baeyens (2003) [10], que obtiveram melhores resultados em pH 3,5 e no qual este planejamento foi tomado como referência. Neste estudo, foi observado que o pH não se manteve constante ao longo do tempo reacional. Após a adição de peróxido de hidrogênio foram efetuadas medidas do pH que mostraram que o pH variou entre 1,5 e 2,5 para os experimentos

com o pH inicial 2, e entre 2,5 e 4,7 para os experimentos com pH inicial 5, sendo corrigido imediatamente para o pH inicial. Este fato também foi observado por Chamarro et al. (2001) [25] e Millioli (2001) [26]. A diminuição do pH é atribuída à fragmentação do material orgânico em ácidos orgânicos [27].

O tempo de reação ($t=1h$), que conduziu ao melhor resultado para a eficiência média de remoção de DQO foi igual ao tempo reportado por Rodrigues (2000) [17] e Torrades et al., (2003) [7] para o tratamento de efluente de indústria de celulose e papel.

4. CONCLUSÕES:

Os resultados obtidos demonstraram que a otimização do processo de tratamento do efluente da indústria de celulose e papel com reagente Fenton levou a maior eficiência de remoção de DQO e menor volume de lodo gerado, uma vez que permitiu o desenvolvimento do processo na melhor condição operacional. O reagente Fenton é tecnicamente viável como tratamento para efluente de indústria de celulose e papel apresentando elevada eficiência de remoção de DQO.

-
1. POKHREL, D., VIRARAGHAVAN, T. Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater – a Review. *Science of the Total Environment*. 333:37-58 (2004).
 2. SPRINGER, A.M., NOLASCO, M.A., PIRES, E.C. Uma Revisão sobre Aspectos Ambientais Relacionados aos Efluentes Líquidos das Indústrias de Celulose e Papel. *O Papel*. Setembro: 70-75 (2000).
 3. KLAVARIOTI, M.; MANTAZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceutical from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environmental International*. In press, (2008).
 4. ANDREOTTOLA, G.; DALLAGO, L.; FERRARESE, E., Feasibility Study for the Remediation of Groundwater Contaminated by Organolead Compounds. *Journal of Hazardous Materials*. V. 156, p. 488-498, (2008).
 5. MAKHOTKINA, O.A.; PREIS, S.V.; PARKHOMCHK, E.V., Water Delignification by Advanced Oxidation Processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H₂O₂ photo-Fenton Assisted Reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*. In press. (2008).
 6. ZELMANOV, G.; SEMIAT, R., Phenol Oxidation Kinetics in Water Solution Using Iron (3)-Oxide-based nano-catalysts. *Water Research*. V. 42, p. 3848-3856, (2008).
 7. TORRADES, F., PÉREZ, M., MANSILLA, H.D. Experimental Design of Fenton and Photo-Fenton Reactions for the Treatment of Cellulose Bleaching effluents. *Chemosphere*. 53: 1211-1220 (2003).
 8. KANG, S.F., LIAO, C.H., MON-CHUN CHEN, M.C. Pre-Oxidation and Coagulation of Textile Wastewater by the Fenton Process. *Chemosphere*. 46: 923-928 (2002).
 9. ESPLUGAS, S., GIMÉNEZ, J., CONTRERAS, S. Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation. *Water Research*. 36: 1034-1042 (2002).
 10. NEYENS, E., BAEYENS, J. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique, *Journal of Hazardous Materials*. 98: 33-50 (2003).
 11. GUEDES, A.M.F.M., MADEIRA, L.M.P., BOAVENTURA, R.A.R. Fenton oxidation of cork cooking wastewater-overall kinetic analysis. *Water Research*. 37: 3061-3069 (2003).
 12. APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, Standard Methods for the Examination for Water and Wastewater (APHA). 20th ed. Washington, D.C, (1998).
 13. LIN, S.H., KIANG, C.D. Combined Physical, Chemical and Biological Treatments of Wastewater Containing Organics from a Semiconductor Plant. *Journal of Hazardous Materials*. B: 159-171 (2003).
 14. GOGATE, P.R., PANDIT, A.B. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions. *Advances in Environmental Research*. 8: 501-551 (2004).
 15. DANTAS, T.L.P., MENDONÇA, V.P., MOREIRA, R.F.P.M. Tratamento de Efluente Têxtil Através do Processo Fenton. In: Proceedings do XV COBEQ – Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, PR, Brasil (2004).
 16. SCHRANK, S.G. Tratamento de Efluentes da Indústria de Couros Através de Processos Avançados de Oxidação, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil (2003).

-
17. RODRIGUES, A.N.M. Estudo de um Processo Combinado para o Tratamento das Águas Residuárias da Indústria de Celulose e Papel. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, Brasil (2000).
 18. MORAIS, A.A. Uso de Ozônio como Pré-tratamento de Efluente da Indústria de Celulose Kraft Branqueada. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil (2006).
 19. REZENDE, A.A.P., MATOS, A.T., SILVA, C.M. Utilização do Efluente de Indústria de Celulose e Papel em Irrigação – uma Revisão. In: Proceedings do Congresso Internacional de Celulose e Papel, ABTCP – TAPPI 2000, São Paulo, SP, Brasil (2000).
 20. SOUZA, L.C., SILVA, C.M., JORDÃO, C.P. Estudo de Tratabilidade de Efluentes de Duas Seqüências de Branqueamento com Fechamento Parcial dos Filtrados. In: Proceedings do 340 Congresso Anual de Celulose e Papel, São Paulo, SP, Brasil. Outubro (2001).
 21. LAZZARETTI, E.; CAMPOS, A.F.; NOGUEIRA, J.C.B. Efeito da Adição de Microrganismos (bioaumento) em uma Estação de tratamento de Efluentes por Lodo Ativado em uma Indústria de papel e Celulose. In: Proceedings do XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, Porto Alegre, RS, Brasil (2004).
 22. PÉREZ, M., TORRADES, F., GARCÍA-HORTAL, J.A. Removal of Organic Contaminants in Paper Pulp Treatment Effluents Under Fenton and Photo-Fenton Conditions. *Applied Catalysis*. 36: 63-74 (2002).
 23. WERKEMA, M.C.C., AGUIAR, S. Otimização Estatística de Processos: Como Determinar a Condição de Operação de um Processo que Leva ao Alcance de uma Meta de Melhora. Vol. 9, Belo Horizonte, Fundação Christiano Ottoni, Universidade Federal de Minas Gerais (1996).
 24. CASTRO, J.P., FARIA, P. Oxidação Química com Reagente de Fenton. Projeto de Investigação, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal (2001).
 25. CHAMARRO, E., MARCO, A., ESPLUGAS, S. Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability. *Water Research*. 35: 1047-1051 (2001).
 26. MILLIOLI, V.S. Tratamento de solo arenoso contaminado com petróleo por meio de oxidação química. Tese de M. Sc., Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (2001).
 27. WERKEMA, M.C.C., AGUIAR, S. Otimização Estatística de Processos: Como Determinar a Condição de Operação de um Processo que Leva ao Alcance de uma Meta de Melhora. Vol. 9, Belo Horizonte, Fundação Christiano Ottoni, Universidade Federal de Minas Gerais (1996).