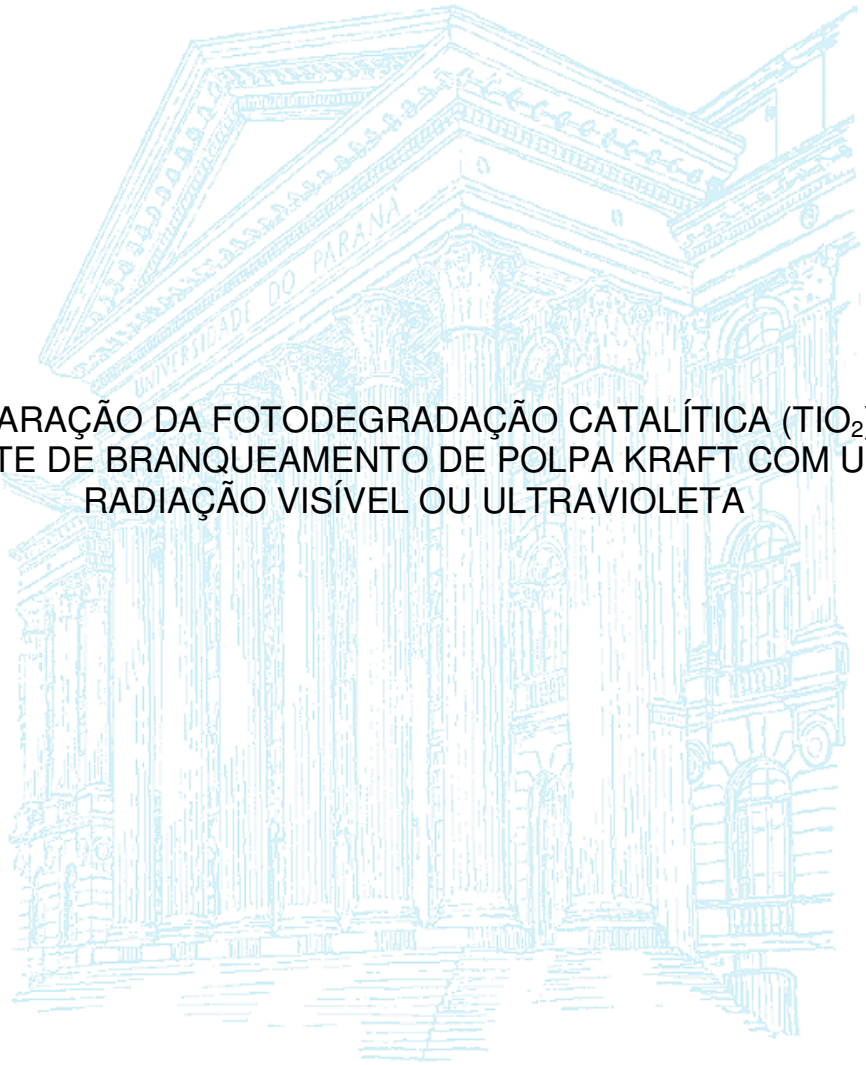
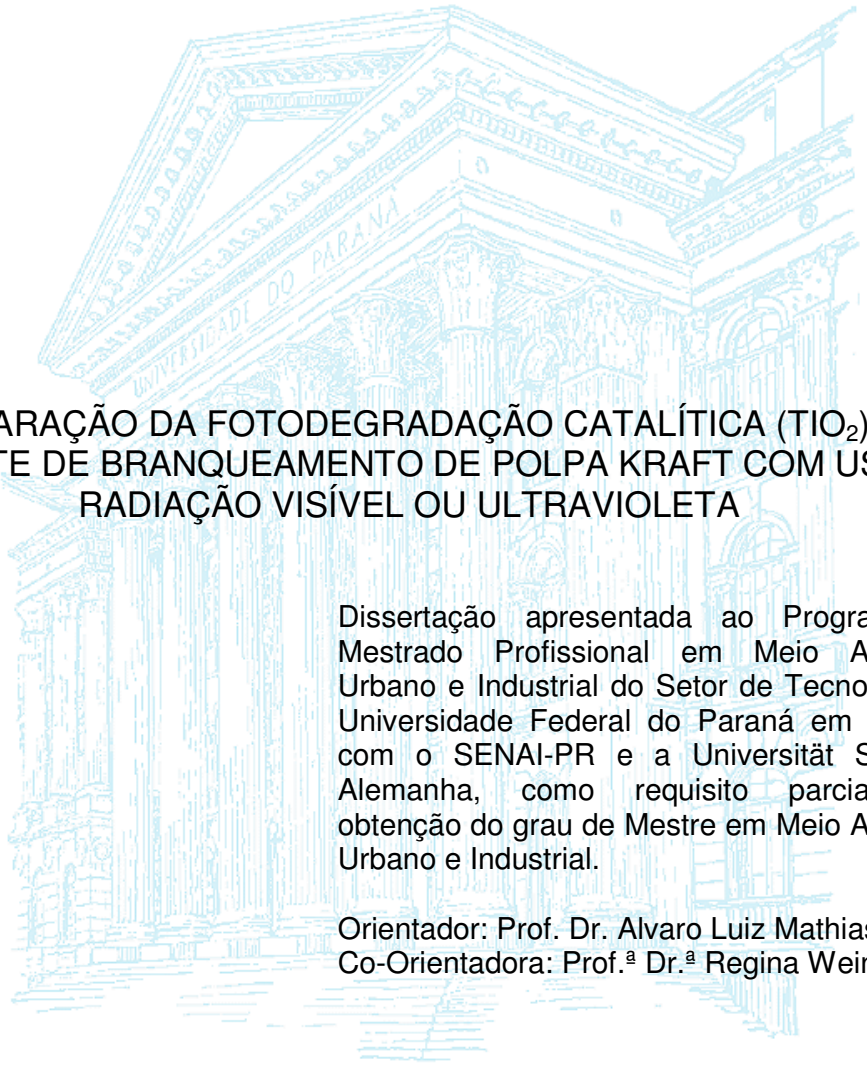
GERALDO DE AGUIAR COELHO



COMPARAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA (TIO_2) DO EFLUENTE DE BRANQUEAMENTO DE POLPA KRAFT COM USO DE RADIAÇÃO VISÍVEL OU ULTRAVIOLETA

CURITIBA
2011

GERALDO DE AGUIAR COELHO



COMPARAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA (TIO_2) DO EFLUENTE DE BRANQUEAMENTO DE POLPA KRAFT COM USO DE RADIAÇÃO VISÍVEL OU ULTRAVIOLETA

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná em parceria com o SENAI-PR e a Universität Stuttgart, Alemanha, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Alvaro Luiz Mathias
Co-Orientadora: Prof.ª Dr.ª Regina Weinschutz

CURITIBA
2011

Coelho, Geraldo de Aguiar
Comparação da fotodegradação catalítica (TIO_2) do efluente de branqueamento de polpa kraft com uso de radiação visível ou ultravioleta / Geraldo de Aguiar Coelho. – Curitiba, 2011.
95 f. : il.

Dissertação (mestrado profissional) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, SENAI – PR, Universitat Stuttgart.
Orientador: Alvaro Luiz Mathias
Coorientadora: Regina Weinschutz

1. Águas residuais -- Purificação -- Oxidação. 2. Fotocatálise. Mathias, Alvaro Luiz. II. Weinschutz, Regina. III. Título.

CDD 22 628.362

TERMO DE APROVAÇÃO

GERALDO DE AGUIAR COELHO

COMPARAÇÃO DA FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA (TIO_2) DO EFLUENTE DE BRANQUEAMENTO DE POLPA KRAFT COM USO DE RADIAÇÃO VISÍVEL OU ULTRAVIOLETA

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Meio Ambiente – MAUI, pela Universidade Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). **ALVARO LUIZ MATHIAS**
DEQ/UFPR

Prof(a). Dr(a). **REGINA WEINSCHUTZ**
DEQ/UFPR

Prof(a). Dr(a). **REGINA MARIA MATOS JORGE**
DEQ/UFPR

Prof(a). Dr(a). **PATRÍCIO PERALTA-ZAMORA**
DQ/UFPR

UFPR
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

Prof. Dr. ALVARO LUIZ MATHIAS 09409-9
Coordenador do TC/MAUI-UFPR

Curitiba, 03 de novembro de 2011.

DEDICATÓRIA

Dedico
À Lina C. Coelho, minha esposa;
Ao Gabriel C. Coelho, meu filho;
À minha Mãe;
Ao meu Pai (em memória),
Ao meu amigo Eduardo Brentano;
Por acreditarem e me fazer acreditar.

AGRADECIMENTOS

À Deus;

À minha família querida;

Ao SENAI, pela oportunidade desta realização pessoal e desenvolvimento profissional, bem como pela permissão para uso dos laboratórios para o desenvolvimento dos trabalhos;

Aos Professores, pelas orientações recebidas;

À Rubiane Ganascim Marques e às estagiárias Daiane Diniz Costa e Louise Taborda, pela ajuda nos procedimentos e análises de laboratório;

Aos professores Alvaro Mathias e Regina Weinschutz, pela disponibilização de parte de seu tempo para orientar-me no desenvolvimento deste trabalho.

“Os ousados começam, mas só os determinados terminam”

George Bernard Shaw

RESUMO

A polpa celulósica da madeira deve ser branqueada e alvejada para atingir elevado valor comercial. O cloro apresenta alto poder de branqueamento para a polpa obtida por processo químico. No entanto, essa tecnologia pode produzir subprodutos altamente poluentes e tóxicos. Assim, as fábricas estão substituindo o cloro por outros produtos químicos mais caros, mas que possam resultar em branqueamento menos agressivo ao meio ambiente. O desenvolvimento de uma tecnologia de eliminação destes poluentes pode resolver esse impasse. A degradação por fotocatálise com uso de ondas ultravioleta ou visível foi feita para avaliar o potencial de redução do teor de poluentes encontrados em um efluente de branqueamento de celulose com uso de cloro. A polpa celulósica de *Pinus taeda* foi produzida e branqueada em laboratório. Três litros de efluente receberam 3g de dióxido de titânio e foi submetido à radiação ultravioleta. A radiação ultravioleta (UV) foi produzida com uso de uma ampola de vapor de mercúrio de alta-pressão de 250 W durante 240 minutos. Alternativamente, a radiação visível foi gerada com uso de uma lâmpada de vapor de mercúrio de luz visível (VHg) ou uma lâmpada mista (VM). A fotodegradação por 240min com UV reduziu em 43% a cor, 40% a DBO, 50% a DQO, 40% de materiais calcináveis, 45% a COT, além de baixar a toxidez LC_{50} final do efluente. Os resultados também sugerem que a redução pode ser maior se prolongar o tempo e exposição. A fotodegradação com luz visível emitida por ambas as fontes testadas revelou eficiência muito inferior. Assim, a redução de poluentes observada sugere que este processo oxidativos avançado (POA) com fotocatálise com uso de radiação ultravioleta pode ser conveniente para o tratamento de efluentes clorados de branqueamento.

Palavras-chave: Processo oxidativo. Dióxido de titânio. Fotocatálise. Ultravioleta. Tratamento de efluente.

ABSTRACT

The wood pulp must be bleached to achieve a high commercial value. Chlorine has a high power to bleach the pulp obtained by a chemical process. However, this technology can produce highly polluting and toxic byproducts. Thus, the plants are substituting chlorine for other chemicals more expensive but that would result in whitening less aggressive the environment. The development of a technology to eliminate these pollutants can resolve this impasse. The photocatalytic degradation by using ultraviolet or visible wave was performed to assess the potential for reducing the content of pollutants in an effluent found bleaching pulp by using chlorine. Pinus taeda's pulp was produced and bleached in the laboratory. Three liters of effluent received 3g of titanium dioxide and was subjected to ultraviolet radiation. Ultraviolet (UV) was produced using a mercury vapor bulb high-pressure 250 W for 240 minutes. Alternatively, the visible radiation is generated with use of a mercury vapor lamp for visible light (HGV) or a mixed light (MV). The photodegradation for 240min UV reduced by 43% color, 40% BOD, COD to 50%, 40% calcinable material, 45% TOC, and lowest toxicity LC50 in final effluent. The results also suggest that the reduction can be increased to extend the time and exposure. The fotodegração with visible light emitted by both sources tested showed much lower efficiency. Thus, the reduction of pollutants observed suggests that the enhanced oxidative process (POA) with photocatalytic using ultraviolet radiation it may be convenient to treat chlorinated bleaching effluents.

Keywords: Oxidation process. Titanium dioxide. Ultraviolet. Photocatalysis, Wastewater treatment

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – EQUILÍBRIO QUÍMICO CLORO ÁGUA EM DIFERENTES VALORES DE PH..... 29

FIGURA 2 – EXEMPLOS DE COMPOSTOS ENCONTRADOS EM EFLUENTES DE INDÚSTRIAS FABRICANTES DE CELULOSE 38

FIGURA 3 – PRINCÍPIOS ELETRÔNICOS DE UM PROCESSO FOTOQUÍMICO BV: BANDA DE VALÊNCIA; BC: BANDA DE CONDUÇÃO; E-: ELÉTRON; H+: LACUNA; HV : RADIAÇÃO (UV); D: SUBSTRATO ORGÂNICO; D-: ESPÉCIE REDUZIDA, D•: ESPÉCIE OXIDADA 44

FIGURA 4 – ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO..... 48

FIGURA 5 – DISTRIBUIÇÃO ESPECTRAL DE LÂMPADA DE VAPOR DE MERCÚRIO DE ALTA PRESSÃO..... 49

FIGURA 6 – ABSORBÂNCIA DE LUZ NOS COMPRIMENTOS DE ONDA ENTRE 250 E 800 NM. .. 49

FIGURA 7 – AMPOLA DA LÂMPADA ULTRAVIOLETA USADA COMO FONTE DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA 51

FIGURA 8 – FLUXOGRAMA DO DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO..... 52

FIGURA 9 – DIGESTOR REGMED AU 20 PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE (NO DETALHE, AS QUATRO CÂMARAS DE COZIMENTO)..... 57

FIGURA 10 – DEPURADOR TMI MODELO VALLEY FLAT SCREEN. NO DETALHE, PENEIRA DE RASGOS COM A POLPA REJEITADA..... 58

FIGURA 11 - DIAGRAMA DO BRANQUEAMENTO DA POLPA DE CELULOSE REALIZADO EM LABORATÓRIO 62

FIGURA 12 – REATOR FOTOCATALÍTICO MONTADO EM LABORATÓRIO 63

FIGURA 13 – DESENHO DE UM REATOR FOTOCATALÍTICO..... 64

FIGURA 14 – ESPECTROFOTÔMETRO HACH DR5000 67

FIGURA 15 – PHMETRO UTILIZADO PARA MEDIÇÃO DE PH 68

FIGURA 16 – EQUIPAMENTO PARA MEDIÇÃO DE DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO..... 68

FIGURA 17 – PLACA MULTIPOÇOS UTILIZADA PARA ENSAIO DE TOXIDADE 69

FIGURA 18 – REDUÇÃO DA COR OBSERVADA NO TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO COM TIO_2 75

FIGURA 19 – REDUÇÃO DA DBO5 OBSERVADA NO TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO COM TIO_2 76

FIGURA 20 – REDUÇÃO DA DQO OBSERVADA NO TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO COM TIO_2 77

FIGURA 21 - EVOLUÇÃO DA RELAÇÃO DBO_5/DQO OBSERVADA NO TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO COM TIO_2..... 78

FIGURA 22 – REDUÇÃO DE MATERIAIS CALCINÁVEIS NO EFLUENTE..... 79

FIGURA 23 – REDUÇÃO O CARBONO ORGÂNICO TOTAL 80

FIGURA 24 – EFICIÊNCIA NA REDUÇÃO DA TOXIDEZ LC_{50}. EFLUENTE SEM DILUIÇÃO..... 81

FIGURA 25 – EFICIÊNCIA NA REDUÇÃO DA TOXIDEZ LC_{50}, SOB LUZ ULTRAVIOLETA..... 82

FIGURA 26 – EFICIÊNCIA NA REDUÇÃO DA TOXIDEZ LC_{50}, SOB LUZ VISÍVEL DE LÂMPADA MISTA 83

FIGURA 27 – EFICIÊNCIA NA REDUÇÃO DA TOXIDEZ LC_{50}, SOB LUZ VISÍVEL DE LÂMPADA DE VAPOR DE MERCÚRIO..... 83

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – FUNÇÕES, VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS PRODUTOS QUÍMICOS UTILIZADOS NO BRANQUEAMENTO 26

QUADRO 2 – COMPARAÇÃO DO POTENCIAL OXIDAÇÃO DE VÁRIAS ESPÉCIES QUÍMICAS ... 39

QUADRO 3 – CLASSIFICAÇÃO DE SISTEMAS PARA PRODUÇÃO E RADICAL HIDROXILA. 39

QUADRO 4 – FAIXAS DE COMPRIMENTO DE ONDAS PARA OS ESPECTROS INFRAVERMELHO, VISÍVEL E ULTRAVIOLETA 48

QUADRO 5 – INFORMAÇÕES TÉCNICAS SOBRE A LÂMPADA OSRAM HQL250 DE 250 W..... 50

QUADRO 6 – INFORMAÇÕES TÉCNICAS SOBRE A LÂMPADA GOLDEN MISTA DE 250 W. 51

QUADRO 7 – NORMAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS..... 66

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO. 64

TABELA 2 – VOLUMES TOTAIS E PARCIAIS PARA CADA EXPERIMENTO 65

TABELA 3 – TEOR DOS COMPONENTES DO LICOR BRANCO USADO PARA O COZIMENTO DOS CAVACOS. 71

TABELA 4 – TEORES DE COMPONENTES DOS CAVACOS E DAS FRAÇÕES DE MATÉRIA-PRIMA E FRAÇÕES DE PRODUTOS ANTES DO COZIMENTO E NA POLPA APÓS COZIMENTO. 72

TABELA 5 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DA POLPA APÓS BRANQUEAMENTO 73

TABELA 6 – CARACTERÍSTICAS INICIAIS DO EFLUENTE DO BRANQUEAMENTO. 74

TABELA 7 – VALORESDE LC_{50} PARA OS EFLUENTES SUBMETIDOS À FOTODEGRADAÇÃO COM LUZ VISÍVEL E ULTRAVIOLETA 80

LISTA DE SIGLAS

CEH	Cloração, Extração alcalina e Hipocloração.
COT	Carbono orgânico total
DBO_5	Demanda bioquímica de oxigênio. O subíndice 5 indica que foi realizada em 5 dias.
DQO	Demanda química de oxigênio
ECF	Elemental chlorine free (livre de cloro elementar)
eV	Elétron-volt
FR	Fotorremediação
LC_{50}	Letal medium concentration (Concentração média letal)
PA	Para análise
POA	Processos oxidativos avançados.
TCDD	Tetracloro-dibenzo para-dioxina (2,3,7,8 TCDD)
TCDF	Tetracloro-dibenzofurano (2,3,7,8 TCDF)
TCF	Total chlorine free (livre de cloro elementar)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 16
1.1. OBJETIVO GERAL 18
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS 18
2. REVISÃO DE LITERATURA 19
2.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA. 19
2.1.1. Celulose 19
2.1.2. Hemiceluloses 20
2.1.3. Lignina 20
2.1.4. Extrativos 21
2.2. PRODUÇÃO DE CELULOSE 21
2.2.1. Fabricação da Celulose 21
2.2.1.1. Processo Kraft (ou Sulfato) para obtenção de celulose. 22
2.3. BRANQUEAMENTO DA CELULOSE 25
2.3.1. O cloro no branqueamento 27
2.3.1.1. Equilíbrio cloro-água. 28
2.3.2. Hipocloração 30
2.4. CARACTERIZAÇÃO DE EFLUENTE DE BRANQUEAMENTO 31
2.5. TRATAMENTO DE EFLUENTES 33
2.5.1. Processo Biológico 34
2.5.2. Processos aeróbios 35
2.5.3. Anaeróbio 36
2.5.4. Físico-Químico 37
2.5.5. Processos oxidativos avançados (POA) 37
2.5.5.1. Oxidação com ozônio (O_3) 39
2.5.5.2. Oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2) 40
2.5.5.3. Oxidação com ozônio com irradiação ultravioleta (UV/O_3) 41
2.5.5.4. Oxidação com peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta (UV/O_3) 41
2.5.5.5. Oxidação com reação Fenton e peróxido de hidrogênio (Fe^{2+}/H_2O_2) 42
2.5.5.6. Oxidação com reação Fenton e peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta ($UV/ Fe^{2+}/H_2O_2$) 42
2.5.5.7. Fotocatálise heterogênea 43
2.5.5.7.1. Catalisador disperso no meio líquido 43
2.5.5.7.2. Catalisador imobilizado 43
2.5.5.7.3. Processo fotocatalítico 44
2.5.6. Mecanismo das reações na fotocatálise 45
2.5.7. A luz, uma radiação eletromagnética. 47
2.5.8. Lâmpada vapor de mercúrio alta pressão (VHg) 50
2.5.9. Lâmpada mista (LM) 50
2.5.10. Ampola ultravioleta (UV) 51
3. MATERIAIS E MÉTODOS 52
3.1. PRODUÇÃO DA POLPA DE MADEIRA 53
3.2. PRODUÇÃO DE EFLUENTE 60
3.2.1. Branqueamento 60
3.3. REATOR FOTOCATALÍTICO. 63

3.4. EXPERIMENTO 64
3.4.1. Planejamento 64
3.4.2. Execução. 65
3.5. NORMAS UTILIZADAS 66
4. RESULTADOS E DISCUSSÂO 71
4.1. PRODUÇÃO DE POLPA DE CELULOSE 71
4.2. BRANQUEAMENTO DA POLPA 73
4.3. TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO DO EFLUENTE DE BRANQUEAMENTO 75
5. CONCLUSÃO 84
6. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 88
REFERÊNCIAS 89
DOCUMENTOS CONSULTADOS 95

1. INTRODUÇÃO

Sabe-se que o papel é consumido no mundo inteiro em grande escala. Seu consumo continua aumentando, e com isso, sua fabricação exige tecnologias que possibilitem o melhor aproveitamento da matéria-prima, bem como a redução dos custos de fabricação.

O papel é fabricado a partir de fibras celulósicas vegetais. Essas fibras geralmente são provenientes de madeiras de fibras longas ou curtas, tais como pinus e eucaliptos. A madeira é formada principalmente por hemiceluloses, celulose, lignina e uma pequena parcela de extrativos tais como ceras óleos e graxas.

A lignina permeia as fibras da madeira unindo-as. As fibras celulósicas podem ser individualizadas através de processos químicos, que solubilizam a lignina e hidrolisam as hemiceluloses.

Durante o processo, as fibras celulósicas permanecem insolúveis, sendo denominadas de polpa de celulose. As fibras podem ser branqueadas ou não, dependendo de sua aplicação. Fibras utilizadas como celulose solúvel ou para produção de papéis para escrita, impressão e papéis absorventes são branqueadas.

Em 2009 foram produzidas no Brasil 12.886.385 toneladas de celulose, sendo que deste total, 84,69% foi branqueada. Do total de celulose produzida, 59% foi exportada. A importação de papel chegou a 1,1 bilhão de dólares, a preço médio de US$ 914,00, equivale a 1.005.748 toneladas de papel (BRACELPA, 2011).

Admitindo que a conversão celulose para papel seja 1:1, percebe-se que cerca de 10% da celulose produzida aqui no país e exportada, pode ter retornado na forma de papel para escrita, revistas, livros, especiais, etc., além daquela celulose convertida quimicamente, na forma de carboximetilcelulose, viscose, nitrocelulose e outras, cujos dados são difíceis de levantar.

A produção e o branqueamento da celulose trazem divisas para nosso país, contribuindo no desenvolvimento econômico, porém existe o ônus da poluição, que fica aqui e podem poluir a atmosfera e os rios.

Grande parte da celulose branqueada produzida no Brasil é exportada para diversos países do mundo, sendo que uma parcela significativa retorna na forma de produto convertido, isto é, com valor agregado muito maior do que aquele que saiu de nosso país.

O branqueamento da celulose pode ser realizado com diversos produtos químicos tais como, cloro, hidróxido de sódio, oxigênio, ozônio, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio, entre outros.

O cloro e o hidróxido de sódio são os principais produtos usados para o branqueamento convencional da polpa. Estes produtos são relativamente abundantes e baratos. Eles são facilmente obtidos através de um sistema eletrolítico com uso de solução de cloreto de sódio. Por outro lado, o uso do cloro para branquear a celulose forma alguns poluentes decorrente de sua combinação com a lignina, os organoclorados.

Muitos destes subprodutos são tóxicos aos seres vivos e vão contaminar os rios e o ar de nosso país. São de difícil tratamento por métodos convencionais. O legado desse fator econômico pode comprometer nossas riquezas naturais, fazendo com que diversas espécies sofram as consequências.

Deve-se ter ciência do valor econômico que representa a produção da celulose para nosso país, porém também devemos ter ciência dos danos que causam ao meio ambiente. Tais danos devem ser compreendidos e acima de tudo, estudados à exaustão todas as formas de minimizar e até evitar tais danos.

No caso dos subprodutos resultantes do branqueamento da celulose que utilizam cloro presente no efluente são difíceis de serem tratados pelos métodos convencionais, tais como tratamentos anaeróbios e aeróbios.

Mesmo tratamentos químicos podem produzir outros subprodutos de tratamento mais difícil. Por sua vez, os processos oxidativos avançados (POA) apresentaram resultados bastante satisfatórios para moléculas organocloradas; tais como, clorobenzeno, clorofórmio, tricloroetileno e entre outros compostos com cloro.

Assim, o objetivo deste estudo é avaliar a aplicação do processo oxidativo avançado, baseado a fotocatálise com radiação ultravioleta, para a redução de poluentes presentes no efluente de branqueamento de polpa celulósica, utilizando dióxido de titânio na forma anatase. A eficácia do tratamento foi avaliada através da medição da remoção da cor, diminuição da toxidez, DBO, DQO, calcináveis e carbono orgânico total, em efluente de branqueamento convencional CEH (cloração, extração alcalina e hipocloração) recriado em laboratório.

Ensaios semelhantes também foram realizados com luz visível branca emitida por lâmpadas mistas e de vapor de mercúrio de mesma potência para comparar aos resultados obtidos com luz ultravioleta.

1.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar o uso de fotocatálise com irradiação ultravioleta para reduzir carga orgânica no efluente líquido proveniente do processo de branqueamento, baseado em cloro, de celulose Kraft de *Pinus taeda*.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter polpa de celulose não branqueada para realizar branqueamento;
- Obter a polpa branqueada;
- Caracterizar o efluente de branqueamento;
- Tratar o efluente de branqueamento por fotocatálise; e avaliar o potencial do uso da fotorremediação para tratamento de efluente de branqueamento.
- Comparar a eficiência da radiação ultravioleta com luz visível.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA.

Segundo Smook (1990), as fibras celulósicas podem ser extraídas de quase todas as plantas vasculares que se encontram na natureza, sendo que a madeira é a principal fonte de fibras celulósicas para a fabricação de polpa celulósica e de papel. Cerca de 90% do total de fibras virgens consumidas para a fabricação de papel são de origem madeireira, enquanto que fibras não madeireiras representam o restante, tais como bambu, bagaço de cana e palhas de cereais.

A madeira é composta basicamente por celulose, hemicelulose, lignina e extrativos (D'ALMEIDA, 1988).

2.1.1. Celulose

A celulose é um polissacarídeo que compõe as paredes das células vegetais. São constituídas de longas cadeias moleculares de glicose anidra, de fórmula geral $C_6H_{10}O_5$. As unidades formadoras da celulose são os monossacarídeos β-D-glucose com grau de polimerização médio entre 1000 e 15000 (RYDHOLM, 1967).

A celulose é insolúvel em água, mas tem capacidade de absorver muita umidade do meio até estabelecer equilíbrio com esta atmosfera. As unidades de glucose da celulose têm capacidade de formar pontes de hidrogênio intramoleculares (entre os monômeros da mesma molécula) e intermoleculares (entre moléculas vizinhas).

Os vegetais possuem cerca de 30% de celulose na constituição das fibras. As fibras possuem regiões cristalinas altamente ordenadas, dando resistência ao tecido vegetal. As fibras também possuem regiões amorfas e desordenadas, que são responsáveis pela flexibilidade do vegetal (KOGA, 1988).

2.1.2. Hemiceluloses

Segundo Smook (1990), as hemiceluloses são polissacarídeos complexos misturados com a celulose nas fibras vegetais. Possuem dimensões moleculares menores que as da celulose. A proporção presente nas paredes celulares da madeira está na ordem 25% aproximadamente.

A quantidade e a relação dos diferentes componentes encontrados nas hemiceluloses variam conforme a espécie de madeira. Elas respondem por importantes características encontradas nas pastas celulósicas, tais como a absorção de água devido à sua baixa massa molecular, à sua configuração irregular ramificada e não cristalina, aumentando a área específica das fibras, facilitando o intumescimento e a flexibilidade. A presença de hemiceluloses também provoca diminuição de custos de energia devido ao tempo de refinação da pasta celulósica (D'ALMEIDA, 1988).

2.1.3. Lignina

O termo holocelulose é utilizado para descrever os carboidratos totais contidos nas fibras dos vegetais. As plantas superiores também possuem uma substância amorfa, altamente polimerizada, chamada de lignina, a qual está ligada à holocelulose. Assim, a lignina age como um cimento ligando as fibras vegetais da madeira e proporciona rigidez à planta (SMOOK, 1990).

A lignina no vegetal também promove o transporte de água, nutrientes e metabólitos nas paredes das células. A lignina age como controle na absorção e na permeabilidade da água para as células do vegetal. Ela está ligada às hemiceluloses por meio de ligações físicas e covalentes. Os tecidos que contém lignina são mais resistentes à ação de microrganismos, impedindo a penetração de enzimas que podem destruir as paredes das células. Embora a lignina seja encontrada em todos os vegetais superiores, sua constituição varia, mesmo entre plantas da mesma

espécie. Assim, ela não pode considerada como uma substância química, mas sim uma classe de substâncias químicas correlatas (D'ALMEIDA, 1988)

> "Diferentemente das hemiceluloses e celulose, a macromolécula de lignina não pode ser vista como uma simples combinação de algumas unidades monoméricas ligadas por alguns tipos de ligações." (D'ALMEIDA, 1988)

2.1.4. Extrativos

A madeira possui na sua constituição entre 3 e 15% de extrativos. A classificação destes materiais depende de suas características estruturais. É comum que alguns dos extrativos sejam classificados em mais de um grupo, devido às características multifuncionais.

As resinas pertencem a uma classe de extrativos que não cristalizam. Elas podem ter na sua constituição terpenos, ligninas, estilbenos, flavonoides e outros aromáticos.

Dentro da classificação de extrativos também podem ser encontrados outros componentes orgânicos, tais como gorduras, álcoois, ceras, ácidos graxos, esteroides e hidrocarbonetos de massa molecular elevada (D'ALMEIDA, 1988)

> Os extrativos podem influenciar na fabricação da pasta celulósica reduzindo o rendimento, aumentando o consumo de reagentes químicos do licor de cozimento, inibindo a reação de deslignificação e afetando a qualidade da polpa formada. Também podem ter participações na corrosão de equipamentos, na recuperação do licor e em problemas causados na fabricação do papel, como depósitos e incrustações, conhecidas como "pitch" (D'ALMEIDA, 1988).

2.2. PRODUÇÃO DE CELULOSE

2.2.1. Fabricação da Celulose

A demanda por fibras para a produção de papel aumentou com o advento da mecanização dos processos de impressão. Assim, com a utilização crescente do papel, a quantidade de trapos, matéria-prima inicial, tornou-se insuficiente. Logo, foi

necessário buscar novas fontes fibrosas e processos mais produtivos para fornecer fibras para a fabricação do papel (NEVES, 1988).

Na Holanda, uma máquina foi inventada no século XV, a qual consistia de um tanque de forma oval. Este dispositivo continha um cilindro com uma série de barras metálicas transversais, o qual girava sobre uma placa metálica com barras semelhantes às do cilindro. A distância entre o cilindro e a placa podia ser controlada. Assim, a polpa disposta no tanque era forçada a passar entre as barras metálicas, que desagregavam os trapos em fibras individualizadas. Este tipo de moinho chegou até nossos dias (SMOOK, 1990). Esta máquina foi responsável pelo aumento nas resistências físicas e na qualidade do papel, permitindo diversificar o uso do papel produzido.

No século XVIII, a utilização do papel pela contabilidade e controle escrito foi incrementada. Os meios de comunicação também demandaram maior consumo de papel para produção de livros e jornais. Assim, alternativas ao uso dos trapos foram desenvolvidas. Em 1719 Réumur sugeriu o uso da madeira como fonte de fibras. No século XIX, Koops patenteou o processo de polpação da palha e reciclagem de papel velho. Em 1844, Keller desenvolveu a pasta mecânica de madeira barateando a produção do papel; porém, outras fibras também deveriam ser utilizadas devido à fragilidade de uma folha constituída somente desta matéria. Com o advento dos processos químicos de polpação – soda, bissulfito e posteriormente, processo Kraft, conseguiram-se polpas de madeira com alta qualidade e quantidade. Hoje o processo Kraft para fabricação de celulose domina no mundo todo (LIMA, RODÉS e PHILLIPP, 1988).

2.2.1.1. Processo Kraft (ou Sulfato) para obtenção de celulose.

De acordo com Smook (1990), o processo Kraft foi desenvolvido por C.J. Dhal quando procurava um substituto para o carbonato de sódio. Este era utilizado junto com o hidróxido de sódio e era um produto muito caro, o que elevava o custo da obtenção da polpa de celulose. O novo processo utilizada uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio.

O novo processo de polpação foi utilizado primeiramente na Suécia em 1885. Muitas fábricas que utilizavam o processo Soda converteram-se para o processo *Kraft*, para poder competir com fábricas que usavam o processo sulfito (principalmente com uso de bissulfito de cálcio).

O processo químico de polpação tipo Kraft remove grande parte da lignina durante o cozimento. A lignina solubilizada é removida no licor negro que será evaporado e utilizado como combustível na caldeira de recuperação (ASSUMPÇÃO, PINHO, *et al*., 1988).

Com a introdução do sistema de recuperação *Tomlinson*[1]*,* o domínio do processo *Kraft* foi estabelecido a partir da década de 30. O problema era a baixa alvura da polpa produzida. No final da década de 40, a utilização industrial do dióxido de cloro foi viabilizada. Isso possibilitou atingir altos valores de alvura para a polpa obtida pelo processo *Kraft*, comparáveis àqueles obtidos pela polpação sulfito.

O processo *Kraft* consiste de cozimento de cavacos de madeira em digestor (vaso de reação pressurizado), que pode ser batelada ou contínuo.

No cozimento por batelada, o digestor é preenchido com cavacos. O licor branco (solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio) é adicionado em quantidade suficiente para cobrir os cavacos. Então, o aquecimento do conteúdo é realizado até atingir a temperatura máxima, permanecendo nesta temperatura até o término do cozimento. A temperatura de cozimento mais utilizada é de 170ºC. Os cavacos e o próprio licor podem conter gases dispersos que devem ser eliminados do reator através de degasagens (alívio de pressão) realizadas por meio de válvula de controle de pressão situada no topo do digestor (ASSUMPÇÃO, PINHO, *et al*., 1988).

Segundo Smook (1990), a polpação Kraft possui reações complexas, as quais não são completamente compreendidas. A lignina no interior dos cavacos de madeira é quebrada em fragmentos pelos íons hidroxila (OH^-) e hidrossulfito (SH^-) presentes no líquido de cozimento.

A presença de sulfetos no álcali do processo *Kraft* acelera a deslignificação, resultando em maior rendimento de polpa. A polpa produzida possui maior resistência física. Temperatura elevada de cozimento em meio fortemente alcalino favorece o rompimento das ligações carbono-oxigênio na lignina, fragmentando-a e

[1] Sistema Tomlinson: Sistema de recuperação de licor preto, por meio de evaporadores e queima de licor preto em caldeira de recuperação, possibilitando a recuperação de energia térmica.

tornando-a mais solúvel e menos propensa à condensação (ASSUMPÇÃO, PINHO, *et al.*, 1988).

As hemiceluloses e uma pequena parcela das celuloses também são atacadas. Durante o cozimento para a produção de polpa destinada ao branqueamento, cerca de 80% das ligninas, 50% das hemiceluloses e 10% da celulose são dissolvidas e incorporadas ao licor preto (SMOOK, 1990).

Para o controle do cozimento alcalino é utilizado o "fator H" (EQUAÇÃO 1). Ele representa numa única variável, o valor numérico que relaciona o tempo e a temperatura de cozimento. É calculado com base na área sob a curva da velocidade de reação em função do tempo pela fórmula mostrada na equação (SIXTA e RUTKOWSKA , 2007) (ASSUMPÇÃO, PINHO, *et al.*, 1988).

$$Fator\ H = \int_0^t e^{(43{,}2 - \frac{16.113}{T})}\, dt \qquad (1)$$

Onde:

- e é o número de Euler, equivalente a 2,718;
- 43,2 é a constante de frequência, para que a velocidade de reação seja igual a 1 na temperatura de 100ºC.
- 16113 é uma constante, resultado da divisão da energia de ativação (para o processo Kraft que é igual a 134.016 J/mol) pela constante dos gases ideais (8,314 J/(K.mol);
- T é a temperatura, em Kelvin;
- t é o tempo, em minutos.

Cozimentos com valores de fator H semelhantes, onde houve apenas a variação de temperatura e de tempo, devem resultar em polpas com características semelhantes, isto é, com a deslignificação semelhante. Amostras do licor de cozimento podem ser extraídas do digestor próximo ao final do cozimento para determinação do álcali residual, que servirão para determinar quanto de álcali foi consumido (ASSUMPÇÃO, PINHO, *et al.*, 1988).

A verificação da deslignificação da polpa celulósica é feita por meio da análise de número kappa, que é uma medida titulometrica da quantidade de lignina residual na polpa.

Valores de número kappa abaixo de 30 significam polpas facilmente branqueáveis (VASCONCELOS, 2005).

2.3. BRANQUEAMENTO DA CELULOSE

Segundo Cardoso *et al.* (2006), o branqueamento é um tratamento químico para aumentar a alvura e brancura das fibras celulósicas. Ele provoca remoção da lignina e descoloração de componentes cromóforos existentes na polpa. O branqueamento é uma forma de purificação da polpa celulósica, aumentando a estabilidade e desenvolvendo algumas de suas propriedades. O branqueamento também aumenta a capacidade de o papel aceitar impressão de imagens ou a escrita e também aumenta suas aplicações.

A absorção da luz visível pelas fibras de celulose é causada principalmente pela presença de lignina, que é um dos principais componentes da madeira. A lignina na madeira nativa é levemente colorida, porém a lignina residual na polpa após a polpação química é altamente colorida. A lignina também escurece com o envelhecimento. Os processos de branqueamento aumentam a alvura e brancura pela remoção da lignina da polpa, ou então pela descoloração da lignina.

Remover a lignina residual proporcionará estabilidade à alvura, evitando o amarelecimento do papel fabricado. O branqueamento pode ser utilizado como purificador da polpa celulósica, para produtos a partir de celulose reconstituída como *rayon*, viscose ou acetato de celulose. Para estes casos, a alvura é secundária, pois está se buscando a pureza da celulose (REEVE, 1996).

O progresso do branqueamento é medido pelo conteúdo de lignina residual e pela alvura da polpa (DANILAS, 1988). É comum que durante o branqueamento haja degradação das celuloses e principalmente das hemiceluloses, devido aos produtos alcalinos utilizados.

A lignina presente na polpa celulósica tem de ser removida para obter polpas com elevada alvura e estabilidade. A ação combinada da alta temperatura e da

concentração do álcali porem causar a degradação da polpa. Por esse motivo, não se pode ser estendido o cozimento (CARDOSO, COELHO, *et al*., 2006). Desse modo, oxidantes são utilizados para a remoção dessa lignina residual logo no primeiro estágio do branqueamento. Um dos agentes mais utilizados para a remoção da lignina residual da polpa celulósica é o cloro e a combinações deste, tais como hipocloritos e dióxido de cloro. O Quadro 1 mostra um comparativo entre os produtos químicos utilizados, bem como sua função nas etapas de branqueamento, as vantagens e as desvantagens de seu uso.

Agente	*Função*	*Vantagens*	*Desvantagens*
Cloro	Oxidar e clorar a lignina	Efetivo, deslignificação econômica, bom branqueamento de partículas.	Formação de organoclorados; Altamente corrosivo
Hipoclorito	Oxidar, descolorir e solubilizar a lignina.	Fácil de produzir e usar; Baixo custo	Pode causar perda de resistência da polpa; Formação de clorofórmio
Dióxido de Cloro	Oxidar, descolorir e solubilizar a lignina. Em pequenas adições com cloro, evita a degradação da celulose.	Proporciona altas alvuras sem perda de resistências físicas da polpa; Bom branqueamento de partículas;	Deve ser produzido na própria empresa; custo elevado; pequena formação de organoclorados; altamente corrosivo.
Oxigênio	Oxidar e solubilizar a lignina	Baixo custo do produto químico; Proporciona efluente livre de cloro	Elevado investimento em equipamentos; Perdas de resistência na polpa produzida.
Peróxido de Hidrogênio	Oxidar e descolorir a lignina	Fácil de usar; Baixo custo investimento	Alto custo; Mau branqueamento de partículas; Perdas de resistências da polpa.
Ozônio	Oxidar, descolorir e solubilizar a lignina.	Efetivo; proporciona efluente livre de cloro.	Deve ser produzido na própria empresa; Alto custo; Baixo poder de branqueamento de partículas; Perda de resistências da polpa.
Enzimas	Catalisar a hidrólise das xilanas e ajudar na remoção da lignina	Fácil de usar.	Efetividade limitada; Custo elevado
Hidróxido de Sódio	Hidrolisar a cloro lignina e solubilizar a lignina	Efetivo e econômico	Escurece a polpa
Quelantes	Remover os íons metálicos	Aumenta a seletividade e eficiência do peróxido	Custo elevado

QUADRO 1 – FUNÇÕES, VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS PRODUTOS QUÍMICOS UTILIZADOS NO BRANQUEAMENTO

FONTE: DENCE, REEVE (1996)

Atualmente outros agentes são também utilizados no branqueamento, tais como ozônio, oxigênio, peróxido de hidrogênio e até fotocatalíticos (CASTELLAN, PEREZ, *et al.*, 1999). Por outo lado, estes agentes são muito caros. No caso do peróxido de hidrogênio, este somente modifica a estrutura de determinadas substâncias. Assim, pode ocorrer a reversão da cor ou amarelecimento da polpa ou do papel fabricado com o passar do tempo e exposição à luz e ao ar.

2.3.1. O cloro no branqueamento

O hipoclorito foi utilizado no primeiro estágio de branqueamento até fim do século XIX (HISE, 1996). A partir de 1930, foram desenvolvidas tecnologias que permitiram o manuseio seguro do cloro líquido nas indústrias.

O cloro foi usado no primeiro estágio de branqueamento devido ao baixo custo, alta seletividade e também à boa eficiência. A cloração quando somado ao estágio de extração alcalina consegue remover de 75 a 90% da lignina remanescente após o cozimento. O cloro e a lignina reagem produzindo organoclorados potencialmente nocivos à vida. Assim, poucas fábricas no Brasil continuam usando cloro elementar (CORAZZA, 1996). Apenas uma melhoria na tecnologia de redução de moléculas nocivas no efluente pode reverter esse quadro, apesar das grandes vantagens de usar a cloração.

Segundo Hise (1996), o estágio de cloração era o "cavalo de batalha" de todo processo de branqueamento após a polpação química[2]; isto é, servia para qualquer tipo de polpa celulósica.

> "Pode-se afirmar com segurança que nenhum outro produto químico pode atingir este desempenho com tanta economia." (HISE, 1996)

Um benefício do estágio de cloração é a solubilização de metais, que podem interferir no desempenho dos estágios seguintes de branqueamento e até causar reversões de alvura na polpa branqueada. Outra importante função do estágio de cloração é suavizar as variações do número *kappa* na polpa não branqueada.

---

[2]Hoje, utilizam-se também outros agentes como primeiro estágio de branqueamento, tais como o ozônio, oxigênio e dióxido de cloro.

Em branqueamentos tipo CEH (Cloração – Extração – Hipocloração), o cloro é utilizado para fragmentar a lignina em porções menores; facilitando a solubilização, para que seja removida em estágios subsequentes de branqueamento. Conforme Hise (1996), o cloro ataca a lignina seletivamente e causa pequena degradação na celulose, proporcionando um branqueamento mais fácil e possibilitando conseguir altas alvuras à polpa celulósica.

Tipicamente, utiliza-se de 4 a 6% de cloro para polpa *softwood*[3] e de 2 a 4% de cloro para polpa *hardwood*[4].

2.3.1.1. Equilíbrio cloro-água.

O cloro é solúvel em água até aproximadamente 0,1 mol por litro, sendo que cerca de 30% do cloro é hidrolisado em solução aquosa (FIGURA 1).

Conforme Hise (1996), o cloro parcialmente solúvel em água, existe em várias formas moleculares, governadas pelo pH do sistema. Cloro molecular (Cl_2) e ácido hipocloroso (HClO) estão presentes em equilíbrio e quantidades iguais para um pH igual a 2,0 a 25ºC, conforme EQUAÇÃO 2.

$$Cl_2 + H_2O \Leftrightarrow HClO + HCl \qquad (2)$$

Tanto ácido hipocloroso e ácido clorídrico dissociam-se em água para liberar o íon hidrogênio (H+). O ácido clorídrico é completamente dissociado no estágio de cloração normal, mas o ácido hipocloroso é ligeiramente dissociado, conforme equação:

$$HClO \Leftrightarrow H^+ + ClO^- \qquad (3)$$

As concentrações destas espécies químicas podem ser calculadas pelas seguintes equações:

[3]Softwood: Madeira de fibras longas.
[4]Hardwood: Madeira de fibras curtas.

$$K_1 = \frac{[HClO][H^+][Cl^-]}{[Cl_2]} = 3{,}94\text{x}10^{-4} \text{ em } 25ºC \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[ClO^-][H^+]}{[HClO]} = 5{,}6 \text{ x } 10^{-8} \text{ em } 25ºC \quad (5)$$

Onde K_1 e K_2 são as constantes de equilíbrio para as equações reversíveis 4 e 5.

Destas relações, predições podem ser feitas de como mudanças nas variáveis de processo afetam a distribuição das espécies reativas no sistema cloro-água e como afetam as reações que ocorrem no estágio de cloração. Operando o estágio de cloração em baixa concentração de fibras de celulose, o equilíbrio se desloca para a direita na EQUAÇÃO 2. Um efeito similar é observado quando a temperatura é aumentada e o sistema torna-se enriquecido em ácido hipocloroso em relação ao cloro molecular.

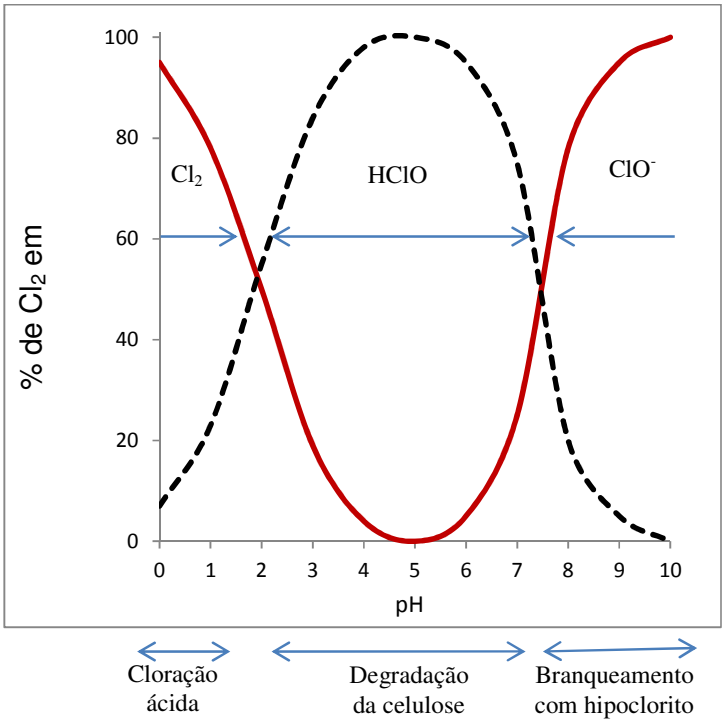


FIGURA 1 – EQUILÍBRIO QUÍMICO CLORO ÁGUA EM DIFERENTES VALORES DE PH

FONTE: REPRODUÇÃO CELULOSE E PAPEL TECNOLOGIA DA FABRICAÇÃO DA CELULOSE, (1998) PÁG. 449

A concentração de cloro em meio aquoso tem efeito no pH (FIGURA 1). Na medida em que o pH é acrescido, a espécie Cl_2 diminui, formando progressivamente

ácido hipocloroso (HClO). A espécie Cl_2 está completamente extinta em pH 5, quando a concentração de ácido hipocloroso é máxima. Subindo o pH de 5 até 10, a espécie HClO é decrescida progressivamente, dissociando-se em íons hipoclorito até sua completa extinção. A partir de pH 10, existe somente íons hipoclorito na solução alcalina. O pH é a variável de controle de processo mais importante para a forma do cloro presente no estágio de cloração.

Quando a concentração de hidrogênio iônico é diminuída progressivamente, a solução ficará mais alcalina e o ponto de equilíbrio da reação será deslocado para a direita de acordo com as relações dadas pelas equações 4 e 5. Em pH 10, o ácido hipocloroso é totalmente dissociado em íon hipoclorito (HISE, 1996) (CARDOSO, COELHO, *et al.*, 2006) (LIMA, RODÉS e PHILLIPP, 1988).

2.3.2. Hipocloração

Após o descobrimento da água de Javelle (cloro dissolvido em soda cáustica) em 1789 e o pó de branquear (hipoclorito de cálcio) em 1799, o hipoclorito foi o agente de branqueamento preferido para roupas e também para polpas de madeira enquanto o dióxido de cloro não era comercialmente disponível. Como o pó de branquear era vendido seco e acondicionado em barris, podia ser levado a grandes distâncias, a preços razoáveis (DENCE e REEVE, 1996).

Inicialmente, o hipoclorito era utilizado para o alvejamento da polpa em estágio único no qual a polpa celulósica em concentração de 3 a 4% era branqueada para descolorir grupos cromóforos da lignina e outras impurezas. Hoje os estágios de branqueamento com hipoclorito estão sendo substituídos, devido à formação de compostos nocivos tais como clorofórmio.

Existem diversas sequências de branqueamento, além da descrita acima, classificadas em três grandes grupos:

- Branqueamento convencional;
- Branqueamento ECF;
- Branqueamento TCF.

Branqueamento convencional é aquele que possui o cloro elementar no primeiro estágio, como agente oxidante, seguido de um estágio de extração alcalina e estágio de hipocloração.

O branqueamento ECF é aquele em que não há estágio com o cloro elementar (Cl_2), apenas cloro combinado, tais como dióxido de cloro (ClO_2), hipoclorito de sódio (NaClO), etc.., e por fim, o branqueamento tipo TCF, que não utiliza cloro livre nem combinado com outros elementos.

Exemplos de sequencias de branqueamento:

- Convencional: CEHH, CE_OH, CEDED
- ECF:ZED
- TCF: ZE_OP;

Onde:

Z: Ozônio;
E: Extração alcalina;
E_O: Extração alcalina oxidativa;
P: Peróxido de hidrogênio;
D: Dióxido de Cloro.

2.4. CARACTERIZAÇÃO DE EFLUENTE DE BRANQUEAMENTO

Segundo Bertazzoli e Pelegrini (2002), a indústria de papel e celulose é uma das atividades que emprega grandes volumes de água, liberando grandes quantidades de efluente produzidas por plantas de celulose e branqueamento espalhadas pelo mundo.

Segundo Peralta *et al.,* (1997), o processo de polpação *Kraft* solubiliza aproximadamente 90% da lignina presente na madeira para o “licor preto”.

A lignina é uma macromolécula aromática tridimensional de estrutura não uniforme. Para a obtenção da polpa celulósica, é necessário separar a lignina contida na madeira utilizando produtos químicos oxidantes (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002).

A lignina que não foi solubilizada durante o cozimento deverá ser removida no processo de branqueamento da polpa celulósica, por meio de agentes químicos oxidantes que fragmentam a lignina em moléculas de diferentes tamanhos, que podem apresentar grau variado de toxidade.

Também são comuns estruturas cloro-fenólicas no efluente de branqueamento em que se utiliza cloro elementar ou cloro ligado (dióxido de cloro, hipocloritos) (HISE, 1996).

Um processo de branqueamento comum possui estágio oxidação da lignina, estágio de extração da lignina oxidada, e estágios de alvejamento (DENCE e REEVE, 1996).

Um exemplo de branqueamento típico é aquele em que possui como primeiro estágio a cloração, utilizando gás cloro, seguido por um estágio de extração alcalina, com hidróxido de sódio, e dois estágios de hipocloração com hipoclorito de sódio.

O efluente deste tipo de branqueamento é uma mistura de efluentes de cada estágio do branqueamento, contendo altas concentrações de organoclorados, apresentando toxicidade elevada e resistente à oxidação nos processos de tratamentos biológicos convencionais (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002).

A planta de branqueamento é considerada a maior fonte de poluição de águas da indústria de celulose, contribuindo com 85% da cor total e 50% da DBO.

Os compostos presentes neste efluente são cloretos inorgânicos e derivados clorados da lignina e dos carboidratos, de difícil caracterização e de massa molecular variável. Compostos organoclorados lipofílicos de alta massa molecular são considerados aqueles de maior toxidez e mutagenicidade (DANILAS, 1988) (KRINGSTAD e LINDSTRÖM, 1984). Kringstad e Lindström(1984) citam alguns compostos específicos, identificados no efluente da cloração e extração alcalina, tais como ácido oxálico, ácido tricloropepnóico, ácido 2-cloro-tiofênico, 2,4 diclorofenol, tetracloroguaiacol, diclorovanilina; clorofórmio, tricloroetano e pentaclorobenzeno.

A toxidade do efluente clorado aumenta com o número de átomos de cloro ligados na molécula do composto (REEVE, 1996).

Vários compostos mutagênicos que foram identificados no efluente da cloração, dentre os quais as Cloroacetonas, e os derivados clorados do clorofuranona, e 2-cloropropenal são consideradas como principais contribuintes para a mutagenicidade de licor de cloração (KRINGSTAD e LINDSTRÖM, 1984).

Efluentes da extração alcalina contêm compostos que têm sido classificadas como cancerígenas. A toxicidade do licor de extração alcalina é atribuída principalmente à presença de ácido 3, 4, 5-tri-cloroguaiacol, tetracloroguaiacol, e aos ácidos mono e dicloroabiético. Destes, tetracloroguaiacol é o mais tóxico (KRINGSTAD e LINDSTRÖM, 1984).

Danilas (1988) sugere algumas medidas que podem ser adotadas para reduzir sensivelmente a formação dos compostos tóxicos durante o branqueamento, tais como realizar pré-branqueamento com oxigênio, para reduzir em até 50% a quantidade de lignina clorada ou alternativamente realizar pré-branqueamento com dióxido de cloro, que favorece reações de oxidação e fragmentação da lignina sem substituição de cloro no anel aromático, reduzindo assim a toxidez e mutagenicidade.

Além destas medidas, também sugere a recirculação dos filtrados ácidos e alcalinos separadamente, porém a recirculação pode exigir maior consumo de reagentes para manter a branqueabilidade e maior concentração de matéria orgânica nos filtrados.

A coloração de tais efluentes é bastante acentuada, bem como a concentração dos poluentes orgânicos.

2.5. TRATAMENTO DE EFLUENTES

Os processos convencionais utilizados no tratamento de efluentes são basicamente processos físico-químicos e biológicos. Processos físico-químicos são aqueles que separam fisicamente os particulados maiores e, por processos de floculação e precipitação, removem os contaminantes. Este tipo de tratamento implica na geração de lodos concentrados altamente contaminados (CERVANTES, ZAIA e SANTANA, 2009).

Os processos biológicos são aqueles em que os poluentes são eliminados por meio de microrganismos, que podem agir nas formas aeróbias e anaeróbias (FREIRE, PELEGRINI, *et al.*, 2000). Estes tratamentos demandam longos tempos de

residência e resultam em baixa eficiência na remoção de compostos recalcitrantes[5] e coloridos.

Outros processos alternativos são necessários para o tratamento de resíduos tóxicos que não podem ser degradados apenas por processos biológicos. Muitas pesquisas têm apontado os processos oxidativos avançados como um meio eficaz para a extinção de poluentes tóxicos em efluentes industriais, incluindo efluente de branqueamento de celulose (FREIRE, PELEGRINI, *et al.*, 2000) (NOGUEIRA e JARDIM, 1998) (ZIOLLI e JARDIM, 1997).

A seguir, uma breve revisão sobre os processos de tratamento de efluentes, e sua eficácia para a degradação de organoclorados.

2.5.1. Processo Biológico

Os tratamentos que utilizam processos biológicos são os mais utilizados, porque permitem tratar grandes volumes de efluentes de forma economicamente viável, embora sejam lentos.

Segundo Bertazzoli e Pelegrini (2002), determinados microrganismos tem capacidade limitada para degradar substâncias orgânicas tóxicas, podendo ter seu metabolismo prejudicado pelas variações de pH e concentrações dos poluentes do substrato. Citam ainda que pequenas diferenças estruturais de um composto poluente podem atrapalhar o funcionamento de um sistema biológico já estabelecido. Assim, tais microrganismos podem não reconhecer determinadas substâncias e degradá-las, ou pior, podem transformá-las em substâncias mais tóxicas que as originais.

O efluente de branqueamento convencional possui na sua constituição compostos organoclorados. Tais compostos tendem a ser resistentes à degradação biológica. Outro aspecto a ser observado é a cor dos efluentes líquidos. Embora não haja regulamentação, a cor interfere no processo de fotossíntese dos vegetais do

[5] Recalcitrantes: Compostos recalcitrantes ou refratários não são biodegradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento nos usuais tempos de retenção hidráulica aplicados sendo, então, lançados nos corpos aquáticos receptores. Devido ao efeito de acumulação, podem atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte. Além disso, os efeitos cancerígenos e mutagênicos eventualmente podem ser observados em humanos, como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (ALMEIDA, ASSALIN, *et al.*, 2004).

meio aquático, alterando o ecossistema, principalmente próximo às descargas de efluentes (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002).

Segundo Freire (2000), os tratamentos biológicos convencionais tem pouca eficiência na remoção de cor, podendo até apresentar cor mais acentuada após o tratamento.

Dependendo da natureza do receptor de elétrons, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios ou anaeróbios.

Nos processos aeróbios, que formam CO_2 e H_2O, o receptor de elétrons é oxigênio molecular.

Nos processos anaeróbios, que formam a CO_2 e CH_4, não há oxigênio molecular. Assim, outros átomos, como enxofre e nitrogênio, participam como receptores de elétrons (ex. NO_3^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}).

Este tipo de processo é usado principalmente para remoção da matéria orgânica presente nos efluentes industriais.

2.5.2. Processos aeróbios

Os processos aeróbicos fundamentam-se na utilização de bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular para seu desenvolvimento. Lagoas aeradas e sistemas de lodos ativados são as formas mais comuns na aplicação industrial (FREIRE, PELEGRINI, *et al.*, 2000).

O efluente que alimenta tais lagoas é submetido à ação de microrganismos durante vários dias. Desta forma, a toxidade aguda é removida com relativa facilidade. A toxidade crônica e a cor não são eficientemente reduzidas. Mesmo assim, problemas associados com perdas de substratos tóxicos por volatilização e contaminação de lençóis freáticos podem ser observados (FREIRE, PELEGRINI, *et al.*, 2000).

O tratamento por lodos ativados é eficiente, pois opera com pouco substrato e remove as toxicidades crônica e aguda em pouco tempo de aeração. Existem inúmeros microrganismos no lodo ativado, os quais reduzem um grande número de compostos (CHERNICHARO, 2006).

O processo de tratamento com lodo ativado desenvolvido na Inglaterra no século passado vem sendo utilizado em vários tipos de efluentes incluindo o tratamento de esgotos sanitários.

O alto custo de instalação e a geração de grandes quantidades de lodo são os principais inconvenientes associados ao tratamento biológico de efluentes.

Jacobsen *et al*. (1990) demonstraram que lodos ativados podem reter aproximadamente 50% do pentaclorofenol por adsorção quando o período de tratamento for inferior a 3 dias. Para tempos mais longos de tratamento, a biodegradação diminui a quantidade de material adsorvido.

Uma forte redução na toxicidade aguda foi observada por Freire *et al.* (2000) na degradação de moléculas de clorolignina quando empregado o fungo *Phanerochaete chrysosporium.* O fungo *Trametes villosa* provocou a degradação de 70% das cloroligninas do efluente de fábricas de celulose, na etapa de extração alcalina, em 24 horas de tratamento.

Um problema grave associado ao tratamento aeróbio de efluentes são as perdas de substratos tóxicos por volatilização. Alguns pesquisadores contornaram o problema, utilizando biorreatores operando com membranas.

2.5.3. Anaeróbio

Susarla *et al.,* (1997) demonstraram que ocorre a remoção do cloro de organoclorados por meio de processo anaeróbio utilizando bactérias presentes nos sedimentos de rios. Görisch e Adrian (2002) mencionaram processos parecidos aplicados no tratamento de compostos organoclorados, tais como clorofórmio, tetracloreto de carbono e outros. Em todos os casos, observou-se uma remoção do cloro, o que permitiu significativa redução da toxicidade do efluente.

Freire (2000) cita que a tendência é alternar tratamentos de efluentes anaeróbios-aeróbios. Isto aumenta a eficiência do processo de tratamento, com consequente redução do tamanho das estações e dos tempos de retenção.

2.5.4. Físico-Químico

Os tratamentos químicos tem sua aplicação em sistemas para purificação de ar, desinfecção e purificação de água e efluentes industriais (HOFFMANN, MARTIN, *et al.*, 1995). Hoffman (1995) cita que dentre os vários processos de eliminação dos compostos poluentes, há métodos de precipitação e a incineração.

A precipitação, segundo Alves, *et al.;* (2004), é a formação de uma substância insolúvel, que irá decantar. E então se aplicam métodos físicos, para remoção do precipitado. Este método promove somente mudança de fase de tais compostos, concentrando e transferindo o problema ambiental.

A incineração é um método de tratamento que utiliza temperatura superior a 1000ºC, para decompor materiais na presença de oxigênio promovendo a combustão e destruindo os compostos orgânicos, alterando sua natureza física, química e biológica (MORGADO e FERREIRA, 2006).

Segundo Freire*, et al.,* (2000), a combustão incompleta pode liberar dioxinas para o ambiente, um produto com ação carcinogênica e persistente no meio ambiente.

A ação tóxica de tais espécies pode ser observada em microrganismos aquáticos, nos quais é comum o aparecimento de anormalidades no sistema reprodutivo e imunológico.

2.5.5. Processos oxidativos avançados (POA)

Freire (2000) comenta que muitas técnicas para tratar efluentes da indústria celulósica foram testadas, mas há uma necessidade crescente de técnicas mais eficazes. Os processos oxidativos avançados (POA) seriam uma alternativa viável, dentre as novas técnicas, para tratar compostos orgânicos recalcitrantes.

Nestes processos de branqueamento da polpa normalmente realizados com cloro, são produzidos diversos compostos organoclorados, muitos dos quais altamente tóxicos para os seres vivos, como, clorofenóis, cloroguaiacóis, dioxinas, furanos, entre outros (FIGURA 2).

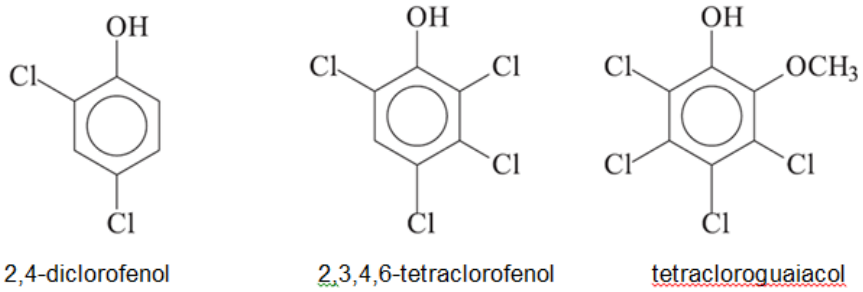


FIGURA 2 – EXEMPLOS DE COMPOSTOS ENCONTRADOS EM EFLUENTES DE INDÚSTRIAS FABRICANTES DE CELULOSE

FONTE: ADAPTAÇÃO (FREIRE, PELEGRINI, *et al.*, 2000)

O trabalho de Bertazzoli e Pelegrini (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002) mostra a eficácia do tratamento de efluentes da indústria de celulose aplicando processo fotocatalítico, com redução significativa da matéria orgânica presente no efluente, conseguindo valores superiores àqueles conseguido com tratamentos biológicos. Isso se deve à toxidez de tais efluentes, que acaba destruindo os microrganismos presentes no tratamento biológico.

Os processos oxidativos avançados viabilizam o tratamento de efluentes, pelo baixo custo e pela eficácia. Tais processos não geram resíduos; não havendo, portanto, necessidade de preocupação com lodo ou outros resíduos (BAZANELLA, MARQUES e SILVA, 2010).

Os POAs se baseiam na geração do radical hidroxila (•OH). Este radical é um forte oxidante e pode promover a rápida degradação de vários compostos poluentes (TIBURTIUS, PERALTA-ZAMORA e LEAL, 2004).

O Quadro 2 mostra o potencial de oxidação do radical hidroxila comparado à algumas outras espécies químicas oxidantes. Conforme ilustrado, os radicais hidroxilas são capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos

Foram descobertos diversos processos de produção do radical hidroxila (QUADRO 3), geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatálise e o reagente de Fenton (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Espécie	Potencial de oxidação (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxil	2,80
Oxigênio (atômico)	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical peróxido	1,70
Permanganato	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de Cloro	1,57
Ácido hipocloso	1,49
Ácido hipoiódico	1,45
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

QUADRO 2 – COMPARAÇÃO DO POTENCIAL OXIDAÇÃO DE VÁRIAS ESPÉCIES QUÍMICAS

FONTE: (LEGRINI, OLIVEROS e BRAUN, 1993)

Processos Homogêneos		Heterogêneos
Sem irradiação	Com irradiação	Com irradiação
O_3	O_3/UV	Catalisador/UV
O_3/H_2O_2	H_2O_2/UV	Catalisador/H_2O_2/UV
O_3/OH^-	O_3/H_2O_2/UV	
$H2O_2/Fe^{2+}$	H_2O_2/Fe^{2+}/UV	

QUADRO 3 – CLASSIFICAÇÃO DE SISTEMAS PARA PRODUÇÃO E RADICAL HIDROXILA.

2.5.5.1. Oxidação com ozônio (O_3)

Segundo Almeida *et al.*, (2004) o ozônio teve seus custos de energia diminuídos devido aos avanços nos sistemas de geração, viabilizando a utilização deste processo para redução de contaminantes em efluentes.

O ozônio é um gás constituído pela forma alotrópica do oxigênio tri-atômico (O_3). É muito instável, possui alto poder oxidante e reativo, conforme QUADRO 2.

A sua instabilidade é interessante, pois se decompõe rapidamente em oxigênio diatômico, menos reativo, assim pequenos vazamentos não põe em risco o meio ambiente. O potencial de oxidação do ozônio reduz o tempo de tratamento de efluentes (SILVA, LUVIELMO, *et al.*, 2011)

O ozônio é eficiente na degradação de uma variedade de poluentes em fase líquida, bem como na remoção de odores em fase gasosa (ALBRECHT, 2007).

O ozônio se decompõe em meio aquoso, formando oxigênio diatômico e radical oxigênio (O•), e este podo reagir com a água, formando radicais hidroxila, conforme a EQUAÇÃO 6:

$$+ H_2O \rightarrow 2HO\bullet \qquad (6)$$

A ação do ozônio em compostos orgânicos ocorre de duas formas:

- Reação direta: envolvem o ozônio molecular
- Reação indireta: envolvem reações de radicais hidroxilas (•OH).

Nas reações diretas, pequenas doses de ozônio junto a compostos dissolvidos são bastante seletivas e efetivas, porém lentas.

A reação direta ocorre em pH ácido, favorecendo a oxidação via ozônio molecular, que é mais seletivo. O aumento do pH favorece a formação de radicais •OH (reação indireta) (GUIMARÃES, JUNIOR, *et al.*, 2010).

As reações por via indireta, por intermédio dos radicais hidroxilas são mais energéticas e não seletivas (ASSALIN e DURÁN, 2006); (GONÇALVES, 2003); (FREIRE, PELEGRINI, *et al.*, 2000).

2.5.5.2. Oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2)

As reações entre ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) iniciam-se com a transferência de elétrons do peróxido de hidrogênio, produzindo o íon hidroperóxido (HO_2^-). Em seguida, o íon hidroperóxido reage com ozônio produzindo O_3^- e radicais hidroxila (OH^-) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Segundo Almeida (2004), os processos que utilizam ozônio combinado ao peróxido de hidrogênio em meio alcalino são viáveis para o tratamento de efluentes de produção de celulose, sendo uma tecnologia eficiente para a remoção da cor, fenóis totais e outros compostos recalcitrantes.

2.5.5.3. Oxidação com ozônio com irradiação ultravioleta (UV/O_3)

Freire *et al.*; (2000) demonstraram que o ozônio pode formar o radical hidroxila na presença de radiação ultravioleta (UV), conforme EQUAÇÕES 7 e 8 :

$$O_3 + H_2O \xrightarrow{h\nu} H_2O_2 + O_2 \quad (7)$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\ \bullet OH \quad (8)$$

Dessa forma, existem ao mesmo tempo três processo e degradação: a fotólise direta, a ozonização direta e a oxidação por radicais hidroxilas, que geram reações rápidas e não seletivas.

Estas espécies iniciam uma reação em cadeia resultando na degradação de compostos normalmente refratários à simples ozonização, sendo convertidos rapidamente em CO_2 e H_2O (NAVES, 2009).

2.5.5.4. Oxidação com peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta (UV/O_3)

A luz visível ou ultravioleta ($h\nu$) pode decompor o peróxido de hidrogênio em solução formando dois radicais •OH, conforme Equação 9, e desta forma também degradando substâncias químicas presentes no efluente, oxidando-as, como descrito nas reações (FREIRE, PELEGRINI, *et al.*, 2000).

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2\ \bullet OH \quad (9)$$

A estabilidade do peróxido de hidrogênio varia em função do pH e da temperatura, sendo que maiores temperaturas favorecem a sua decomposição. Em

pH básico também há a decomposição do H_2O_2, portanto deve-se ter atenção ao pH do meio reacional (GONÇALVES, 2003).

É importante que o meio reacional seja límpido, para a melhor difusão da luz ultravioleta e assim aumentar o rendimento da reação.

2.5.5.5. Oxidação com reação Fenton e peróxido de hidrogênio (Fe^{2+}/H_2O_2)

O processo de oxidação Fenton, também chamado reação de Fenton, consiste na decomposição em meio ácido do peróxido de hidrogênio na presença de íons ferrosos, levando a formação de radicais hidroxila, responsáveis pelas reações de oxidação (LEGRINI, OLIVEROS e BRAUN, 1993), conforme Equação 10.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^- \quad (10)$$

Diversos trabalhos utilizando o processo Fenton para a degradação de espécies de interesse ambiental são relatados na literatura.

Dentre outros, é possível destacar a mineralização eficiente de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em solos contaminados (TIBURTIUS, PERALTA-ZAMORA e LEAL, 2004).

O processo de oxidação Fenton é indicado para aumentar a biodegradabilidade do contaminante visando posterior tratamento biológico (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

2.5.5.6. Oxidação com reação Fenton e peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta (UV/ Fe^{2+}/H_2O_2)

Melhorias importantes na eficiência do processo Fenton foram reportadas recentemente quando utilizado sistemas assistidos por radiação ultravioleta (Equação 11).

Foi verificado que a taxa de degradação de material orgânico pela reação Fenton pode ser acrescida quando irradiado com luz ultravioleta.

Este aumento na eficiência da reação é atribuído à geração de quantidades adicionais de radical hidroxila, por foto redução de íons férricos formados durante a reação de Fenton. A foto redução leva à regeneração dos íons ferrosos.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO\bullet \quad (11)$$

$$Fe^{3+} + H_2O \xrightarrow{hv} Fe^{2+} + H^+ + HO\bullet \quad (12)$$

O sistema foto Fenton (EQUAÇÃO 12) demanda menos energia em relação ao Fenton convencional (EQUAÇÃO 11), sendo esta uma grande vantagem (LEGRINI, OLIVEROS e BRAUN, 1993). De acordo com Tiburtios *et al.*; (2004), a geração do radical hidroxila a partir de peróxido de hidrogênio requer energia correspondente a comprimentos de onda da ordem de 254 nm. O sistema foto-Fenton pode se processar com radiação visível (410 nm).

2.5.5.7. Fotocatálise heterogênea

2.5.5.7.1. Catalisador disperso no meio líquido

Na fotocatálise heterogênea com catalisador disperso em meio líquido, o catalisador encontra-se na mesma fase dos compostos a serem degradados, pois consistem em um sistema onde o catalisador está disperso no efluente a ser tratado. Este deve ser, portanto, um sistema em batelada, geralmente aplicado para efluentes líquidos (LACEY e SCHIRMER, 2008).

2.5.5.7.2. Catalisador imobilizado

No sistema da fotocatálise heterogênea com catalisador imobilizado, o catalisador é fixado a um material suporte, colocado em meio ao fluxo de efluente a ser tratado, seja este líquido ou gasoso (RODRIGUES, ZIOLLI e GUIMARÃES, 2007), (FERREIRA e DANIEL, 2004).

2.5.5.7.3. Processo fotocatalítico

Nogueira e Wilson (1998) afirmam que a fotocatálise teve sua origem em pesquisas com células foto eletroquímicas realizadas por Fujishima (1967), buscando produzir combustíveis mais baratos ao transformar energia solar em energia química.

A fotocatálise é um processo que envolve reações de oxirredução induzidas por radiação ultravioleta na superfície de semicondutores minerais (catalisadores) como, por exemplo, ZnO, TiO_2, CdS, WO_3, BiO_3, ZnS e Fe_2O_3 (TIBURTIUS, PERALTA-ZAMORA e LEAL, 2004) (BERTAZZOLI e PELEGRINI, 2002).

Um dos catalisadores comumente utilizado na fotocatálise é o dióxido de titânio (TiO_2). Este catalisador possui características importantes, tais como baixo custo, atóxico, insolúvel em água, estabilidade química em grande faixa de pH. Outra grande vantagem é a possibilidade de ativação pela luz solar, reduzindo assim os custos de energia empregada no processo (NOGUEIRA e JARDIM, 1998) (RODRIGUES, ZIOLLI e GUIMARÃES, 2007).

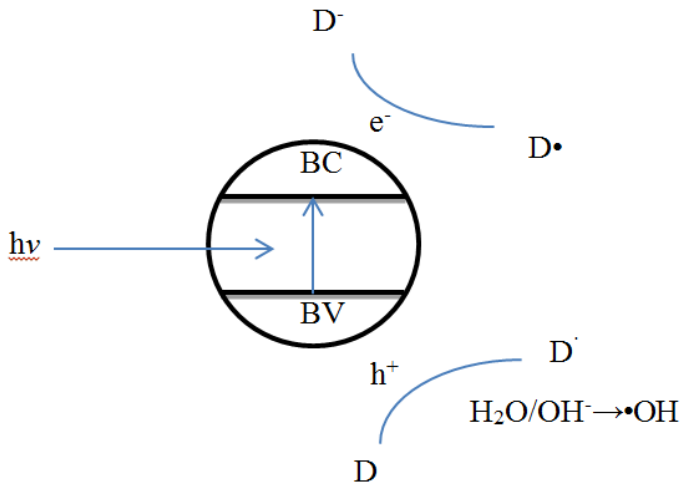


FIGURA 3 – PRINCÍPIOS ELETRÔNICOS DE UM PROCESSO FOTOQUÍMICO BV: BANDA DE VALÊNCIA; BC: BANDA DE CONDUÇÃO; e-: ELÉTRON; h+: LACUNA; hv : RADIAÇÃO (UV); D: SUBSTRATO ORGÂNICO; D-: ESPÉCIE REDUZIDA, D•: ESPÉCIE OXIDADA
FONTE: Ziolli, et al., (1997)

O processo de fotocatálise apresenta grande importância dentre as novas alternativas para a degradação de poluentes organoclorados (OLLER, MALATO e SÁNCHEZ-PÉREZ, 2010). Trata-se de um processo fotoquímico em que uma

espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) (RODRIGUES, ZIOLLI e GUIMARÃES, 2007). A região entre as duas bandas é denominada “bandgap” (

FIGURA 3). Com o elétron promovido para a BC criam-se sítios oxidantes e com a lacuna (h+) gerada na BV, criam-se sítios redutores capazes de catalisar reações químicas o que pode ter grande utilidade no tratamento de efluentes industriais. A degradação dá-se por meio da oxidação do material orgânico e que pode resultar em CO_2 e H_2O (FREIRE, PELEGRINI, *et al.*, 2000) (NI, LEUNG, *et al.*, 2007).

2.5.6. Mecanismo das reações na fotocatálise

Segundo Ziolli e Jardim (1997), para se compreender o mecanismo da reação do TiO_2 na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos é necessário a compreensão de mecanismos distintos da química do estado sólido, de interface e de solução. Começando pelo semicondutor puro e chegando na mineralização dos compostos, ou seja, CO_2 e H_2O.

O processo de fotocatálise é iniciado pela absorção de fótons, com energia maior ou igual à energia do “bandgap” do TiO_2, que é de 3,2eV, para produzir elétrons (e^-) na banda de condução, e lacunas (h+) na banda de valência do semicondutor (EQUAÇÃO 13). As lacunas fotogeradas (h+) podem reagir com moléculas de água ou grupos hidroxilas adsorvidas sobre a superfície do dióxido para produzirem radicais hidroxilas (NI, LEUNG, *et al.*, 2007).

Ziolli e Jardim (1997) mostraram em seu trabalho o seguinte mecanismo para fotocatálise utilizando TiO_2 como catalisador:

Em meio aquoso, a água é adsorvida na superfície do dióxido de titânio (Ti^{IV}) (EQUAÇÃO 13).

$$Ti^{IV} + H_2O \rightarrow Ti^{IV} - H_2O \qquad (13)$$

Nesta situação o oxigênio da molécula de água (EQUAÇÃO 14) aproxima-se do átomo de titânio na cela cristalina do óxido, formando um complexo. Um dos

átomos de hidrogênio é dissociado da molécula de água e liga-se ao átomo de oxigênio do óxido.

$$Ti^{IV} + H_2O + O_L^{2-} \rightarrow Ti^{IV}{-}OH^- + O_LH^- \quad (14)$$

Alguns compostos orgânicos presentes no meio aquoso podem ser adsorvidos sobre o catalisador (EQUAÇÃO 15).

$$sítios + R_1 \rightarrow R_{1ads} \quad (15)$$

A excitação do semicondutor acontece quando o sistema é iluminado com luz ultravioleta (EQUAÇÃO 16). A luz ultravioleta (hv) é recebida no "*bandgap*" do óxido. Para se tornar condutivo, o "bandgap" do dióxido de titânio necessita de energia igual ou maior que 3,2 eV. Isso faz com que um elétron seja promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) do semicondutor, criando uma lacuna (ou buraco), que é um espaço deixado pelo elétron promovido.

$$TiO_2 + hv \rightarrow e_{BC}^- + h_{BV}^+ \quad (16)$$

A Equação 17 mostra a formação do radical hidroxila. A molécula de água adsorvida na partícula de óxido de titânio cede um elétron para a lacuna formada na banda de valência do óxido e assim o radical hidroxila é formado.

$$Ti^{IV} - H_2O + h_{BV}^+ \rightarrow Ti^{IV}(\bullet\,\mathrm{OH}) + H^+ \quad (17)$$

Este radical hidroxila inicialmente associado ao titânio no óxido, recebe um elétron do substrato próximo, oxidando-o de forma indireta, conforme Equação 18.

$$Ti^{IV}(\bullet\,\mathrm{OH}) + R_1 \rightarrow Ti^{IV} + R_2 \quad (18)$$

O substrato adsorvido na partícula de dióxido de titânio (EQUAÇÃO 15; pág. 46) será oxidado de forma direta quando iluminada pela radiação ultravioleta (EQUAÇÃO 19).

$$h_{BV}^{+} + R_1 \rightarrow {R_{1ads}}^{+} \quad (19)$$

Onde:

h^+ = lacuna fotogerada;

e^- = elétron fotogerado;

BV = banda de valência do semicondutor;

BC = banda de condução do semicondutor;

O_L^{2-} = oxigênio do retículo do TiO_2;

R_1 = substrato (matéria orgânica);

R_2 = substrato oxidado.

Subscrito *ads* = adsorvido.

2.5.7. A luz, uma radiação eletromagnética.

> "Uma carga elétrica em repouso gera um campo elétrico em sua volta. Se esta carga estiver em movimento, o campo elétrico, em uma posição qualquer, estará variando no tempo e gerará um campo magnético que também varia com o tempo. Estes campos, em conjunto, constituem uma onda eletromagnética, que se propaga mesmo no vácuo. James Clerk Maxwell (1831-1879) demonstrou que a luz é uma onda eletromagnética" (JATENCO, 2008).

A teoria eletromagnética foi desenvolvida partir dos trabalhos de James C. Maxwell (1831-1879) e mostrou que a luz visível e as radiações ultravioleta, visível e infravermelha representam uma pequena parcela do espectro de radiação eletromagnética (FIGURA 13). Ainda nos trabalhos de Maxwell foi mostrada a relação entre a cor e o comprimento de onda eletromagnético, bem como foi observado que a frequência da onda eletromagnética crescia do infravermelho para o ultravioleta (JATENCO, 2008).

A faixa de radiações das ondas eletromagnéticas detectada pelo olho humano (visível) situa-se entre 380 nm e 780 nm.

Esta faixa do espectro situa-se entre a radiação infravermelha e a ultravioleta. Para cada frequência da luz visível é associada uma cor (FREITAS, 2009)

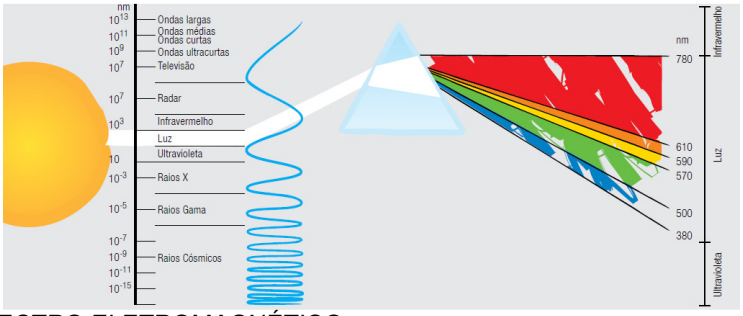


FIGURA 4 – ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO

FONTE: ILUMINAÇÃO: CONCEITOS E PROJETOS (ANTONELLI e LEPTICH, 2009)

Segundo Pimenta (2001), o físico alemão Albert Einstein (1879-1955) demonstrou que a radiação eletromagnética se compõe de pacotes indivisíveis de energia, denominados fótons, e que a energia de um fóton é proporcional à frequência da onda. Assim, quanto maior a frequência da onda eletromagnética, maior sua energia. Isso justifica o emprego de radiação ultravioleta no tratamento fotoquímico, pois a alta frequência UV é mais energética.

Nome	Abreviação	Faixa de comprimento de onda (nm)
Ultravioleta	UV	100 nm a 400 nm
Ultravioleta de vácuo	VUV	10 nm a 200 nm
Ultravioleta extremo	EUV	10 nm a 121 nm
Ultravioleta longínquo	FUV	122 nm a 200 nm
Ultravioleta C	UVC	100 nm a 280 nm
Ultravioleta médio	MUV	200 nm a 300 nm
Ultravioleta B	UVB	280 nm a 315 nm
Ultravioleta próximo	NUV	300 nm a 400 nm
Ultravioleta A	UVA	315 nm a 400 nm
Espectro Visível	VIS	380nm a 780 nm
Infravermelho próximo	IR-A	760 nm a 1,40 µm
Infravermelho médio	IR-B	1,40 µm a 3,00 µm
Infravermelho distante	IR-C	3,00 µm a 1,00 mm

QUADRO 4 – FAIXAS DE COMPRIMENTO DE ONDAS PARA OS ESPECTROS INFRAVERMELHO, VISÍVEL E ULTRAVIOLETA

FONTE: **(ISO 21348, 2007)**

O espectro eletromagnético da luz foi dividido em várias faixas, conforme seu comprimento de onda, em radiação infravermelha, visível e ultravioleta (QUADRO 4) (ISO 21348, 2007).

A distribuição espectral da ampola de vapor de mercúrio de alta pressão é mostrada na FIGURA 5, onde os principais picos estão indicados. Observa-se que as maiores emissões estão na faixa de ultravioleta MUV e UVA.

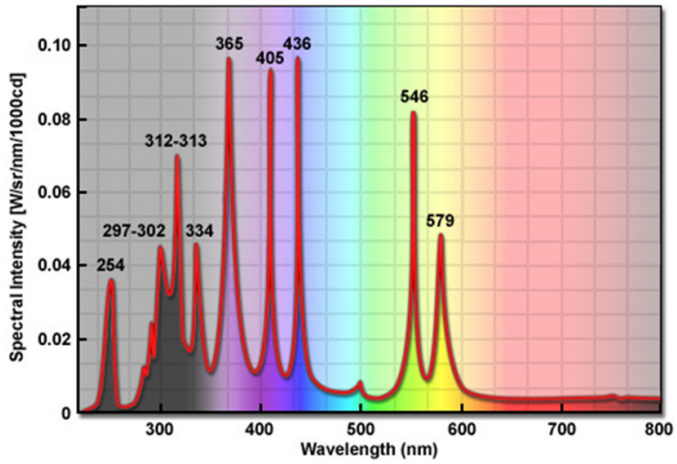


FIGURA 5 – DISTRIBUIÇÃO ESPECTRAL DE LÂMPADA DE VAPOR DE MERCÚRIO DE ALTA PRESSÃO.

FONTE: ZEISS **(DAVIDSON, 2011)**

O trabalho de Dharma e Pisal (2009) mostra que a absorbância do dióxido de titânio (TiO_2) a partir de 410,57 nm é mínima, em uma faixa de 250 a 800 (UVM/VIS) nm.

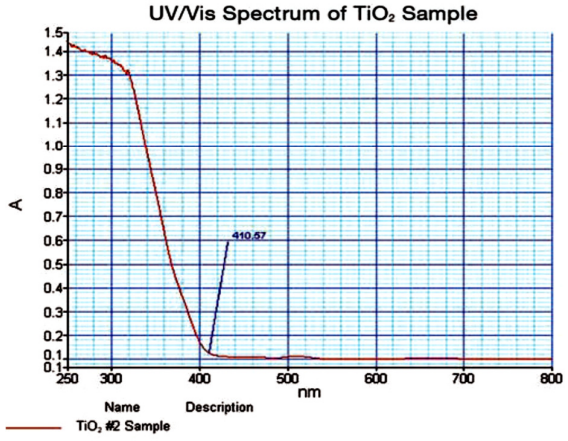


FIGURA 6 – ABSORBÂNCIA DE LUZ NOS COMPRIMENTOS DE ONDA ENTRE 250 E 800 NM.

FONTE - **(DHARMA e PISAL, 2009)**

Isso significa que o *bandgap* do dióxido e titânio somente permite a passagem de elétron quando recebe luz com comprimento de ondas inferiores a 410,57 nm, e no caso, a ampola de vapor de mercúrio de alta pressão consegue emitir luz neste comprimento de onda, tal como apresentado na Figura 5.

2.5.8. Lâmpada vapor de mercúrio alta pressão (VHg)

A lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão emite luz visível e ultravioleta. Ela é formada por um tubo de descarga de quartzo para suportar elevadas temperaturas, possuindo nas extremidades um eletrodo. No interior do quartzo, há uma espiral de tungstênio, recoberta com material emissor de elétrons. Junto a um dos eletrodos principais existe um terceiro elétrodo de partida que aquece a lâmpada formando um arco elétrico, ionizando o gás formando o vapor de mercúrio. O período de ignição tem a duração de alguns segundos. Lentamente, com o aquecimento do meio interno, a pressão dos vapores vai crescendo, com o consequente aumento do fluxo luminoso produzido. Suas características estão relacionadas no Quadro 5. A cor da luz emitida é branco-azulada (FREITAS, 2009).

Informações	*Valor*	*Unidade*
Código do Produto	HQL250	
Potência	250	W
Tensão	220	V
Corrente	1,14	A
Fluxo Luminoso	12500	Lm
Eficiência Luminosa	50	Lm/W
Base	E40	
Dimensões (Diâmetro x Comprimento)	210x89	mm

QUADRO 5 – INFORMAÇÕES TÉCNICAS SOBRE A LÂMPADA OSRAM HQL250 DE 250 W

FONTE: EMBALAGEM DO PRODUTO

2.5.9. Lâmpada mista (LM)

A lâmpada mista (Golden, Brasil) combina a lâmpada de vapor de mercúrio e a lâmpada de filamento incandescente em um único elemento. A lâmpada mista é ligada diretamente na rede elétrica, não necessitando de equipamento auxiliar.

Suas características estão relacionadas no Quadro 6. A cor da luz é branco-azulada (RODRIGUES, 2002). O meio interno contém gás inerte (argônio), para evitar a oxidação e queima do tungstênio.

O bulbo da lâmpada é revestido na parede interna com fósforo que converte grande parte da radiação ultravioleta em luz visível.

Informações	*Valor*	*Unidade*
Código do Produto	2891	
Potência	250	W
Tensão	220	V
Corrente	1,2	A
Fluxo Luminoso	5200	Lm
Eficiência Luminosa	20,8	Lm/W
Base	E27	
Dimensões (Diâmetro x Comprimento)	91x230	mm

QUADRO 6 – INFORMAÇÕES TÉCNICAS SOBRE A LÂMPADA GOLDEN MISTA DE 250 W.
FONTE: EMBALAGEM DO PRODUTO

2.5.10. Ampola ultravioleta (UV)

Nas lâmpadas de vapor de mercúrio, a luz é produzida pela combinação de excitação e fluorescência. O arco da descarga elétrica produz no mercúrio do tubo energia visível na região azul e do ultravioleta. O bulbo externo da lâmpada de vapor de mercúrio (FIGURA 7) foi removido para a utilização da ampola interna como fonte de energia ultravioleta.

Esse tipo de lâmpada exige um reator para sua estabilização e também para proporcionar a tensão elétrica necessária à sua partida (RODRIGUES, 2002)

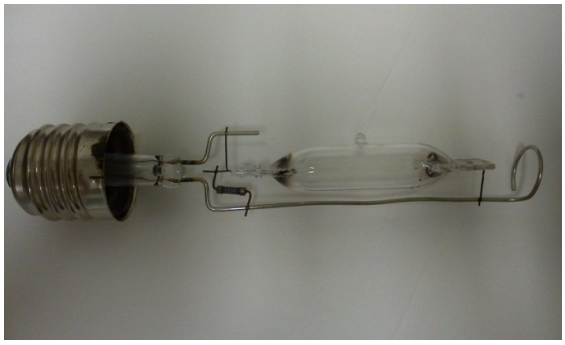


FIGURA 7 – AMPOLA DA LÂMPADA ULTRAVIOLETA USADA COMO FONTE DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente de branqueamento foi produzido em laboratório de maneira controlada (FIGURA 8). Assim, a contaminação de outros produtos químicos ou efluentes de outras fontes foi evitada. Uma pequena porção de polpa de celulose foi produzida e branqueada proporcionando um volume de 37L de efluente.

Três porções, com 3L cada, foram separadas e submetidas à fotocatálise no reator fotocatalítico. Para este estudo, foi fixado o valor de $1g.L^{-1}$ de catalisador. Não foi objetivo neste trabalho estudar a melhor relação de massa de catalisador para volume de efluente. Assim, cada porção recebeu $1g.L^{-1}$ de dióxido de titânio (TiO_2) e foi agitada durante todo o período a que foi submetido à radiação luminosa distinta.

Esse efluente foi submetido a até 240min de iluminação.

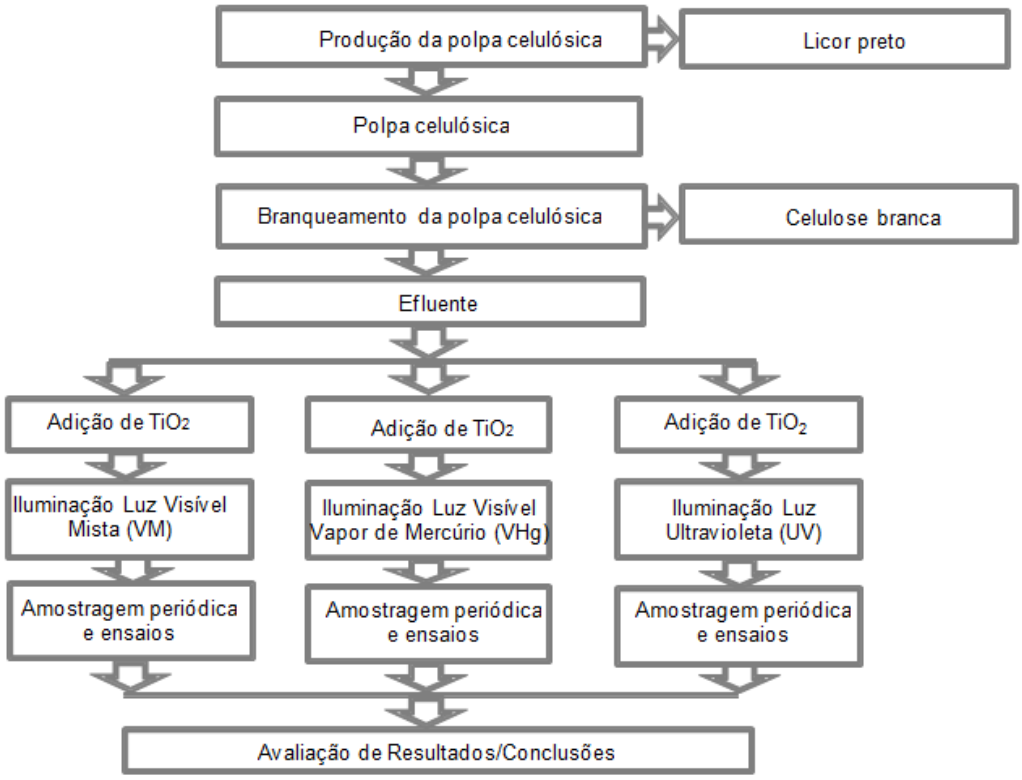


FIGURA 8 – FLUXOGRAMA DO DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

A primeira porção foi irradiada por luz visível produzida por lâmpada mista. Alternativamente, outra porção foi irradiada por luz visível produzida por lâmpada de

vapor de mercúrio. A terceira porção foi irradiada por luz ultravioleta, produzida por ampola[6] de vapor de mercúrio de alta pressão sem o bulbo de proteção.

3.1. PRODUÇÃO DA POLPA DE MADEIRA

A madeira utilizada para o cozimento foi *Pinus taeda* com 16 anos de idade. A madeira foi previamente reduzida a cavacos em picador industrial, sendo produzidos e gentilmente fornecidos por uma empresa da região de Telêmaco Borba no Paraná. Os cavacos foram selecionados manualmente entre 25 e 30 mm de comprimento para padronizar o cozimento.

3.1.1 Teor de umidade do cavaco

O teor de umidade da madeira foi medido pelo método de secagem em estufa a 105ºC até peso constante calculado pela Equação 20.

$$Us_m = \frac{(Pu_m - Ps_m)\times 100}{Pu_m} \tag{20}$$

Onde

Us_m: Umidade, em percentagem;

Ps_m: Peso seco da madeira, em gramas;

Pu_m: Peso úmido da madeira; em gramas.

[6] Ampola de vapor de mercúrio de alta pressão. Lâmpada de vapor de mercúrio após remoção do invólucro de vidro.

3.1.2 Teor de extrativos

Os teores de extrativos da madeira foram determinados com uso de água quente, diclorometano (Reagen, Brasil) e mistura álcool-tolueno (1:2) (Reagen, Brasil) em extratores tipo *soxhlet*.

A madeira foi reduzida a serragem em moinho tipo Willey para determinar o teor de extrativos totais. A fração utilizada foi aquela que ficou retida entre peneiras de 40 e 60 mesh. Foram realizadas extrações sequenciais de compostos solúveis em água quente, em diclorometano e em álcool-tolueno.

Uma quantidade conhecida (Si) de serragem seca foi adicionada à água em ebulição para a remoção da parcela de extrativos solúveis em água quente, durante 3 horas.

Após a extração de solúveis em água quente, a serragem foi filtrada e secada em estufa até peso constante. A serragem seca foi levada ao extrator soxhlet, juntamente com o solvente orgânico diclorometano. O tempo de extração foi de 4 horas. Após este tempo, a serragem foi secada em estufa, até peso constante. Por último, depois da extração em diclorometano, a serragem seca foi levada ao extrator soxhlet, juntamente com a mistura de solvente orgânico álcool-tolueno, na proporção de 1:2. O tempo de extração foi de 4 horas. Após este tempo, a serragem foi secada em estufa, até peso constante (Sf).

O teor de extrativos foi calculado pela Equação 21.

$$Et = \frac{Si - Sf \times 100}{Si} \tag{21}$$

Onde

Et: Teor de extrativos totais presente na amostra, em %;

Si: Massa seca de serragem inicial, em gramas;

Sf: Massa seca de serragem final, em gramas.

A determinação da lignina Klason é realizada a partir de 300mg (Sse) da serragem livre de extrativos (Sf), à qual foi adicionada 3mL de H_2SO_4 a 72% (resfriado a 10ºC). A mistura foi mantida em banho-maria a 30 ± 2ºC durante 1 hora, misturando frequentemente com auxílio de bastão de vidro. Após, foi adicionado 84mL de água destilada quente a 80ºC e elevado a temperatura até ebulição, por 50

minutos, mantendo o volume de líquido pela adição de água destilada quente. Em seguida, o material foi filtrado em cadinho sinterizado tarado. O material foi lavado com 700mL de água quente e levado à secar em estufa a 105 ± 3ºC até peso constante (Pl) (EQUAÇÃO 22), resultando na lignina insolúvel;

$$Li = \frac{Pl \times 100}{Sse} \tag{22}$$

Onde

Li: Lignina insolúvel %;

Sse: Massa seca de serragem sem extrativos.

Para a análise do teor de lignina solúvel, deve-se transferir o filtrado obtido para um balão volumétrico de 1000mL e completado o volume com água destilada;

Deve-se preparar uma prova em branco diluindo-se 3mL de ácido sulfúrico 72% para 1000mL.

Ajustar em espectrofotômetro em zero de absorbância no comprimento de onda 215 nm e 280 nm para a prova em branco (B). Em seguida, fazer a leitura do filtrado em cada comprimento de onda (215nm (L_{215}) e 280nm(L_{280})).

O cálculo da percentagem de lignina insolúvel é realizado pela Equação 23:

$$Ls = \frac{(4{,}53 \times (l_{215} - B)) - (l_{280} - B)}{300 \times Sse \pm 100} \tag{23}$$

Onde

Ls: Lignina solúvel em %;

Sse: Massa seca de serragem sem extrativos;

L_{215}: Absorbância da amostra em 215 nm;

L_{280}: Absorbância da amostra em 280 nm;

B: Absorbância da prova em branco.

A lignina total é calculada pela soma da percentagem de lignina insolúvel e solúvel (EQUAÇÃO 24);

$$Lt = Ls + Li \tag{24}$$

Onde

Lt: Lignina total, em %;Ls:

Lignina solúvel, em %;

Li: Lignina insolúvel, em %;

Para calcular o valor de holocelulose utiliza-se a seguinte expressão (EQUAÇÃO 25):

$$H = 100 - Lt - Et \qquad (25)$$

H: Holocelulose, em %

Lt: Lignina total, em %;

Et: Teor de extrativos totais presente na amostra, em %.

3.1.3 Produção de polpa de celulose bruta

O licor de cozimento foi produzido em laboratório, a partir de 240g hidróxido de sódio P.A.[7] (SYNTH, Brasil) 150g de sulfeto de sódio P.A. (VETEC, Brasil), para 2 litros de solução.

A concentração dos constituintes da solução de cozimento, conhecido como licor branco, foi realizada por titulometria, determinando desta forma a concentração de álcali total titulável, álcali ativo, álcali efetivo, a relação percentual de sulfeto de sódio pelo álcali ativo, conhecida como sulfidez.

O cozimento foi realizado adotando os parâmetros usuais de fábricas de processo químico de polpação tipo Kraft destinada ao branqueamento, descrito por Assumpção, Pinho et al., (1988) e Danilas (1988):

- Álcali sobre madeira seca: 15%;
- Taxa de diluição: 4:1 $l.kg^{-1}$
- Temperatura máxima: 170ºC
- Número Kappa: 30

Foram realizados cinco cozimentos exploratórios, para conseguir deslignificação resultante em número Kappa próximo a 30, que segundo Danilas (1988) e Vasconcelos (2005), é um valor apropriado ao branqueamento.

Os cálculos de cozimento foram realizados com base no teor seco de cavacos, na taxa de diluição na concentração da solução alcalina e no volume do digestor.

[7] P.A. : Para Análise, Produto destinado a laboratórios, com alta pureza.

A madeira foi cozida em digestor rotativo marca Regmed modelo AU 20 (FIGURA 9) modificado para quatro câmaras de cozimento. A temperatura inicial foi de 27ºC. Após alimentar o digestor com a madeira e solução alcalina calculada, o digestor foi fechado e então ligado o equipamento. As medidas de temperatura foram determinadas a cada 2 minutos e realizadas degasagens[8] a cada incremento de 5ºC até 95ºC, para expulsar o ar liberado do interior dos cavacos. A partir de 95ºC de temperatura não foram mais realizadas degasagens, para evitar perda de licor devido ebulição. O aquecimento continuou com a rampa de subida de temperatura até atingir a temperatura máxima; sempre determinando a temperatura a cada 2 minutos para controle de aquecimento. A temperatura ao atingir 170ºC foi mantida até o final do cozimento, ou seja, por de 294 minutos.

Após esse tempo, a energia elétrica foi interrompida e foi ligado o resfriamento para redução da velocidade de reação dentro do digestor.

Após a temperatura baixar a 40ºC, cada câmara foi aberta e a mistura foi filtrada em peneira de 200 mesh, de forma sequencial, com o objetivo de reter as fibras celulósicas. O licor preto resultante de cozimento foi descartado.

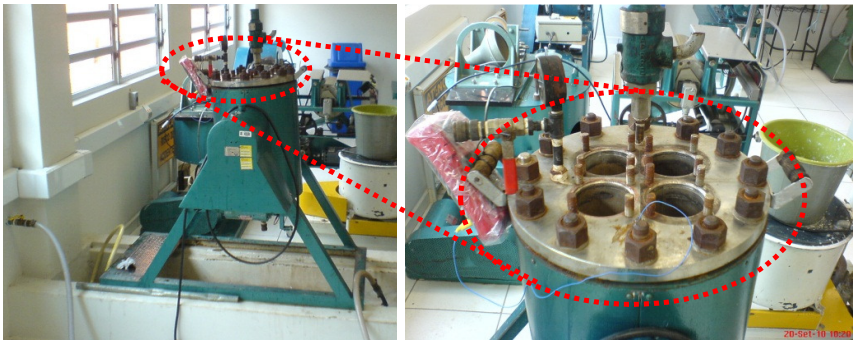


FIGURA 9 – DIGESTOR REGMED AU 20 PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE (NO DETALHE, AS QUATRO CÂMARAS DE COZIMENTO)

A polpa foi lavada com água corrente sobre uma peneira de 200 mesh para retirar o máximo do licor preto impregnado. A polpa resultante foi desagregada em desagregador laboratorial marca Regmed, modelo DSG 2000, durante 10 minutos. A seguir, a polpa foi depurada[9] em depurador laboratorial marca TMI modelo *Valley flat screen* (FIGURA 10). A polpa que ficou sobre a placa ranhurada do depurador foi

[8]Degasagens: Alívio de pressão, com o objetivo de expulsar o ar do interior dos cavacos, eliminando pressão falsa durante o cozimento.

[9] Depurar: Ato de limpar, purificar. Aqui tem o sentido de remover impurezas presentes na polpa, tais como resíduos de cascas, areias e nós.

considerada como “rejeito”. A polpa que passou pela placa ranhurada e foi coletada em peneira de 200 mesh foi considerada como “aceite” ou polpa depurada.

FIGURA 10 – DEPURADOR TMI MODELO VALLEY FLAT SCREEN. NO DETALHE, PENEIRA DE RASGOS COM A POLPA REJEITADA

A polpa depurada obtida foi homogeneizada e pesada para os cálculos de rendimentos. Pequenas amostras foram retiradas, pesadas e levadas à estufa para a determinação de concentração da polpa de celulose (Cs_c) por diferença de massa (EQUAÇÃO 26). O teor de celulose depurada seca (D) foi calculado a seguir (EQUAÇÃO 27). O “rejeito” também foi pesado e secado em estufa a 105ºC para determinação da massa seca (R).

$$Cs_C = \frac{Ps_a \times 100}{Pu_a} \tag{26}$$

Onde

Cs_C: Concentração da amostra de celulose, em percentagem;

Ps_a: Massa seca da amostra de celulose, em gramas;

Pu_a: Massa úmida da amostra de celulose; em gramas.

$$D = \frac{Pu_C \times 100}{Cs_C} \tag{27}$$

Onde

D: Massa da celulose seca

Cs_c: Concentração, em percentagem;

Pu_c: Massa de celulose úmida; em gramas.

A determinação da porcentagem de rendimento depurado (η_D) foi calculada pela EQUAÇÃO 28.

$$\eta_D = \frac{D \times 100}{M} \tag{28}$$

Onde

η_D: Rendimento depurado, em percentagem;

D: Massa de polpa que passou pelo depurador, em gramas;

M: Massa de madeira seca que entrou no digestor, em gramas.

A determinação da porcentagem de rejeitos (η_R) foi calculada pela EQUAÇÃO 29.

$$\eta_R = \frac{R \times 100}{M} \tag{29}$$

Onde

η_R: Teor de rejeitos, em percentagem;

R: Massa de polpa que não passou pelo depurador, em gramas;

M: Massa de madeira seca que entrou no digestor, em gramas.

O rendimento bruto (η_B) da celulose foi determinado pela EQUAÇÃO 30, pela soma do rendimento depurado e do rejeito.

$$\eta_B = \eta_D + \eta_R \tag{30}$$

Onde

η_B: Rendimento bruto, em percentagem;

η_D: Rendimento depurado, em percentagem;

η_R: Teor de rejeitos, em percentagem.

A polpa foi lavada até neutralização do pH, e então centrifugada e guardada para uso em branqueamento.

3.2. PRODUÇÃO DE EFLUENTE

3.2.1. Branqueamento

A polpa depurada foi branqueada segundo o diagrama explicativo mostrado na FIGURA 11, onde os números dentro dos retângulos mostram o seguinte fluxo do processo:

1 - Entrada de polpa não branqueada.

2 – Saída da polpa do estágio de extração alcalina.

3 – Entrada da polpa no 1º estágio de hipocloração.

4 – Saída da polpa do 2º estágio de hipocloração.

5 – Entrada 3º estágio de hipocloração.

6 – Saída do 3º estágio de hipocloração. Polpa branqueada.

O filtrado de cada estágio representado na FIGURA 11 (página 62) foi misturado num tanque para equalização. A mistura foi o efluente de branqueamento utilizado para o tratamento fotocatalítico.

a) Cloração

A polpa obtida no item 3.1 foi branqueada para a produção do efluente.

O branqueamento da polpa celulósica foi realizado utilizando cloro elementar (CARBOCLORO, Brasil) como agente oxidante.

O valor de massa calculado “D”, determinado na EQUAÇÃO 27 foi utilizado para o cálculo de branqueamento.

A polpa foi diluída até 1,5% de concentração de fibras em meio aquoso. O cloro gasoso foi injetado na suspensão de fibras e água, por meio de uma mangueira ligada ao cilindro contendo o cloro. A vazão de cloro foi regulada para 12 litros por minuto, por uma válvula na saída do cilindro.

A polpa foi mantida em baixa agitação durante toda a aplicação de cloro. A reação foi realizada em temperatura ambiente (25ºC) durante 45 minutos. O pH da suspensão foi mantido em 1,5. Após a reação, a suspensão fibrosa foi filtrada em peneira de 200 mesh. O líquido foi recolhido e guardado.

A polpa foi lavada com 4 litros de água corrente[10], e centrifugada. O líquido de lavagem foi agregado ao efluente.

b) Extração alcalina

A carga alcalina de 5% de hidróxido de sódio (SYNTH, Brasil) em relação à massa de fibras de celulose, foi aplicada ao líquido de diluição da polpa, formando uma solução alcalina. A solução foi adicionada à polpa de celulose, com massa e concentração conhecidas. A concentração de sólidos resultante foi de 10%. A polpa foi diluída até 10% de concentração de sólidos para aplicação do hidróxido de sódio.

A suspensão foi acondicionada em sacos plásticos duplos e apertada com as mãos, para misturar melhor o reagente à polpa.

A polpa foi mantida dentro dos sacos plásticos fechados e levada ao banho térmico a 60ºC durante 120 minutos de reação.

Após o tempo de reação, a polpa foi lavada com 4 litros de água corrente sobre uma peneira de 200 mesh. O líquido foi recolhido e guardado.

A polpa foi centrifugada e o líquido resultante foi recolhido e adicionado ao efluente.

c) Hipocloração

Para o primeiro estágio de hipocloração a polpa foi diluída até 10% de concentração de sólidos. A hipocloração foi realizada aplicando 1,5% de hipoclorito de sódio comercial (QBOA, Brasil) inicialmente com 2,5%, sobre a massa de fibras de celulose. O pH foi ajustado para 11 com hidróxido de sódio (SYNTH, Brasil) diluído a 10%. A mistura do reagente com a polpa foi realizada da mesma maneira que aquela utilizada na extração alcalina. A temperatura de reação foi de 90ºC durante 180 minutos.

A polpa foi centrifugada e o líquido foi recolhido para o efluente.

Para o 2º e 3º estágios de hipocloração foram mantidas as mesmas condições do 1º estágio de cloração.

[10] Água corrente: Água tratada para consumo humano, distribuída pela Sanepar.

Após o terceiro estágio, a polpa foi lavada, sobre peneira de 200 mesh até atingir pH neutro. A polpa foi centrifugada e o líquido foi recolhido para o efluente.

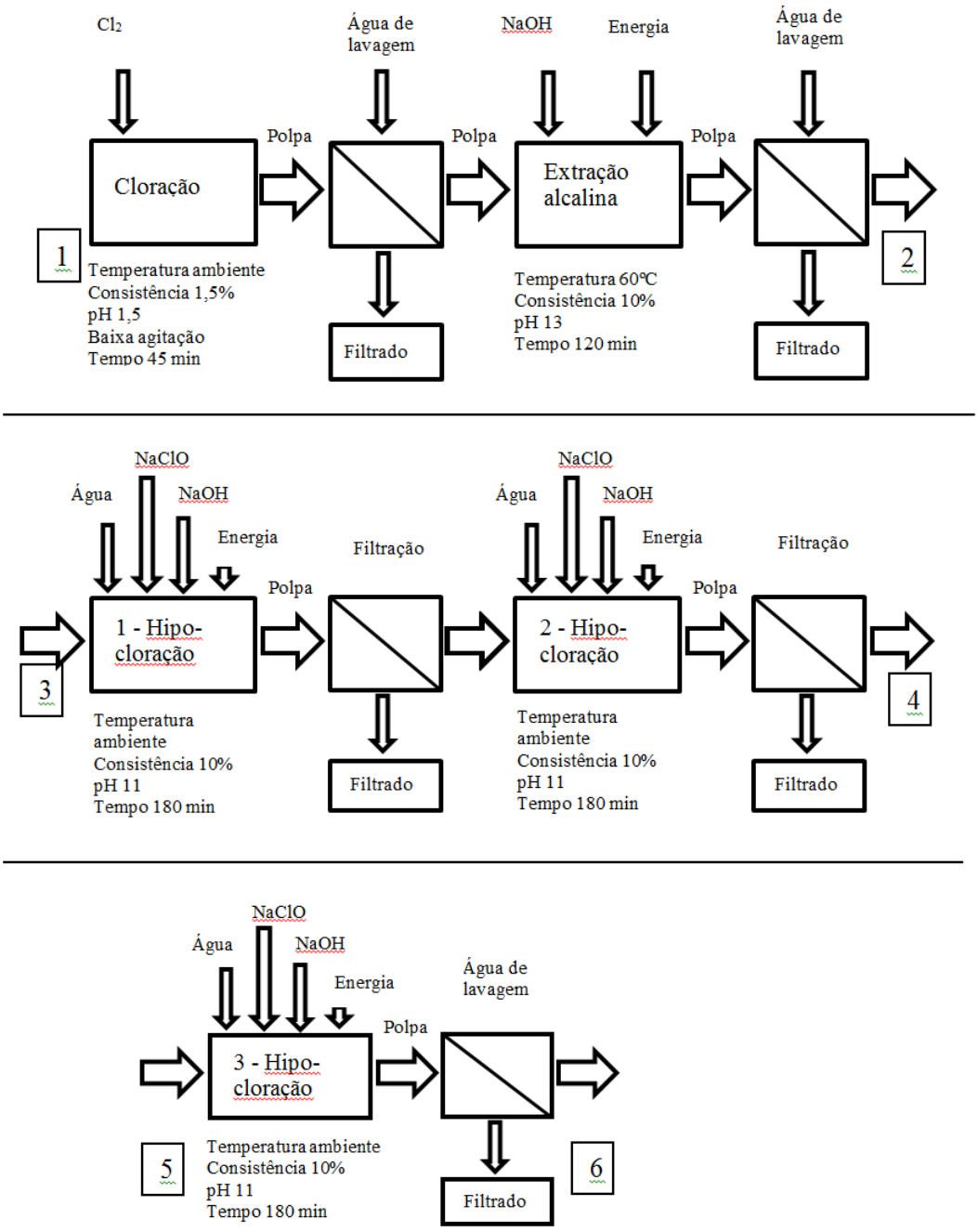


FIGURA 11 - DIAGRAMA DO BRANQUEAMENTO DA POLPA DE CELULOSE REALIZADO EM LABORATÓRIO

3.3. REATOR FOTOCATALÍTICO.

Um reator foi construído para os ensaios de fotocatálise (FIGURA 12). Ele é formado por um béquer sem tampa de polipropileno de 4L colocado sobre um agitador magnético (Nova Ética, Brasil), um suporte e uma barra magnética de 7 cm.

FIGURA 12 – REATOR FOTOCATALÍTICO MONTADO EM LABORATÓRIO

Do total de efluente (37L), três litros foram retirados para cada tipo de radiação fotoelétrica. As fontes de ondas eletromagnéticas com potência de 250W cada foram usadas a 30 cm da superfície do efluente:

- Lâmpada mista - vapor de mercúrio e filamento incandescente (LM) 310 a 700nm;
- Lâmpada vapor de mercúrio alta pressão (VHg); 310 a 400nm;
- Lâmpada ultravioleta (UV) 150 a 280nm.

A área superficial do efluente irradiado variou de 346,4 cm² (início do experimento) até 316,39 cm² (após a retirada da última amostra). Um esquema do reator fotocatalítico é mostrado na Figura 13.

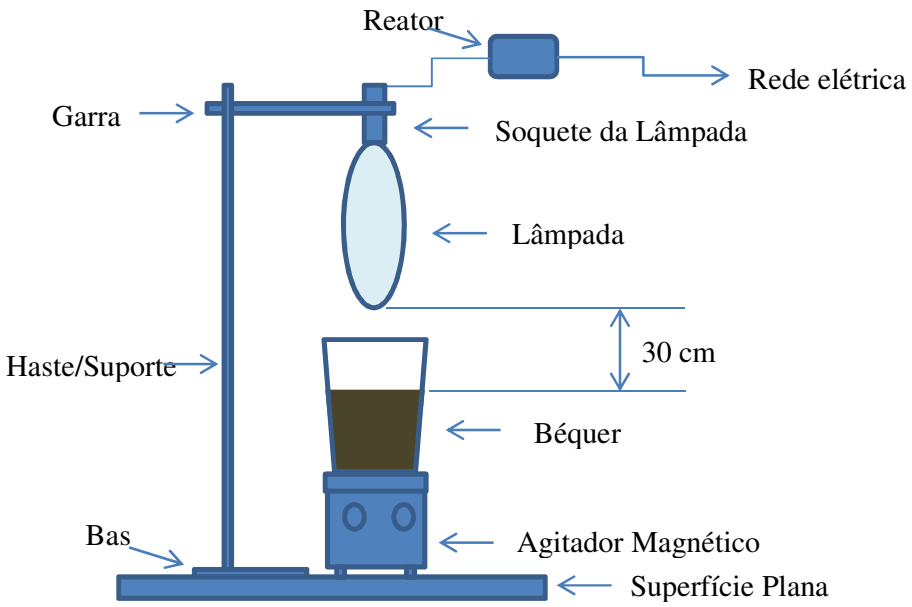


FIGURA 13 – DESENHO DE UM REATOR FOTOCATALÍTICO

3.4. EXPERIMENTO

3.4.1. Planejamento

O reator continha inicialmente 3000 mL de efluente e 1g.L^{-1} de catalisador. Ao final do experimento foram removidos 1350 mL, restando 1650 mL no reator, conforme TABELA 1. Amostras de 150 mL foram tomadas a cada 30 minutos para a realização dos ensaios constantes na TABELA 2.

TABELA 1 – PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO.

Informações	*Valor*	*Unidade*
Inicial	3000	mL
Final	1650	mL
Amostra	1350	mL
Potência aplicada	250	W

TABELA 2 – VOLUMES TOTAIS E PARCIAIS PARA CADA EXPERIMENTO

Informações										
Tempo em reação*	0	30	60	90	120	150	180	210	240	minutos
Volume**	150	150	150	150	150	150	150	150	150	mL
Cor (Absorbância 465 nm)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	mL
DBO	20	20	20	20	20	20	20	20	20	mL
DQO	10	10	10	10	10	10	10	10	10	mL
COT	10	10	10	10	10	10	10	10	10	mL
LC50	50	50			50				50	mL
pH	50	50	50	50	50	50	50	50	50	mL

*: Intervalo de tempo para retirada de amostras do reator.
**: Volume total de amostra retirado do reator para cada conjunto de análise em cada intervalo de amostragem.

3.4.2. Execução.

Os experimentos foram realizados em duplicata e em condições ambientais controladas (23ºC), em reator fotocatalítico tipo batelada (FIGURA 12, pág. 63) durante quatro horas para cada tipo de irradiação.

Cada batelada alimentada ao reator fotocatalítico era constituída de três litros de efluente e três gramas de catalisador TiO_2.

Foram produzidas seis bateladas da mistura de efluente com dióxido de titânio, sendo irradiadas com as seguintes fontes luminosas:

- Duas bateladas com luz visível mista;
- Duas bateladas com luz visível de vapor de mercúrio;
- Duas bateladas com luz ultravioleta.

O volume inicial de efluente para cada batelada foi 3000 mL mantido em agitação a 150 RPM através de agitador magnético sob a irradiação de luz. A lâmpada foi mantida a 30 cm da superfície do efluente em agitação, sendo reposicionada após cada remoção de líquido para as análises.

A cada 30 minutos de reação a lâmpada foi desligada e foi medida a temperatura da reação e então retirada uma alíquota de 150 mL do efluente. Cada alíquota de efluente foi filtrada em filtro com poros de 2,5 μm.

Os experimentos foram realizados em um armário fechado, com interruptor externo, de modo a não expor o laboratorista à radiação ultravioleta.

3.5. NORMAS UTILIZADAS

Para os ensaios físico-químicos, foram utilizadas as normas e métodos do Quadro 7.

Norma/método	Nome	Equipamento
NBR 9383	Produtos orgânicos sólidos - Determinação da umidade e outros materiais	Estufa Nova Ética Balança semianalítica Gehaka BG400
T 204 cm-97	Solvent extractives of wood and pulp alcohol: toluene	Extrator Soxhlet Balança Analítica BG 200
NBR 6039	Papel, cartão e papelão - Determinação da umidade por secagem em estufa.	Estufa Nova Ética Balança analítica BG200
T 624 cm-00	Analysis of Soda and Sulfate White and Green Liquors	Vidrarias Buretas, pipetas balões.
NBR 14030	Pastas celulósicas - Desagregação a úmido em laboratório.	Desagregador DSG 2000 Peneira 200 mesh
T 278 sp-99	Pulp screening (Valley-type screening device).	TMI modelo Valley Flat Screen Vidrarias Balança analítica BG 200 Estufa Nova Ética
NBR 14003	Pastas celulósicas - Determinação da consistência	Estufa Nova Ética Funil Büchner Kitazato Balança analítica BG 200 Bomba de Vácuo Prismatec modelo 131
NBR 14001	Pastas celulósicas - Determinação de material solúvel em diclorometano	Extrator Soxhlet Balança Analítica BG 200
Método HACH 8025	Cor, Real e Aparente – comprimento de Onda de 465 nm	Espectrofotômetro UV-visível Hach, modelo DR 5000
Método HACH DBO	DBO - Método simplificado para determinação de DBO	Medidor de DBO Hach modelo BODtrak
Método HACH 8000	DQO- Oxygen demand, chemical, method	Espectrofotômetro UV-visível Hach, modelo DR 5000 Aquecedor Hach DRB200
Método Reed e Müench	LC_{50}- A simple method of estimating fifty per cent endpoints	Estufa Nova Ética Fonte iluminação 60W incandescente Termômetro Placas multipoços.
Método Hach 10129	COT ORGANIC CARBON, Total	Espectrofotômetro UV-visível Hach, modelo DR 5000 Aquecedor Hach DRB200
NBR 9382	Produtos orgânicos e inorgânicos - Determinação da perda por calcinação	Mufla Fornitec 2000 Dessecador Funil Büchner Kitazato Balança analítica BG 200 Bomba de VácuoPrismatec modelo 131

QUADRO 7 – NORMAS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os ensaios DQO (demanda química de oxigênio) e COT (carbono orgânico total) foram realizados em equipamento espectrofotômetro UV-visível Hach, modelo DR 5000 (FIGURA 14). Os ensaios de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) foram realizados em equipamento Hach modelo BODtrak (FIGURA 16).

A cor foi determinada pela absorbância no espectro visível, determinada no comprimento de onda de 465 nm contra água destilada em espectrofotômetro UV/visível Hach DR 5000. Os valores de absorbância foram transformados em miligramas de platina-cobalto por litro (mg Pt-Co.L^{-1}), de acordo com a Equação 31.

$$\text{Cor} = \frac{500 \times A_2}{A_1} \tag{31}$$

Onde

A_1: absorbância de uma solução padrão de Pt-Co (A_{465} = 0,132);

A_2: absorbância do efluente, medida em 465 nm.

O pH foi medido em pHmetro digital Tecnopon, modelo mPa210 (FIGURA 15). A determinação de calcináveis foi realizada em forno mufla a 550ºC, durante 6 horas, por diferença de massa.

FIGURA 14 – ESPECTROFOTÔMETRO HACH DR5000

FIGURA 15 – pHMETRO UTILIZADO PARA MEDIÇÃO DE pH

FIGURA 16 – EQUIPAMENTO PARA MEDIÇÃO DE DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO

Para o ensaio de toxidade foram colhidas amostras de 50 mL do efluente tratado foram separadas nos intervalos de tempo de zero, 30, 120 e 240 minutos para ensaios de toxicidade com *Artemia salina* (OLLER, MALATO e SÁNCHEZ-PÉREZ, 2010).

O ensaio de toxidade serve para avaliar os efeitos de contaminantes existentes no meio; no caso o efluente, em organismos vivos e condições controladas. Para este ensaios são utilizados determinados organismo (ARAÚJO e NASCIMENTO, 1999). Um dos organismos comuns para avaliar tais efeitos é o crustáceo *Artemia salina*, um bioindicador tolerante a determinados contaminantes em certas concentrações e tempos de exposição (TAMBOSI, DOMENICO, *et al.*, 2006). Segundo Dias *et al*;(2002), a *Artemia salina* é um pequeno crustáceo marinho que apresenta uma grande adaptação às variações de salinidade. Também apresenta alta sensibilidade às substâncias tóxicas em meio aquático em termos de toxicidade aguda (elevada mortalidade dos organismos em curto espaço de tempo) ou crônica (os efeitos tóxicos manifestam-se ao longo do tempo). A *Artemia salina*

apresenta alta reprodutibilidade. Seus ovos são fáceis de encontrar em lojas de animais. Os testes apresentam uma boa reprodutibilidade (TAMBOSI, DOMENICO, *et al.*, 2006) (ARAÚJO e NASCIMENTO, 1999). O procedimento para eclosão e crescimento dos náuplios foi realizado segundo descrito na embalagem, que recomenda usar solução de cloreto de sódio a $20g.L^{-1}$, ajustar o pH para 8 e adicionar aproximadamente 1g de ovos para cada litro da solução. A mistura foi mantida aerada por meio de uma bomba para aquário. A temperatura de eclosão foi de 28 a 30ºC.

O ensaio de toxidade foi realizado conforme descrito no trabalho de Tambosi *et al;* (2006) em placas multipoços com 24 poços cada placa (6 colunas identificadas de “A” a “D” x 6 linhas identificadas de “1” a “4” – formando matriz “A1” a “D6”). Cada poço tem capacidade para 3mL de amostra.

As amostras de efluente foram tomadas nos tempos de reação de zero, 30, 120 e 240 min. Cada uma destas amostras foi disposta da seguinte maneira na placa multipoços (Figura 17):

- Na coluna “1” foi adicionado o efluente sem tratamento (Zero),
- Na coluna “2” foi adicionado o efluente com 30 min de tratamento.
- Na coluna “3” foi adicionado o efluente com 120 min de tratamento.
- Na coluna “4” foi adicionado o efluente com 240 min de tratamento.
- As colunas “5” e “6” não foram utilizadas.

Na linha “A” foi adicionada somente solução aquosa de cloreto de sódio;
Na linha “B” foi adicionado efluente diluído a 33% de concentração;
Na linha “C” foi adicionado efluente diluído a 66% de concentração;
Na linha “D” foi adicionado efluente sem diluição (puro).

FIGURA 17 – PLACA MULTIPOÇOS UTILIZADA PARA ENSAIO DE TOXIDADE

Após a adição das amostras de efluentes, com o auxílio de uma micropipeta, foram colocados cinco náuplios em cada poço. As amostras foram mantidas sob iluminação artificial de uma lâmpada fluorescente compacta Philips de 7 W, em estufa com circulação de ar forçada e temperatura controlada de 28 ±2ºC. A cada intervalo de 60 minutos, foi realizada a contagem de náuplios vivos. Foi considerado vivo o náuplio com algum tipo de movimento, quando observado em estereomicroscópio Colman, com aumento de 40 vezes.

O procedimento descrito foi realizado para cada um dos três tipos de iluminação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÂO

4.1. PRODUÇÃO DE POLPA DE CELULOSE

Os cavacos de *Pinus taeda* foram selecionados manualmente com tamanhos entre 25 e 30 mm. O teor de umidade era de 49,25% e de extrativos de 3,84%.

O cozimento de cavacos de pinus e o branqueamento da polpa resultante foram realizados em laboratório de forma controlada; mas com operações unitárias em condições similares ao processo industrial. Assim, o cozimento dos cavacos de *Pinus taeda* foi realizado evitando a presença de possíveis de interferentes decorrentes da presença de aditivos e até mesmo produtos recirculados do processo nas águas reutilizadas no processo fabril.

A massa de 1120,3g de cavacos secos e a solução contendo 240g de hidróxido de sódio e 150g de e sulfeto de sódio, produziram aproximadamente 4400mL licor preto e 535,7g de celulose. Condições do processo realizado:

a) Teor de álcali sobre madeira seca: 15%;

b) Taxa de diluição: 4:1L.kg^{-1};

c) Temperatura máxima: 170ºC,

d) Fator H: 2900.

A

TABELA 3 mostra a concentração dos constituintes do licor de cozimento produzido em laboratório.

TABELA 3 – TEOR DOS COMPONENTES DO LICOR BRANCO USADO PARA O COZIMENTO DOS CAVACOS

Ensaio	*Valor*	*Unidade*
Álcali Ativo (AA)	104,20	g.L^{-1} c/ Na_2O
Álcali Efetivo (AE)	96,71	g.L^{-1}c/ Na_2O
Álcali Total Titulável (ATT)	104,20	g.L^{-1}c/ Na_2O
Sulfidez	14,37	%

A soma dos reagentes hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na_2S) corresponde ao teor de álcali ativo (AA) presente na solução do cozimento Kraft. No cozimento, o sulfeto de sódio se hidrolisa a ácido sulfídrico (H_2S), liberando dois

moles de hidróxido de sódio para cada mol de sulfeto de sódio presente na solução. Isso forma o teor de álcali efetivo (AE), que é a quantidade de álcali disponível para a deslignificação, ou seja, a quebra da lignina em fragmentos menores, possibilitando sua remoção dos cavacos e individualizando as fibras (BIERMANN, 1996); (ASSUMPÇÃO, PINHO, *et al.*, 1988).

O álcali total titulável (ATT) é a quantidade de carbonato de sódio somado ao hidróxido de sódio presente na solução. O álcali efetivo é a quantidade estequiométrica de hidróxido de sódio somado à metade de sulfeto de sódio presente na solução (CARDOSO, COELHO, *et al.*, 2006). Como a solução foi preparada com reagentes com elevado grau de pureza, não apresentou carbonatação, ou seja, a diferença entre o ATT e AA foi nula.

A sulfidez é a relação percentual de sulfeto de sódio sobre o álcali ativo, que é a quantidade de hidróxido de sódio livre na solução de cozimento. O sulfeto de sódio reage com a água, formando íons HS^- de forma catalítica, em sequência cíclica, unindo-se à molécula de lignina. Logo a seguir o álcali presente no licor quebra tais ligações regenerando os íons HS^- novamente (CARDOSO, COELHO, *et al.*, 2006) (ASSUMPÇÃO, PINHO, *et al.*, 1988). Desta forma, quantidades de sulfeto de sódio até 15% favorecem a deslignificação da polpa (KLOCK, 2008).

A TABELA 4 mostra os resultados dos ensaios realizados na madeira, antes do cozimento, para caracterização química da madeira, e após a etapa de cozimento dos cavacos. Os resultados são compatíveis com madeira de *Pinus taeda* recém-cortados normalmente utilizados em processos fabris (JR., LIEN, *et al.*, 2008), (FOELKEL, 1975), (ANDRADE, 2006).

TABELA 4 – TEORES DE COMPONENTES DOS CAVACOS E DAS FRAÇÕES DE MATÉRIA-PRIMA E FRAÇÕES DE PRODUTOS ANTES DO COZIMENTO E NA POLPA APÓS COZIMENTO

Ensaio	*Valor*	*Unidade*
Extrativos Totais (Et)	3,84	%
Lignina Klason (Lt)	26,36	%
Holocelulose (H)	70,82	%
Umidade (Us_m)	49,25	%
Madeira Seca (M)	1120,3	g
Polpa (D)	535,7	g
Rendimento Bruto (η_B)	43,5	%
Rendimento Depurado (η_D)	42,8	%
Teor de Rejeitos (R)	0,7	%
Número Kappa	28,09	

4.2. BRANQUEAMENTO DA POLPA

A TABELA 5 mostra os ensaios realizados na polpa após o branqueamento da celulose. O rendimento da polpa branqueada ficou em 85,27%. Isso significa que 14,73% do material inicial foram solubilizados, resultando na carga de materiais orgânicos presentes no efluente, ilustrado pelos valores de DBO, DQO e carbono orgânico total. Este material solubilizado contém cerca de 90% da lignina residual do processo de cozimento e também hemiceluloses e celulose degradada pelos produtos químicos aplicados durante os estágios de branqueamento (YEBER, RODRíGUEZ, *et al.*, 2000). Os valores de rendimento podem variar de acordo com a concentração dos reagentes, temperaturas e tempos de residência em cada estágio do branqueamento (CARDOSO, COELHO, *et al.*, 2006) (DENCE e REEVE, 1996). A alta alvura conseguida 89% está coerente com polpas de celulose comercial, por volta de 90% (SILVA, 2010).

TABELA 5 – RESULTADOS DAS ANÁLISES DA POLPA APÓS BRANQUEAMENTO

Ensaio	Valor	Unidade
Alvura da Polpa	89,0	%
Rendimento da Polpa	85,27	%
Degradação	14,73	%

Um exemplo de branqueamento convencional de celulose onde a DQO fica ao redor de 1130mg.L^{-1}, utilizando cloro como primeiro estágio seguido por estágio de extração alcalina foi citado por Danilas (1988), que é bastante próximo ao encontrado neste trabalho (TABELA 6, na pág. 74).

Em seu trabalho, Pereira (2007) cita valores de DBO na faixa de 200 a 800mg.L^{-1} e DQO na faixa de 500 a 1500mg.L^{-1} . Como relatado por diversos autores, tais valores de material degradável estão presentes em níveis variáveis nos efluentes de branqueamentos de fábricas de celulose.

O parâmetro DBO/DQO é frequentemente utilizado para verificar a biodegradabilidade de um efluente. O valor encontrado foi de 0,17, muito inferior a 0,30 que é a menor relação para que um material seja considerado degradável por meios biológicos. Neste caso, devido o efluente ser proveniente de branqueamento em que foi utilizado cloro elementar, supõe-se que haja grande quantidade de cloro-

ligninas, dificilmente tratado por estações de tratamentos biológicos convencionais, conforme mencionado por Bertazzoli e Pelegrini (2002).

Na TABELA 6 a carga de material orgânico no efluente também pode ser observada pelos valores elevados para carbono orgânico, DBO_5 e DQO. Esta carga é função da degradação ilustrada na Tabela 5 (pág. 73), onde uma parcela significativa de material foi solubilizada para o efluente do branqueamento. Este material é composto principalmente por lignina solubilizada e parte dos carboidratos solubilizados (hemiceluloses e celulose).

O pH apresentado foi resultante da mistura dos efluentes ácido proveniente da cloração combinado ao efluente alcalino dos estágios de extração alcalina e hipocloração.

O efluente produzido durante este trabalho apresentou coloração marrom escura, creditado principalmente ao estágio de extração alcalina, que remove os compostos coloridos da polpa celulósica, solubilizados no álcali após o estágio oxidante (cloração).

A toxidade do efluente foi bastante elevada. Conforme mostrado na Tabela 6, menos de 50% do bioindicador sobreviveu além de 1 hora quando exposto ao efluente puro não tratado.

TABELA 6 – CARACTERÍSTICAS INICIAIS DO EFLUENTE DO BRANQUEAMENTO

Parâmetro	Efluente produzido em laboratório	Unidade
Cor (Absorbância em 465 nm)	12,33	mg Pt-Co.L^{-1}
pH	8,52	
DBO	206,00	mg.L^{-1}
DQO	1189,75	mg.L^{-1}
DBO/DQO	0,17	
Calcináveis	1072,00	mg.L^{-1}
Carbono orgânico total	1073,5	mg.L^{-1}
Toxicidade (LC_{50})	<1	h

4.3. TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO DO EFLUENTE DE BRANQUEAMENTO

a) Efeito da fotorremediação na cor.

A FIGURA 18 mostra a redução de cor observada no efluente durante a reação fotocatalítica. É importante observar que a maior parte da descoloração observada ocorreu durante os 90 minutos iniciais da reação. A irradiação com a onda ultravioleta (UV) foi muito mais contundente do que a irradiação com luz visível emitida por lâmpada de vapor de mercúrio (VHg) ou lâmpada mista (VM). A redução de cor do efluente estudado foi próxima a 43% para 240min de irradiação UV, porém a tendência mostra que poderia ser maior, caso seja estendido o tratamento. Tais reduções mostram que estão acontecendo reações com os compostos coloridos dissolvidos no meio aquoso, reduzindo a cor do efluente. Muito provavelmente espécies estão sendo degradadas tanto pela radiação ultravioleta quanto pelos radicais hidroxilas, formados na fotocatálise com dióxido de titânio.

Os tratamentos com luz visível produziram uma remoção da cor na ordem de 20% (VM) e 25% (VHg). As linhas de tendências sugerem que as reduções de cor não seriam tão significativas do que a observada pela onda ultravioleta.

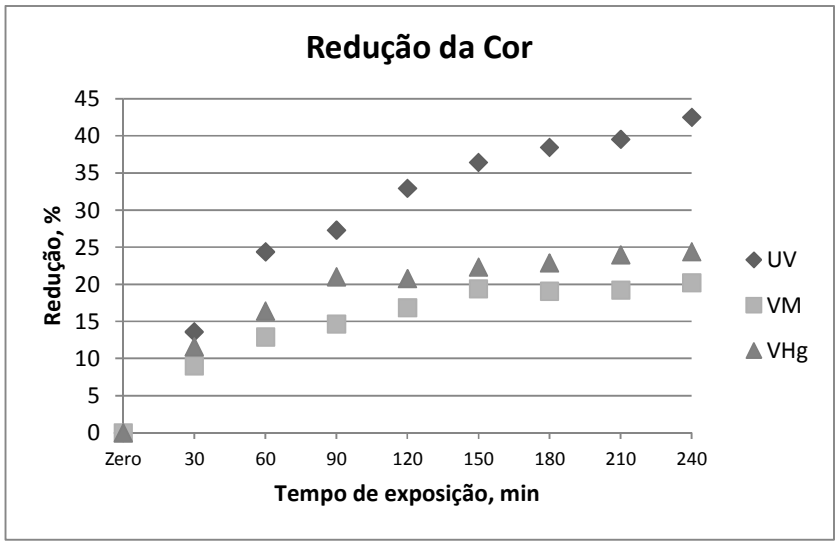


FIGURA 18 – REDUÇÃO DA COR OBSERVADA NO TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO COM TIO_2

b) Efeito da fotorremediação na DBO_5

A DBO é um parâmetro importante para avaliar a carga de matéria orgânica no efluente que pode ser degradada biologicamente. A DBO inicial do efluente era 206mg.L^{-1} (desvio padrão observado foi de 21mg.L^{-1}) O trabalho de Balcioglu e Tarlan (2007) cita valores para DBO_5 no efluente de branqueamento convencional por volta de 120mg.L^{-1}, enquanto que Morais (2006) e Yeber (2000) citam valores que podem chegar a 534mg.L^{-1} em branqueamentos tipo ECF. O tratamento fotocatalítico com irradiação ultravioleta (UV) apresentou redução na demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5) na ordem de 40% para uma exposição de 240 min. A tendência para este tratamento (FIGURA 19) sugere que a redução poderia ser maior para um tempo de exposição estendido, o que parece não ocorrer para os tratamentos com luz visível mista (VM) e vapor de mercúrio (VHg); cujas tendências refletem estagnação na remoção da DBO_5.

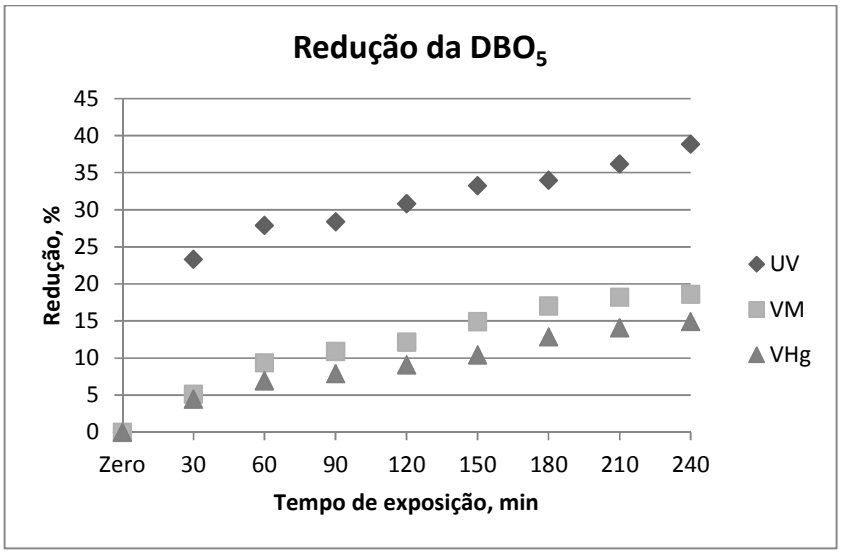


FIGURA 19 – REDUÇÃO DA DBO5 OBSERVADA NO TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO COM TIO_2

c) Efeito da fotorremediação na DQO

A DQO é outro parâmetro importante para avaliar a carga poluente do efluente. Inicialmente, o valor da DQO era 1189,75mg/L, após o tratamento fotocatalítico sob luz ultravioleta, observou-se redução de quase 50% da carga de poluente do efluente (FIGURA 20), chegando-se a 602,4mg/L. Observou-se também

que nos primeiros 60 minutos da reação, a remoção da DQO foi mais rápida que no restante do tempo do ensaio. Isto é um indício de que o material oxidável presente está diminuindo, em diferentes taxas, sendo que a maior redução foi quando a concentração do meio era maior e assim, havia mais interações entre os radicais hidroxilas produzidos na fotocatálise e o substrato existente no meio líquido.

Bertazzoli e Pelegrini (2002) conseguiram valores semelhantes para efluentes de branqueamento no estágio de extração alcalina. Os tratamentos com luz visível (VM e VHg) mostraram desempenho semelhante, e também valores significativos, chegando a 30% de remoção da DQO no efluente. Isso indica que o material presente é sensível também à radiação emitida pelas lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão e mista. Possivelmente o tratamento com luz solar obtenha resultados interessantes também, o que reduziria custos com radiação luminosa.

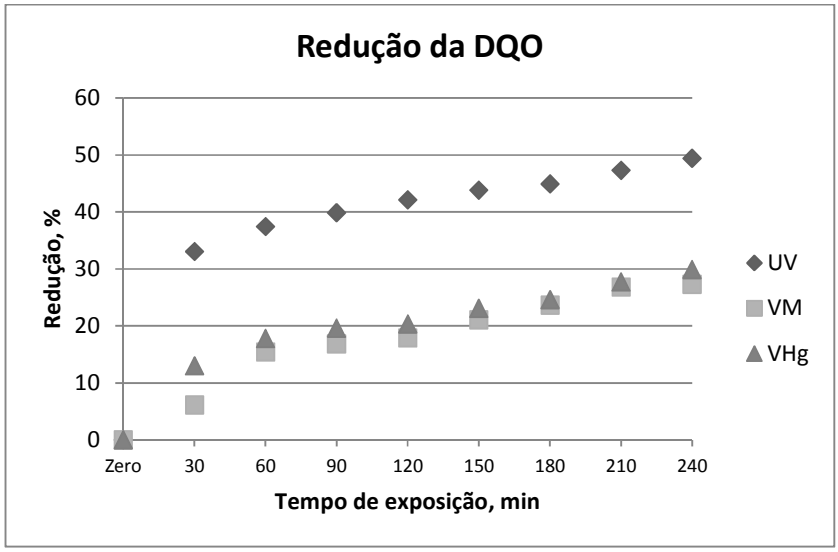


FIGURA 20 – REDUÇÃO DA DQO OBSERVADA NO TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO COM TIO_2

d) Efeito da fotorremediação na DQO

A FIGURA 21 mostra um comparativo da relação DBO_5/DQO após o tratamento fotocatalítico utilizando TiO_2 nos três tipos de iluminação. Antes do tratamento, a proporção BOD_5/DQO foi de 0,17 (TABELA 6). Após o tratamento, observa-se que houve um pequeno aumento da relação para 0,20. Segundo Morais *et al.*, (MORAIS, SIRTORI e PERALTA-ZAMORA, 2006), um resíduo pode ser

considerado biodegradável somente quando a razão de biodegradabilidade alcança valores em torno de 0,3 ou mais (KARRER, RYHINER e HEINZLE, 1997); (YEBER, RODRíGUEZ, *et al.*, 2000).

Para o efluente analisado, será necessário um tempo maior que 240 minutos de exposição à fotorremediação, para que o efluente se torne biodegradável.

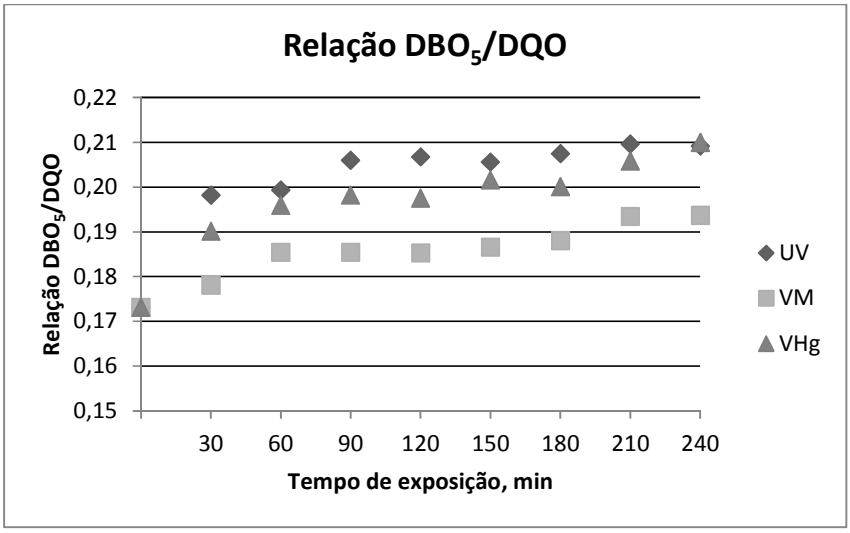


FIGURA 21 - EVOLUÇÃO DA RELAÇÃO DBO_5/DQO OBSERVADA NO TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO COM TIO_2

e) Efeitos da fotorremediação em materiais calcináveis

O tratamento fotocatalítico UV reduziu na ordem de 40% a quantidade de materiais calcináveis (FIGURA 22). A tendência é de redução ainda mais significativa, caso seja prolongado o tratamento. Para a exposição com fonte de luzes visíveis, a tendência é de estagnação mesmo prolongando o tratamento e a redução atinge no máximo 17%.

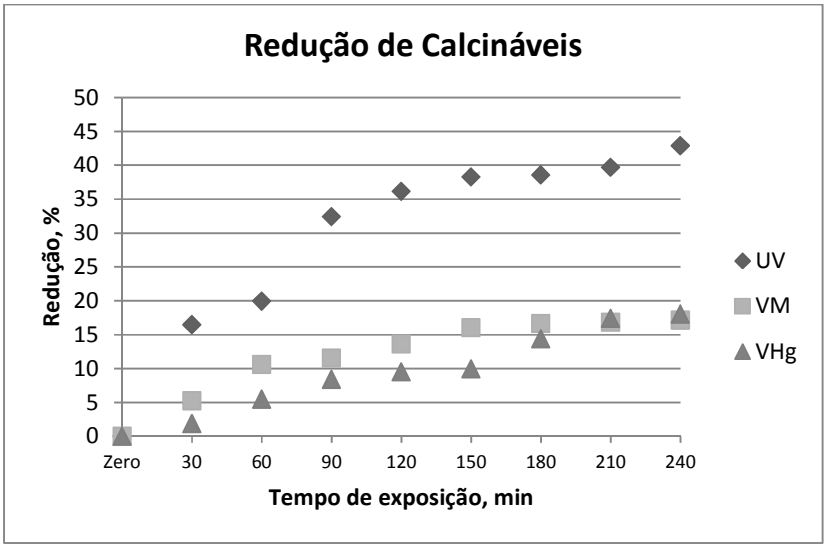


FIGURA 22 – REDUÇÃO DE MATERIAIS CALCINÁVEIS NO EFLUENTE

f) Efeito da Fotorremediação no COT

A FIGURA 23 mostra a redução de carbono orgânico total (COT) com comportamento similar ao mostrado para materiais calcináveis (FIGURA 22), o que evidencia que o melhor desempenho para o tratamento fotocatalítico com TiO_2 sob ondas ultravioletas. Neste caso, a fotorremediação consegue degradar material orgânico em tempo relativamente curto (4 horas), fazendo baixar a elevada carga orgânica de 1073,5mg.L^{-1} para 661mg.L^{-1}, resultando numa redução de 38,4%. Bertazzoli e Pelegrini (2002) conseguiram redução de 35% do valor inicial do carbono orgânico total para efluente da 1ª extração alcalina. Ainda, segundo estes autores, um tratamento com lodo ativado eficiente consegue reduzir entre 10 e 30% de matéria orgânica em 20 dias. Logo, baixar uma carga poluente em 38% em 4 horas é um argumento a ser considerado em futuros projetos para implantação de uma planta de tratamento de efluentes.

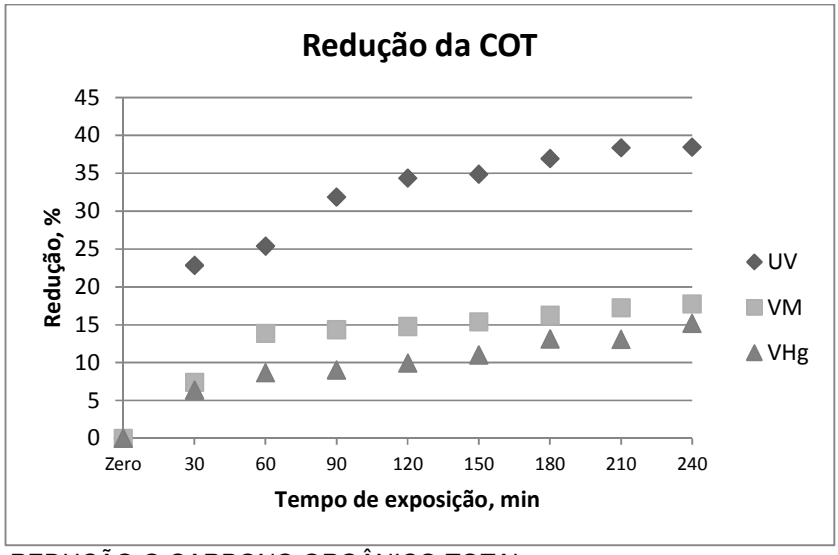


FIGURA 23 – REDUÇÃO O CARBONO ORGÂNICO TOTAL

g) Efeito da Fotorremediação na toxidez do efluente.

A TABELA 7 mostra os resultados de concentração média letal (LC_{50}) do efluente tratado pela fotocatálise com iluminação visível e ultravioleta. A região cinza da tabela refere-se ao tempo (horas) para que a população do bioindicador fosse reduzida a 50% de seres vivos (LC_{50}). A contagem de organismos vivos foi realizada a cada hora para observar a gradativa redução da toxidez do efluente à *Artemia salina*.

A TABELA 7 serviu de fonte de dados para os gráficos apresentados nas Figuras 21, 22, 23 e 24.

TABELA 7 – VALORESDE LC_{50} PARA OS EFLUENTES SUBMETIDOS À FOTODEGRADAÇÃO COM LUZ VISÍVEL E ULTRAVIOLETA

	Tratamento								
Tempo de remediação (min)	VM			VHg			UV		
	Concentração do efluente			Concentração do efluente			Concentração do efluente		
	33%	66%	100%	33%	66%	100%	33%	66%	100%
Zero	3,0	1,0	1,0	3,0	1,0	1,0	3,0	1,0	1,0
30	5,2	2,8	2,9	4,2	2,5	2,0	10,2	3,5	3,8
120	8,5	6,5	4,5	6,5	6,5	3,8	13,5	10,5	6,5
240	12,5	8,5	6,5	10,5	10,5	7,2	21,8	16,5	11,5

A FIGURA 24 mostra a redução de toxidez com o aumento de tempo de fotodegradação dos componentes do efluente.

A tolerância do bioindicador foi maior quanto maior o tempo de tratamento do efluente. Especialmente quando tratado com luz ultravioleta (UV).

A fotocatálise TiO_2/UV reduziu a toxidez do efluente à Artemia salina, de tal modo que após quatro horas de tratamento, o bioindicador pode resistir a um tempo de exposição 1100 % superior àquele cujo efluente não foi tratado.

Com iluminação visível (VM ou VHg), a redução da toxidade foi cerca de 50% menor do que aquela observada para iluminação UV. O bioindicador resistiu cerca de 600% a mais do que o inicialmente observado para o mesmo espaço de tempo. Isso indica que os compostos tóxicos presente no efluente estão sendo destruídos, e que compostos que possam estar sendo formados possuem toxidez menor do que aqueles originalmente presentes no efluente.

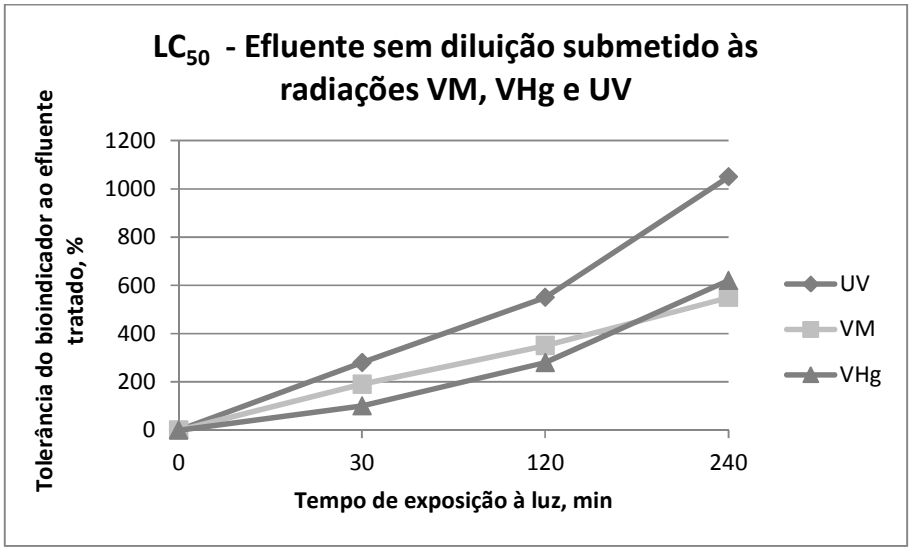


FIGURA 24 – EFICIÊNCIA NA REDUÇÃO DA TOXIDEZ LC_{50}. EFLUENTE SEM DILUIÇÃO

Esses dados, bem como os de redução de cor, DBO, DQO, materiais calcináveis e COT, permitem concluir que a fotodegradação reduz o teor de poluente orgânico, mas sem produzir substâncias mais tóxicas. Possivelmente, os produtos são de oxidação completa, como dióxido de carbono e água.

As Figuras 25, 26 e 27 mostram que o efluente diluído apresenta menor toxidez, como era de se esperar. Também mostra a eficiência do tratamento

fotocatalítico com iluminação UV, comparado às demais irradiações, chegando a dobrar o tempo de tolerância do bioindicador ao efluente tratado.

O tratamento do efluente irradiado com luz UV diluído a 33% de concentração durante os primeiros 30 minutos reduziu significativa à toxidez. Talvez isso seja fruto da melhor penetração da luz no interior da amostra, pois visivelmente a amostra assim diluída possui menor coloração.

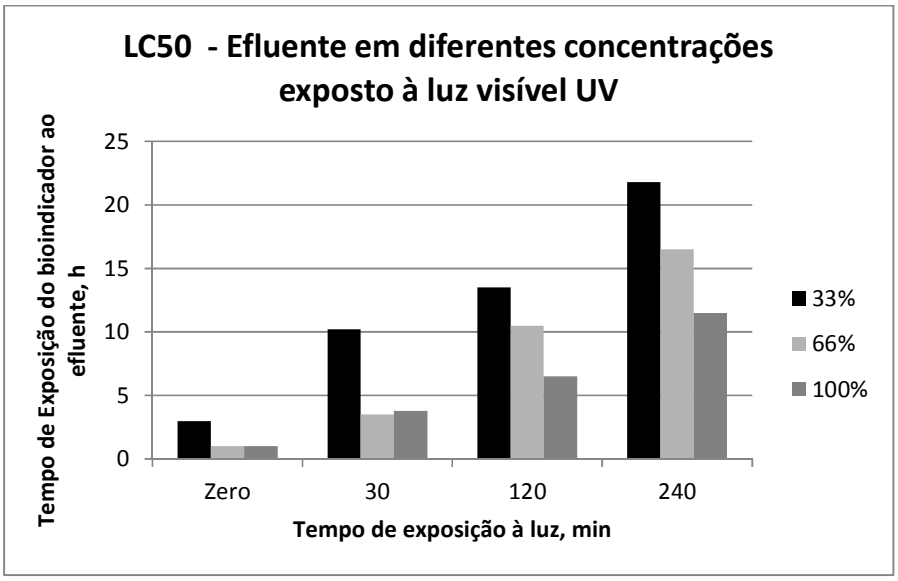


FIGURA 25 – EFICIÊNCIA NA REDUÇÃO DA TOXIDEZ LC_{50}, SOB LUZ ULTRAVIOLETA

Para os tratamentos fotocatalíticos com luz visível com lâmpada mista (FIGURA 26) ou com lâmpada de vapor de mercúrio (FIGURA 27), o aumento no tempo de tratamento de zero até 240 min reduziu a taxa de mortalidade do bioindicador, porém em menor escala, se comparado ao tratamento fotocatalítico com ultravioleta (FIGURA 25).

Inicialmente a tolerância do bioindicador ao efluente estava em torno de 1 hora de exposição. Após 4 horas de tratamento, a tolerância do bioindicador chegou a 12,5 horas para iluminação com lâmpada mista, 10,5 horas para iluminação com lâmpada de vapor de mercúrio e 21,8 horas para iluminação com ondas UV. Isso é um indicador que as espécies químicas que estão dissolvidas no efluente após cada tratamento é cada vez menos tóxica ao bioindicador.

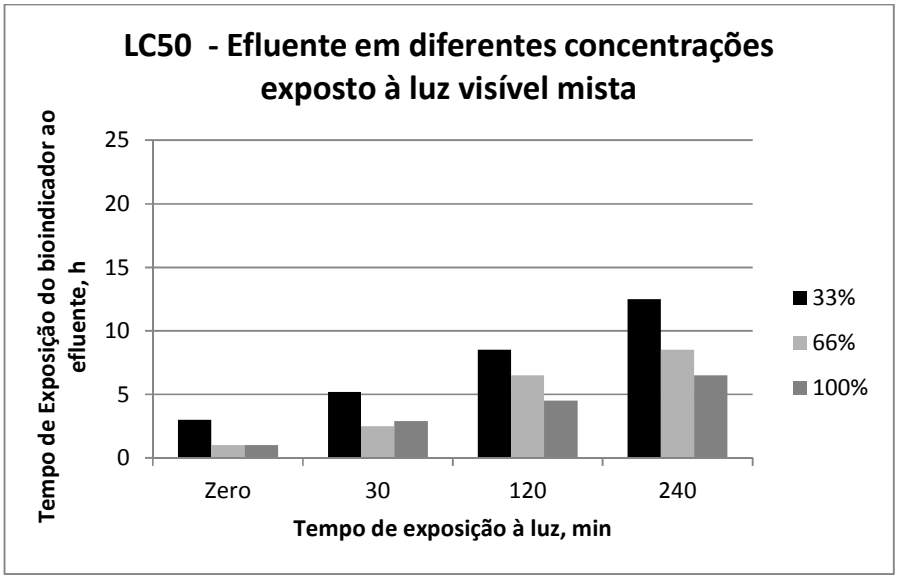


FIGURA 26 – EFICIÊNCIA NA REDUÇÃO DA TOXIDEZ LC_{50}, SOB LUZ VISÍVEL DE LÂMPADA MISTA

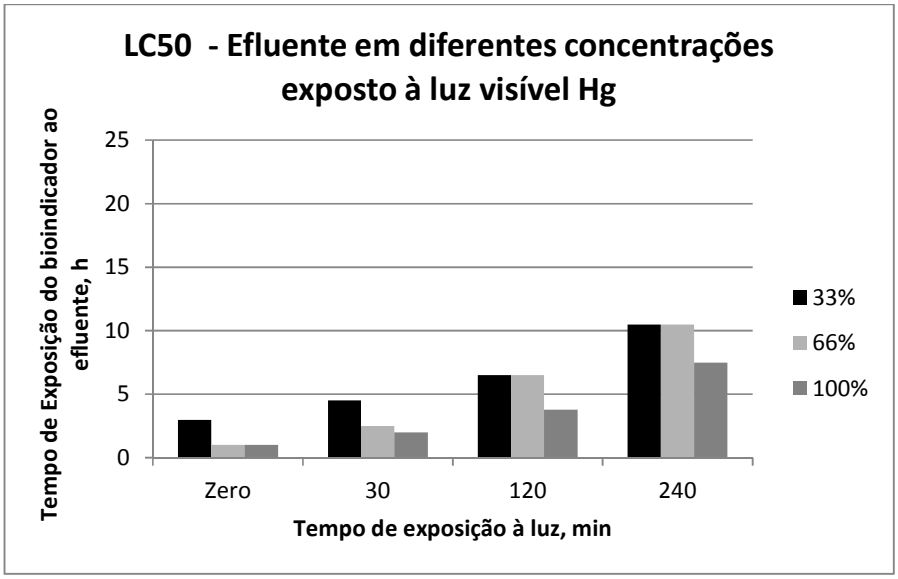


FIGURA 27 – EFICIÊNCIA NA REDUÇÃO DA TOXIDEZ LC_{50}, SOB LUZ VISÍVEL DE LÂMPADA DE VAPOR DE MERCÚRIO

5. CONCLUSÃO

A polpa de celulose de *Pinus taeda* foi produzida em laboratório sob condições similares ao processo industrial Kraft (1120,3g de cavaco, 240g de NaOH, 150g de Na_2S, diluição de 4:1L.kg^{-1}de madeira seca, 170ºC e fator H 2900). A polpa bruta depurada apresentou rendimento de 42,8%. A deslignificação, com nº Kappa de 28,09, era adequada à operação de branqueamento e compatível com valores observados na indústria.

A polpa bruta foi submetida a cinco operações para obter a polpa branqueada: cloração, extração alcalina e três etapas de hipocloração. A massa de polpa de celulose branqueada, com alvura final de 89%, foi de 85,27%. Logo, 14,73% da massa de polpa bruta foram incorporadas pelo efluente do branqueamento convencional desta polpa Kraft. O efluente de cada operação foi coletado e equalizado (misturados), similar ao que é feito na indústria. Esta operação resultou em 37L de efluente produzido com a operação de branqueamento convencional. Este efluente revelou cor 1,63 a 465nm, pH 8,52, DBO 206mg.L^{-1}, DQO5 1190mg.L^{-1}, calcináveis 1072mg.L^{-1}, carbono orgânico total 1074mg.L^{-1} e toxidez (LC_{50}, *Artemias salinas*) < 1h.

O tratamento fotocatalítico (TiO_2, 1g.L^{-1}) com radiação ultravioleta (UV) em reator batelada de 3L de efluente foi eficaz para degradar grande parte da matéria orgânica. A cor do efluente foi reduzida em cerca de 40% do valor inicial. Mesmo assim, a aparência visual ainda persistiu escura ao final de quatro horas de tratamento. A redução da carga de poluentes para DBO_5 e DQO chegou próxima a 40 e 50%, respectivamente. A alteração da relação entre DBO_5 e DQO não foi perceptível entre 30 e 240min de fotodegradação. Logo, a fotodegração não criou moléculas recalcitrantes à biodegradação. O teor de materiais calcináveis e COT também apresentaram reduções bastante significativas, 38 e 45% respectivamente. A tendência do comportamento de degradação sugere que a extensão do tempo de fotodegradação, além das 4 horas de reação avaliada, pode ainda reduzir mais a carga poluente do efluente; sendo necessários estudos complementares. Mesmo assim, considerando que uma estação de tratamentos biológica eficiente leva em torno de 20 dias para reduzir em 30% da massa de material orgânico alimentada, a redução conseguida com a fotocatálise ultravioleta justifica sua implantação, sendo necessários os estudos de viabilidade econômica.

A redução da toxidez do efluente avaliada com bioindicador (LC_{50}, *Artemias salinas*) foi bastante significativa. O tempo tolerado pelo bioindicador exposto ao efluente equalizado, mas tratado com fotocatálise UV, foi cerca de 12 vezes maior do que o efluente sem tratamento. Esse fato sugere que os produtos resultantes da fotodegradação são menos tóxicos do que aqueles iniciais ou estão numa concentração mais tolerável. Esta última hipótese pode ser confirmada baseada no estudo complementar a seguir. Pois, também foi observado que a diluição do efluente também reduz sua toxidade.

O uso de radiação visível como energia de estimulação de fotodegradação também reduziu a matéria orgânica e a toxidez, mas seu efeito foi muito menor do que o produzido pela radiação ultravioleta. O poder de fotodegradação com radiação visível produzida com uma lâmpada mista (VM) ou produzida com lâmpada de vapor de mercúrio com reator (VHg) podem ser consideradas similares. VHg reduziu mais a cor e a DQO. VM reduziu mais DBO_5, materiais calcináveis, carbono orgânico total e toxidez do efluente. As diferenças entre os pontos experimentais foram relativamente pequenas. A redução de toxidez para a diluição do efluente para cada uma das fontes de radiação também foi levemente diferente. A fonte de VM mostra um decréscimo de toxidade mais evidente para diluição do que a fonte de VHg. Mesmo assim, pode ser afirmado que a disposição posterior do efluente tratado em corpos hídricos reduz o potencial de dano biológico pelo efeito de diluição.

Como considerações complementares podem ser destacadas que:

a) O efluente utilizado neste trabalho foi obtido das misturas dos efluentes dos estágios ácido e alcalino, como é feito em indústrias de polpa. Essa equalização produz um grande volume de efluente com poluentes diluídos. O estudo de cada efluente pode ser interessante para se estabelecer qual fração apresenta quantitativamente e qualitativamente os poluentes mais danosos ao meio ambiente. Ainda, o tratamento fotocatalítico com luz ultravioleta provou ser mais rápido para efluente mais concentrados, conforme os resultados obtidos para DBO, DQO e COT; admitindo que tenha a mesma reatividade ao longo do tempo. Assim, houve uma redução proporcionalmente maior nos tempos iniciais; ou seja, tratar efluente mais concentrado é mais eficaz para a remediação fotocatalítica. É de domínio público que os materiais de difícil tratamento, como os organoclorados, estão presentes em maior

quantidade nos efluentes dos estágios de cloração e hipocloração, para um branqueamento convencional. Caso o tratamento fotocatalítico fosse realizado somente para estes estágios, o volume tratado poderia ser até 30% do total e o efluente resultante mais concentrado em termos de cloroligninas. Isso tornaria o tratamento mais eficaz e mais fácil economicamente de ser implantado. O tratamento específico para efluentes de cada estágio de branqueamento pode ocorrer de modo distinto. Por exemplo, a fotocatálise heterogênea deveria ser usada para efluentes de estágios clorados e outros tipos de tratamentos para os estágios sem cloro, no nosso caso, o alcalino.

b) Outra consideração do uso de fotocatálise é quanto à cor do efluente. O efluente mais colorido é aquele resultante da extração alcalina, logo, ao se separar dos demais efluentes, será possível reduzir a cor inicial do tratamento, e assim aumentar a eficácia do tratamento fotocatalítico pela melhor difusão da luz no interior do líquido. A cor é um parâmetro importante para disposição em corpo receptor. Mesmo que os demais parâmetros ambientais estejam dentro dos limites da legislação, a cor deve ser levada em consideração, pois a sua alteração pode afetar a biota no corpo hídrico, prejudicando a fotossíntese das algas, por exemplo, comprometendo toda a cadeia biológica nos rios.

c) A fotodegradação pode ser associada a uma biodecomposição. A ordem poderia ser primeira a biodecomposição seguido pela fotodegradação. Essa sequência não seria a melhor opção, pois seria muito lenta, como afirmado anteriormente. A sequência fotocatálise seguida pela biodecomposição seria mais rápida e os resultados de toxidade da primeira transformação sugerem não haver limitação para a ação biológica complementar.

d) A difusão da luz abaixo da superfície do efluente a ser tratado foi prejudicada, pois o efluente era muito escuro e as partículas de catalisadores dispersas eram opacas, bem como a incidência da luz aplicada era normal à superfície líquido. Assim, um estudo detalhado da influência d diferentes arranjos de fonte de incidência de radiação, bem como de tipos reatores, deve ser realizado. Por exemplo, um reator com maior diâmetro aumentaria a exposição. Outra opção seria recircular o

efluente em volta da lâmpada UV localizado dentro de tubos transparente à radiação ultravioleta de modo que a radiação possa ter um caminho ótico menor. Por outro lado, é necessário tomar cuidado excesso de calor no meio reacional, pois a lâmpada de vapor de mercúrio gera muito calor. Ainda, o estudo da melhor quantidade de catalisador disperso, ou fixá-lo em suporte, por unidade de volume é necessário para evitar seu efeito de reflexão de radiação devido sua opacidade.

e) A separação por filtração das partículas de dióxido titânio também se revelou muito difícil, pois exige um meio filtrante de poros pequenos, o que a torna lenta e cara. O uso de catalisador imobilizado pode solucionar esse problema.

f) A perda de grande quantidade de energia térmica pela lâmpada para ionização do mercúrio sugere uma baixa eficiência de uso da energia elétrica. A utilização de lâmpadas mais eficientes, ou até mesmos LED's (diodos emissores de luz), na faixa de comprimento de onda do ultravioleta poderá reduzir a demanda por energia. Isto é mais evidente no caso do uso de tais emissores que convertem quase toda a energia aplicada em radiação.

6. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliação econômica da fotocatálise UV em efluente de branqueamento de celulose base cloro.

Realização de trabalhos sobre aplicação de fotocatálise para redução de TCDDs e TCDFs em efluentes de plantas de branqueamento de celulose com cloro.

Comparar economicamente os atuais branqueamentos ECF e TCF com branqueamentos convencionais baseado em cloro, considerando o tratamento fotocatalítico.

Utilizar outros catalisadores para o tratamento fotocatalítico UV em efluentes de branqueamento de celulose com cloro.

Estudar outras fontes luminosas de energia para uso na fotocatálise, tal como iluminação com LED.

REFERÊNCIAS

ALBRECHT, C. **Impactos ambientais dos efluentes de lavanderia hospitalar e tratamento com fotoozonização catalítica**. UNISC - Iniversidade de Santa Cruz do Sul. Santa Cruz do Sul, p. 74. 2007.

ALMEIDA, E. et al. **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio**. Química Nova, Campinas, 27, n. 5, 06 Julho 2004. 818-824.

ALVES, H. B. et al. **Precipitação química e cloração para combate a maus odores em estações de tratamento de esgoto anaeróbias**. Sanare, Curitiba, 21, jan/jul 2004. 19-32.

ANDRADE, A. S. D. **Qualidade da madeira, celulose e papel em Pinus taeda: influência da idade e classe de produtividade.** UFPR. Curitiba, p. 92. 2006.

ANTONELLI, C. C.; LEPTICH, R. Iluminação: **Conceitos e Projetos**. OSRAM. Osasco, p. 29. 2009.

ARAÚJO, M. M. S. D.; NASCIMENTO, I. A. **Testes Ecotoxicológicos Marinhos: Análise de Sensibilidade**. Ecotoxicology and Environmental Restoration, Bahia, 1, 1999. 41-47.

ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. **Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos - Ozonização catalítica**. Revista Analýtica, Campinas, n. 26, p. 76-86, Dezembro 2006.

ASSUMPÇÃO, R. M. V. et al. **Polpação Química.** In: SENAI; IPT Celulose e Papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. São Paulo: Escola Senai "Theobaldo de Nigris", 1988. p. 964.

BALCIOGLU, A. et al. **Merits of ozonation and catalytic ozonation pre-treatment in the algal**. Journal of Environmental Management, Istambul, v. 85, p. 918-929, December 2007.

BAZANELLA, G. C. D. S.; MARQUES, R. G.; SILVA, T. L. D. **Processos Oxidativos Avançados.** Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 35. 2010.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. **Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico**. Química Nova, São Paulo, XXV, n. 3, Maio 2002. Disponivel em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000300022&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 21 Março 2011.

BIERMANN, C. J. **Pulping Fundamentals**. In: _____ Handbook of Pulping and Papermaking. 2ª. ed. San Diego: ACADEMIC PRESS, v. I, 1996. Cap. 3, p. 55-100. ISBN 978-0120973620.

BRACELPA. **Relatório estatístico anual 2009/2010** Bracelpa. São Paulo, p. 60. 2011.

CARDOSO, G. S. et al. **Fabricação de Celulose**. Curitiba: SENAI, 2006.

CASTELLAN, A. et al. T**he Improvement of the Bleaching of Peroxyformic Sugar Cane Bagasse Pulp by Photocatalysis and Photosensitization**. Sociedade Brasileira de Química, Uberlandia, 10, n. 3, 1999. 197-202.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. D. **Estudo da fotocatálise heterogênea sobre Ti/TiO_2 na descoloração de corantes sintéticos.** Química Nova, Londrina, 32, n. 9, 28 out. 2009. 2423-2428.

CHERNICHARO, C. A. L. **Post-treatment options for the anaerobic treatment of domestic wastewater**. Journal of Process Control, 5, n. 1, 09 Fevereiro 2006. 1572.

CORAZZA, R. I. **Inovação tecnológica e demandas ambientais: notas sobre o caso da indústria brasileira de papel e celulose**. Unicamp. Campinas, p. 151. 1996.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Composição Química dos Materiais Lignocelulósicos**. In: SENAI; IPT Celulose e Papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2ª. ed. São Paulo: Escola Senai "Theobaldo De Nigris", v. I, 1988. p. 964.

DANILAS, R. M. **Branqueamento de pastas celulósicas**. In: SENAI; IPT Celulose e Papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2ª. ed. São Paulo: Escola SENAI "Theobaldo De Nigris", v. I, 1988. Cap. IX, p. 964.

DAVIDSON, M. W. **Carl Zeiss Microscopy Online Campus**. Zeiss, 2011. Disponivel em: <http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/lightsources/mercuryarc.html>. Acesso em: 29 Novembro 2011.

DENCE, C. W.; REEVE, D. W. **Pulp Bleaching - Principles and Practice**. Atalnta: Tappi Press, 1996.

DHARMA, J.; PISAL, A. S**imple Method of Measuring the Band Gap Energy Value of TiO2 in the Powder Form using a UV/Vis/NIR Spectrometer**. PerkinElmer, Inc. Waltham, p. 4. 2009.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. **Fotocatálise heterogênea com TiO_2 aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. Engenharia Sanitária Ambiental, 9, n. 4, Dezembro 2004.

FOELKEL, C. E. B. **Celulose kraft de pinus spp**. O Papel, São Paulo, 1975. 193-211.

FREIRE, R. S. et al. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**, 23, n. 4, Abril 2000. 504-511.

FREITAS, P. C. F. D. **Luminotécnica e Lâmpadas Elétricas**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2009. 60 p.

FUJISHIMA, A. **TiO_2 photoelectrochemistry and photocatalysis**. Elsevier, Tokyo, 1967.

GONÇALVES, R. F. **Desinfecção de efluentes sanitários**. 1ª. ed. Rio de Janeiro: ABES, v. I, 2003. 438 p. ISBN 85-86552-72-0.

GÖRISCH, H.; ADRIAN, L. **Microbial transformation of chlorinated benzenes under anaerobic conditions**. Research in Microbiology, Berlin, n. 153, 14 Fevereiro 2002. 131-137.

GUIMARÃES, J. R. et al. **Ozonização em meio básico para redução de cor do licor negro de indústria de celulose de algodão**. Engenharia Sanitária Ambiental, Campinas, v. 15, n. 1, p. 93-98, Fevereiro 2010.

HISE, R. **Chlorination**. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. Pulp Bleaching - Principles and Practice. Atlanta: Tappi Press, 1996. Cap. II, p. 868. ISBN ISBN:0-89852-063-0.

HOFFMANN, M. R. et al. **Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis.** Chemical Reviews, Pasadena, 95, 30 Novembro 1995. 69-96.

ISO 21348. **Space environment (natural and artificial) — Process for determining solar irradiances**. International Standard - ISO. [S.l.]. 2007.

JACOBSEN, B. N. et al. **Microbial Degradation of Pentachlorophenol and Lindane in Laboratory-Scale Activated Sludge Reactors**, Denmark, 23, 1990. 349-356.

JATENCO, V. **Radiações Eletromagnéticas,** São Paulo, 2008. Disponivel em: <http://www.astro.iag.usp.br/~aga0215noturno/aulas/RadMag1.pdf>.

JR., W. J. F. et al. **Co-production of ethanol and cellulose fiber from Southern Pine: A technical and economic assessment**. Biomass and Bioenergy, Georgia, 32, n. 12, December 2008. 1293-1302.

KARRER, N. J.; RYHINER, G.; HEINZLE, E. **Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds**. Water Research, 31, May 1997. 1013-1020.

KLOCK, H. **Curso de Engenharia Industrial Madeireira**. UFPR. Curitiba, p. 9. 2008.

KOGA, M. E. T. **Matérias-Primas Fibrosas.** In: SENAI; IPT Celulose e papel: Tecnologia de fabricação do papel. 2ª. ed. São Paulo: Escola Senai "Theobaldo De Nigris", v. I, 1988. p. 964.

KRINGSTAD, K. P.; LINDSTRÖM, K. **Spent liquors from pulp bleaching**. Environmental Science and Technology, Stockolm, v. 18, p. 236A-248A, Agosto 1984.

LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W. N. **O uso da fotocatálise para a desinfecção e desodorização do ar interno**. Ambiência, Guarapuava, 4, n. 2, Ago 2008.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. **Photochemical Processes for Water Treatment**. American Chemical Society, Kadsruhe, 93, n. 2, 24 January 1993. 671-698.

LIMA, A. F.; RODÉS, L.; PHILLIPP, P. **Celulose e Papel**. São Paulo: Escola Senai "Theobaldo De Nigris", v. I, 1988. 964 p.

MORAIS, A. D. A. **Uso de ozônio como pré e pós-tratamento de efluentes da indústria de celulose kraft branqueada**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, p. 110. 2006.

MORAIS, J. L. D.; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. G. **Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatálise heterogênea**. Química Nova, Curitiba, 29, n. 1, 10 Agosto 2006. 4.

MORGADO, T. C.; FERREIRA, O. M. **Incineração de resíduos sólidos urbanos, aproveitamento na co-geração de energia. Estudo para a região metropolitana de Goiânia.** Universidade Católica de Goiás. Goiânia, p. 18. 2006.

NAVES, F. L. **Utilização de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes a base de resina fenólica, proveniente de indústria de tintas e derivados.** Escola de ebgenharia de Lorena. Lorena, p. 114. 2009.

NEVES, J. M. **Polpação de Alto Rendimento e Semiquímica.** In: SENAI; IPT Celulose e Papel - Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica. São Paulo: Escola Senai "Theobaldo De Nigris", v. I, 1988. Cap. VII, p. 964.

NI, M. et al. **A review and recente developments in pgotocatalytc water - splitting using TiO_2 for hydrogen production**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. XI, n. 3, p. 401-425, April 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A **Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental**. Química Nova, Campinas, 1998.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. **Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review.** Science of the Total Environment, Almería, 2010. 1-26.

PERALTA-ZAMORA, P. et al. **Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose, tratamento biológico e fotocatalítico.** Química Nova, Campinas, II, 20 Fevereiro 1997. 5.

PEREIRA, R. D. O. **Combinação de tratamento biológico aeróbio com processos oxidativos avançados visando intensificar a remoção de matéria orgânica em efluentes da indústria textil e de celulose Kraft.** Universidade Federal de Viçosa (UFV). Viçosa, p. 100. 2007. (CDD 628.351).

PIMENTA, M. A. **Da pele morena ao branco total**. Revista Ciência Hoje, v. 30, n. 178, Dezembro 2001. Disponivel em: <http://www.educacaopublica.rj.gov.br/biblioteca/fisica/0009.html>.

REEVE, D. W. **Introduction to the principles and practice of Pulp Bleaching**. In: DENCE, C. W.; REEVE, D. W. Pulp Bleaching: Principles and Practice. Atlanta: Tappi Press, 1996. p. 868.

RODRIGUES, C. P.; ZIOLLI, R. L.; GUIMARÃES, J. R. **Inactivation of Escherichia coli in water by TiO2-assisted disinfection using solar light**. Sociedade Brasileira de Química, Campinas, 18, 2007. 126-134.

RODRIGUES, P. **Manual iluminação 2002**. Disponivel em: <http://www.cqgp.sp.gov.br/gt_licitacoes/publicacoes/procel%20predio_pub_manual_iluminacao.pdf>. Acesso em: 1 Setembro 2011.

RYDHOLM, S. A. **Pulping Processes**. New York: Interscience, 1967. 1269 p.

SILVA, D. D. J. **Química da parte umida em processo de fabricação de papel - interações em interfaces sólido-líquido.** Escola politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 325. 2010.

SILVA, S. B. et al. **Potential use of ozone in the food processing**. Ciências Agrárias, Londrina, 32, n. 2, 04 Abril 2011. 659-682.

SIXTA, H.; RUTKOWSKA ,. **Estudo cinético abrangente da polpação kraft de Eucalyptus globulus.** O Papel, São Paulo, p. 68-81, Fevereiro 2007.

SMOOK, G. A. **Handbook Pulp & Paper Technologists**. Atlanta: Tappi Press, 1990.

SUSARLA, S.; MASUNAGA, S.; YONEZAWA, Y. **Kinetics of the Sequential Dechlorination of Chloroorganics in an Anaerobic Sediment,** 58, 1997. 227-233.

TAMBOSI, J. L. et al. **Treatment of paper and pulp wastewater and removal of odorous compounds by a Fenton-like process at the pilot scale**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Florianópolis, 2006. 1426–1432.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. **Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos**. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMPI. Campinas, p. 83. 2004.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. **Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados**. Química Nova, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

VASCONCELOS, F. S. R. D. **Avaliação do processo SuperBatch™ de polpação de Pinus taeda**. Universidade de São Paulo - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba, p. 106. 2005.

YEBER, M. C. et al. **Photocatalytic degradation of cellulose bleaching effluent by supported TiO_2 and ZnO**. Chemosphere, 41, n. 8, October 2000. 1193-1197.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2**. Química Nova, Campinas, 21, n. 3, 23 Julho 1997. 319-325.

DOCUMENTOS CONSULTADOS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **NBR 9382** - Produtos orgânicos e inorgânicos - Determinação da perda por calcinação. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **NBR 14003** - Pastas celulósicas - Determinação da consistência. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14001** - Pastas celulósicas - Determinação de material solúvel em diclorometano.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14030** - Pastas celulósicas - Desagregação a úmido em laboratório. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6039** – Papel, cartão e papelão - Determinação da umidade por secagem em estufa. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9383** - Produtos orgânicos sólidos - Determinação da umidade e outros materiais. Rio de Janeiro.

HACH LANGE. **Método Hach 10129** - COT ORGANIC CARBON, Total. Germany, 2006.

HACH LANGE. **Método Hach 8000** - DQO OXYGEN DEMAND, Chemical, Method.Germany, 2006.

HACH LANGE. **Método Hach 8025** - Cor, Real e Aparente – comprimento de Onda de 465 nm. Germany, 2006.

HACH LANGE. **Método simplificado para determinação de DBO**. Germany, 2006.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY.**T 204 cm-97** - Solvent extractives of wood and pulp álcool: toluene. Atlanta, 1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T – 624 cm 00** - Analysis of Soda and Sulfate White and green liquors. Atlanta 2000.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 204 cm-97** - Solvent extractives of wood and pulp dichloromethane. Atlanta, 1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY.**T 278 sp-99** - Pulp screening (Valley-type screening device).Atlanta, 1999

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. **Teses Dissertações, Monografias e Outros Trabalhos Acadêmicos** - Normas para apresentação de documentos científicos, Volume 2, 2ª edição. Curitiba, 2007.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. **Referências.** - Normas para apresentação de documentos científicos, Volume 4, 2ª edição. Curitiba, 2007.

GLOSSÁRIO

Álcali ativo	Inclui o hidróxido e o sulfeto de sódio, expresso como Na_2O. O álcali ativo é geralmente expresso em porcentagem sobre o peso absolutamente seco da madeira empregada.
Álcali efetivo	Inclui NaOH + 1/2(Na_2S), expresso como Na_2O.
Álcali total	Inclui o hidróxido, sulfeto, carbonato e o sulfato de sódio, expresso como Na_2O.
Álcali total titulável	Inclui o hidróxido, sulfeto e carbonato de sódio, expresso como Na_2O. Na prática equivale ao álcali total.
Licor branco	Contém os produtos químicos ativos de cozimento, hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na_2S), é usado para cozimento dos cavacos.
Licor preto residual	Contém os produtos da reação da solubilização da lignina, é concentrado e queimado na caldeira de recuperação para fornecer uma pasta inorgânica de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e sulfeto de sódio, chamado em inglês de “SMELT”.
Sulfidez	É a relação porcentual entre a quantidade de Na_2S, expresso como Na_2O, e o álcali-ativo.
Número Kappa	Termo usado para definir o grau de deslignificação no processo de fabricação de celulose.
Consistência	s.f. Estado de um líquido que tende para a forma sólida.