

Tratamento de efluentes da indústria de celulose por processos biológicos e químicos



Lisete Sofia Gomes Fernandes

Dissertação de Mestrado
Biologia Clínica Laboratorial

Sob orientação de:

Prof^a. Doutora Ana Cristina Sampaio

Doutor Marco Lucas

Vila Real, 2011

"As ciências têm as raízes amargas,

Porém os frutos são doces".

Aristóteles



Agradecimentos

Quero expressar os meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que me permitiram, de forma directa ou indirecta, chegar a concretização deste trabalho.

Ao Pedro, por todo o incentivo, amizade e compreensão com que me tem presenteado ao longo dos três anos que trabalhamos juntos, especialmente o apoio dado durante o mestrado.

À Prof^a. Doutora Ana Sampaio e ao Doutor Marco Lucas pela orientação do trabalho.

À CAIMA, pela disponibilização dos efluentes e pela óptima recepção para a visita à empresa.

A todos os técnicos dos laboratórios onde decorreram os ensaios, em especial ao Fernando.

A todos os meus amigos, em especial à Marisa, que sempre estiveram presentes durante este percurso, nem sempre fácil...

Ao Rui e à minha mana, Sandra, que é, em grande parte, responsável pela pessoa que sou hoje e o meu porto seguro nas tempestades da vida, ensinando-me que a inspiração pode vir dos outros, mas a motivação vem de dentro de nós.

Aos meus pais...

A vocês, que me deram a vida e me ensinaram a vivê-la com dignidade, não bastaria um obrigado.

A vocês, que iluminaram os caminhos obscuros com afecto e dedicação, para que os percorresse sem medo e cheia de esperança, não bastaria um muito obrigado.

Pela longa espera e compreensão durante as minhas viagens da vida, não bastaria um muitíssimo obrigado.

A vocês, que se entregaram totalmente e renunciaram muitas vezes aos vossos sonhos, para que pudesse realizar os meus.

A vocês, pais por natureza, por opção e amor, não bastaria dizer, que não tenho forma para agradecer tudo isso. Mas é o que me acontece agora, quando procuro arduamente uma forma de exprimir uma emoção ímpar que jamais será traduzida por palavras!



Resumo

A indústria de pasta de papel produz elevadas quantidades de efluentes, estimando-se que sejam gerados cerca de 200 m³ de águas residuais por cada tonelada de pasta produzida. A matéria orgânica presente é expressa sob a forma de valores elevados de carência bioquímica de oxigénio (CBO₅), carência química de oxigénio (CQO) e sólidos suspensos (SS). Em Portugal, a pasta de papel ocupa o primeiro lugar no *ranking* de poluição industrial, correspondendo a cerca de 14 milhões de habitantes equivalentes.

No presente estudo avaliou-se a capacidade da utilização de processos, biológicos e químicos, para remoção de compostos recalcitrantes em dois efluentes, de entrada (à saída do reactor de leito móvel) e de saída (à saída do reactor de lamas activadas), da empresa CAIMA.

Com base na razão CBO₅/CQO, o efluente de entrada (0,51) foi tratado por processos biológicos, enquanto o de saída (0,14) sofreu tratamento químico.

Foram efectuados testes a várias leveduras de forma a compreender a sua capacidade de crescimento a diferentes temperaturas e, nos efluentes em estudo, para otimizar as condições de análise. Foi seleccionada uma levedura, *Cryptococcus podzolicus* (AGG 691), cujo comportamento foi considerado o mais adequado aos objectivos pretendidos, de entre os 8 isolados. Após 32 horas de incubação no efluente, a monocultura de AGG 691, removeu 67,9% CQO e 27,4% dos polifenóis totais (PT).

Como processo de tratamento químico para o efluente de saída, avaliou-se, numa primeira fase, a coagulação/floculação. Começou por testar-se quatro coagulantes diferentes: hidróxido de cálcio, sulfato de alumínio, sulfato ferroso e cloreto férrico, avaliando-se a turbidez e a

remoção da CQO. Selecionou-se o coagulante/floculante sulfato ferroso, pois foi o que teve um desempenho melhor no conjunto dos dois parâmetros testados.

Devido à ineficácia da coagulação/floculação, estudou-se a aplicação de um processo de oxidação avançada (POA), o reagente de Fenton. Nestes ensaios foram usadas três concentrações diferentes de Fe^{2+} : 1,3, 20 e 50 mg/L. A concentração inicial de peróxido de hidrogênio adicionada foi de 12 mM. Para este ensaio a maior grandeza obtida em termos de eficácia foi de 36%, para $[\text{Fe}^{2+}] = 50$ mg/L. Os testes com o reagente de Fenton não possibilitaram a eficaz remoção de carga poluente, por isso, realizou-se um teste de foto-Fenton, com concentração de 20 mg/L de ferro, onde a eficiência de remoção atingiu os 99%.

O tratamento biológico revelou-se eficaz no efluente de entrada, porém, apresenta potencial para ampliação dos resultados obtidos. Por sua vez, o processo foto-Fenton mostrou-se eficiente na remoção do carbono orgânico total (COT), do efluente de saída.

Palavras-chave: Efluentes de pasta de papel; Tratamento biológico; Leveduras; POA; coagulação/floculação; reagente de Fenton.



Abstract

The pulp industry produces large quantities of waste, estimated to be generated about 200 m³ of wastewater per tonne of pulp produced. The organic matter is expressed in the form of high levels of biochemical oxygen demand (BOD₅), chemical oxygen demand (COD) and suspended solids (SS). In Portugal, the pulp is first in the ranking of industrial pollution, accounting for about 14 million habitants equivalent.

In the present study was evaluated the ability of the use of biological and chemical processes for removal of recalcitrant compounds in two effluents: entry effluent (out of the moving bed reactor) and exit effluent (out of the reactor activated sludge), of CAIMA company.

Based on BOD₅/COD ratio, the entry effluent (0.51) was treated by biological processes, while the exit effluent (0.14) suffered chemical treatment.

Tests were performed at various yeasts in order to understand their capacity for growth at different temperatures, and in the effluent under study, to optimize the analysis conditions. It was selected a yeast, *Cryptococcus podzolicus* (AGG 691), whose behavior was considered to be more appropriate to the pursued aims, among the 8 isolates. After 32 hours of incubation in the effluents, the monoculture of AGG 691, has removed 67.9% of COD and 27.4% of total polyphenols (TP).

As chemical treatment to the exit effluent, was first evaluated the coagulation/flocculation process. We began to test four different coagulants: calcium hydroxide, aluminum sulfate, ferrous sulfate and ferric chloride, by assessing the turbidity and COD removal. Was

selected the coagulant/flocculant iron sulfate, because it had the best performance in the two tested parameters.

Due to the ineffectiveness of the coagulation/flocculation, we studied the application of an Advanced Oxidation Process (AOP), Fenton's reagent. In these trials were used three different concentrations of Fe^{2+} : 1.3, 20 and 50 mg/L. The initial concentration of hydrogen peroxide added was 12 mM. For this test, the largest quantity obtained in terms of efficacy was 36% for $[\text{Fe}^{2+}]=50$ mg/L. Tests with Fenton's reagent did not allow the effective removal of pollutant load, so we made another test, photo-Fenton, with a concentration of 20 mg/L of iron, where the removal efficiency reached 99%.

Biological treatment has proved effective in the entry effluent, however, has potential for expansion of the results. In turn, the photo-Fenton process was efficient in the removal of total organic carbon (TOC), to the exit effluent.

Keywords: Pulp mill effluents; Biological treatment; Yeasts; POA, coagulation/flocculation, Fenton's reagent.

Índice

<i>Agradecimentos</i>	<i>iii</i>
<i>Resumo</i>	<i>v</i>
<i>Abstract</i>	<i>vii</i>
<i>Índice de figuras</i>	<i>xii</i>
<i>Índice de tabelas</i>	<i>xv</i>
<i>Lista de abreviaturas</i>	<i>xvi</i>
1. Introdução	1
1.1 Importância dos recursos hídricos	2
1.2 Indústria de celulose e papel.....	3
1.2.1 Indústria papelreira em Portugal.....	7
1.2.2 Legislação nacional em vigor.....	9
1.3 Tratamento de efluentes de celulose.....	10
1.3.1 Tratamento biológico	11
1.3.1.1 <i>Os microrganismos utilizados no tratamento biológico de águas residuais</i>	11
1.3.1.2 <i>O crescimento microbiano</i>	12
1.3.1.3 <i>Tratamento biológico aeróbio vs. anaeróbio</i>	13
1.3.1.4 <i>Tratamento por lamas activadas</i>	15
1.3.2 Tratamento físico-químico.....	17
1.3.2.1 <i>Coagulação-floculação</i>	17
1.3.2.1.1 Coagulantes/floculantes	19
1.3.2.2 <i>Processos de Oxidação Avançada</i>	21
1.3.2.2.1 Reagente de Fenton	23
1.3.2.2.2 Foto-Fenton	25

1.4	Combinação de tratamento biológico com POA	27
1.5	O caso de estudo da Indústria de Celulose do CAIMA	29
1.5.1	Processo de produção	30
1.5.2	Tratamento de efluentes do CAIMA	32
1.5.2.1	<i>Tratamento anaeróbio</i>	33
1.5.2.2	<i>Tratamento aeróbio</i>	33
2.	<i>Objectivos</i>	35
3.	<i>Material e Métodos</i>	37
3.1	Efluentes da Indústria de celulose do CAIMA	38
3.2	Determinação dos parâmetros físico-químicos	39
3.2.1	Carbono Orgânico Total	39
3.2.2	Azoto Total (N _T) / Fósforo Total (P _T)	39
3.2.3	pH	39
3.2.4	Polifenóis totais	39
3.2.5	Carência Química de Oxigénio	40
3.2.6	Carência Bioquímica de Oxigénio	42
3.2.7	Turbidez	42
3.2.8	Sólidos suspensos	43
3.3	Tratamento biológico do efluente de entrada do CAIMA	44
3.3.1	Crescimento das leveduras a diferentes temperaturas	44
3.3.2	Esterilização do efluente	46
3.3.3	Efeito dos efluentes de celulose no crescimento das leveduras	46
3.3.4	Degradação do efluente de entrada por leveduras	46
3.3.5	Degradação do efluente de entrada por <i>Cryptococcus podzolicus</i>	47
3.4	Tratamento químico do efluente de saída do CAIMA	48
3.4.1	Coagulação-floculação	48
3.4.1.1	<i>Varição da concentração de coagulante</i>	49
3.4.2	Reagente de Fenton	49
3.4.3	Foto-Fenton	50

4. Resultados e Discussão	51
4.1 Caracterização inicial dos efluentes de entrada e saída do CAIMA.....	52
4.2 Tratamento Biológico.....	53
4.2.1 Crescimento das leveduras a diferentes temperaturas.....	53
4.2.2 Esterilização do efluente	55
4.2.3 Efeito dos efluentes de celulose no crescimento das leveduras	56
4.2.4 Degradação do efluente de entrada por leveduras.....	57
4.2.5 Degradação do efluente de entrada por <i>Cryptococcus podzolicus</i>	61
4.3 Tratamento Químico.....	66
4.3.1 Coagulação/floculação	66
4.3.1.1 <i>Optimização da concentração do sulfato ferroso na</i> <i>coagulação/floculação</i>	68
4.3.2 Reagente de Fenton	69
4.3.3 Foto-Fenton	72
5. Conclusões e sugestões de trabalho futuro	76
6. Referências Bibliográficas.....	79
7. Anexos.....	89

Índice de figuras

1. Introdução

Figura 1.1	Imagem ilustrativa da escassez dos recursos hídricos	2
Figura 1.2	Ciclo de produção da indústria da pasta, papel e cartão	4
Figura 1.3	Estrutura química da celulose (a) e lenhina (b)	5
Figura 1.4	Distribuição das principais empresas de indústria de papel e celulose, por sector	7
Figura 1.5	Curvas de crescimento microbiano	12
Figura 1.6	Representação de organismos caracteristicamente presentes em sistemas de lamas activadas	15
Figura 1.7	Esquema ilustrativo da evolução temporal do processo de coagulação/floculação	18
Figura 1.8	Esquema ilustrativo da evolução temporal do processo de coagulação/floculação	19
Figura 1.9	Esquema do conjunto de reacções que ocorrem no sistema foto-Fenton	26
Figura 1.10	Etapas para avaliação da viabilidade da combinação de processos de oxidação avançada com tratamento biológico	28
Figura 1.11	Vista panorâmica da fábrica de celulose do CAIMA	29
Figura 1.12	Esquema do processo industrial	31
Figura 1.13	Fluxograma do processo industrial	31
Figura 1.14	Esquema da estação de tratamento de águas residuais da indústria de celulose do CAIMA	32
Figura 1.15	Reactor de tratamento aeróbio	34

3. Material e métodos

Figura 3.1	Unidades de tratamento biológico da indústria de celulose do CAIMA	38
Figura 3.2	Analizador elementar usado na quantificação de COT	39
Figura 3.3	Medidor de pH	39
Figura 3.4	Recta-padrão para o cálculo dos polifenóis totais e respectivo coeficiente de determinação (R^2)	40

Figura 3.5	Tubos HACH para digestor da CQO	41
Figura 3.6	Recta-padrão para o cálculo da carência química de oxigénio e respectivo coeficiente de determinação (R^2)	41
Figura 3.7	Medidores OxiTop® utilizados no teste de CBO_5	42
Figura 3.8	Turbidímetro	42
Figura 3.9	Leveduras em crescimento em meio YM	45
Figura 3.10	Aparelho “Jar-Test”	49

4. Resultados e discussão

Figura 4.1	Varição do crescimento dos isolados em função da temperatura ($^{\circ}C$), em meio YM líquido	54
Figura 4.2	Monitorização da eficácia da tinalização	55
Figura 4.3	Diferenças de crescimento e da capacidade de degradação das leveduras quando em contacto com o efluente	56
Figura 4.4	Valor das absorvâncias (nm) em função do tempo (h), aos comprimentos de onda de 254, 430 e 650 nm, a diferentes condições de acerto de pH e nutrientes da levedura AGG 691	58
Figura 4.5	Valor das absorvâncias (nm) em função do tempo (h), aos comprimentos de onda de 254, 430 e 650 nm, a diferentes condições de acerto de pH e nutrientes da levedura AGG 726	59
Figura 4.6	Valor das absorvâncias (nm) em função do tempo (h), aos comprimentos de onda de 254, 430 e 650 nm, a diferentes condições de acerto de pH e nutrientes da levedura <i>C. oleophila</i>	60
Figura 4.7	Classificação da principal levedura em estudo	61
Figura 4.8	Valor da absorvância em função do tempo (h), aos comprimentos de onda de 254, 430 e 650 nm, para a condição de acerto de pH+Fósforo da levedura AGG 691	62
Figura 4.9	Evolução do pH e turbidez, no ensaio de degradação do efluente de entrada, realizado com a levedura AGG 691, em intervalos de tempo de 4 h.	63
Figura 4.10	Evolução da remoção de CQO e PT, no ensaio de degradação do efluente de entrada, realizado com a levedura AGG 691, em intervalos de tempo de 4 h.	63

Figura 4.11	Valores da turbidez do ensaio com os quatro coagulantes/floculantes	66
Figura 4.12	Valores de remoção da CQO do ensaio com os quatro coagulantes/floculantes	67
Figura 4.13	Valores de turbidez para FeSO_4	68
Figura 4.14	Valores de remoção da CQO (%) para FeSO_4	68
Figura 4.15	Evolução do COT, pH e H_2O_2 na aplicação do reagente de Fenton ao efluente de saída do CAIMA, $[\text{Fe}]=1,3 \text{ mg/L}$	69
Figura 4.16	Evolução do COT, pH e H_2O_2 na aplicação do reagente de Fenton ao efluente de saída do CAIMA, $[\text{Fe}]=20 \text{ mg/L}$	70
Figura 4.17	Evolução do COT, pH e H_2O_2 na aplicação do reagente de Fenton ao efluente de saída do CAIMA, $[\text{Fe}]=50 \text{ mg/L}$	71
Figura 4.18	Teste de foto-Fenton para a concentração de 20 mg/L de Fe	72

Índice de tabelas

1. Introdução

Tabela 1.1	Principais etapas da produção de papel e respectivos subprodutos gerados	5
Tabela 1.2	Principais produtos originados nas diferentes indústrias de papel e celulose nacionais	8
Tabela 1.3	Normas específicas de descarga das águas residuais do sector da pasta de celulose, em Portugal	10
Tabela 1.4	Comparação de tratamentos aeróbios e anaeróbios	14
Tabela 1.5	Potenciais de redução padrão de alguns agentes oxidantes	21
Tabela 1.6	Principais aspectos da utilização de processos de oxidação avançada para o tratamento de efluentes	22

3. Material e métodos

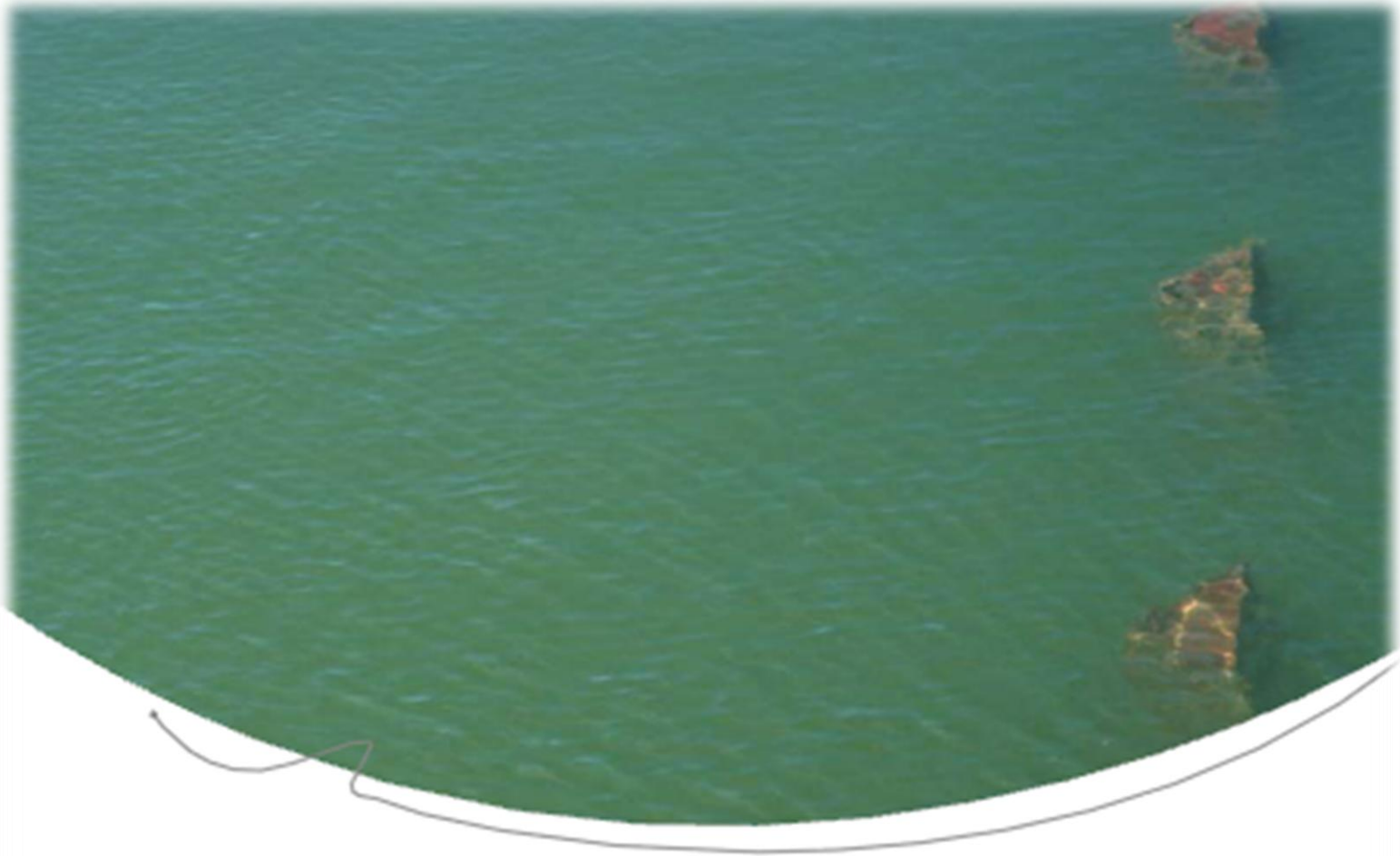
Tabela 3.1	Valores de absorvância dos padrões de ácido gálico, usados para o cálculo da recta padrão	40
Tabela 3.2	Valores de absorvância dos padrões de hidrogenoftalato de potássio, usados para o cálculo da recta padrão	41
Tabela 3.3	Composição do meio YM (sólido)	44
Tabela 3.4	Composição do meio de crescimento (líquido)	45
Tabela 3.5	Químicos usados nos ensaios de coagulação-floculação	48

4. Resultados e discussão

Tabela 4.1	Caracterização inicial dos efluentes utilizados no estudo	52
Tabela 4.2	Quadro resumo dos tratamentos efectuados	74

Lista de abreviaturas

- APA- Agência Portuguesa do Ambiente;
- CBO- Carência Bioquímica de Oxigénio;
- COT- Carbono Orgânico Total;
- CQO- Carência Química de Oxigénio;
- DQA- Directiva Quadro da Água;
- EEA- “Environmental Action Programmes”;
- ENRUBDA- Estratégia Nacional para a Redução dos Resíduos Urbanos Biodegradáveis destinados aos Aterros;
- ETARI- Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais;
- LB- “Luria Bertani”;
- LED- díodos emissores de luz;
- LER- Lista Europeia de Resíduos;
- MBBR- “Moving bed biofilm reactor”;
- NIRD- “Near infrared detector”;
- N_t- Azoto total;
- NTU- Unidades nefelométricas de turbidez;
- PDA- “Potato Dextrose Agar”;
- PESGRI- Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais;
- PNAC- Programa Nacional de Alterações Climáticas;
- PNAPRI- Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais;
- POA- Processos de Oxidação Avançada;
- PT- Polifenóis Totais;
- P_t- Fósforo total;
- r.p.m.- Rotações por minuto;
- SST- Sólidos Suspensos Totais;
- SSV- Sólidos Suspensos Voláteis;
- TCF- “Totally Chlorine Free”;
- UE- União Europeia;
- UV- Ultra-violeta;
- YM- “Yeast malt”;



Introdução

1.1 Importância dos recursos hídricos



Figura 1.1 Imagem ilustrativa da escassez dos recursos hídricos no mundo.

A abundância e a carência de água têm tido, ao longo dos tempos, profundas repercussões na evolução dos povos. Os oceanos representam cerca de 97% da água disponível no planeta, sendo apenas 2,8 a percentagem de água doce. De toda a água potável existente, para uso da humanidade, cerca de 98% é subterrânea (Proclira, 2007).

Nos últimos anos tem-se vindo a testemunhar um aumento generalizado na consciencialização dos efeitos da poluição e, a pressão exercida pela opinião pública, influencia condutas, tanto a nível governamental como industrial (Ahlwat *et al.*, 2008). São correntes as referências à acentuada tendência de consumo dos recursos naturais e à necessidade de preservação ambiental (Figura 1.1). A importância dos recursos hídricos, em qualquer processo de desenvolvimento sócio-económico é inquestionável, particularmente no mundo actual, onde a água, além de cumprir o seu papel no abastecimento para as necessidades humanas, animais, vegetais e produtivas, fornece o veículo para o despejo de efluentes urbanos, industriais, agrícolas e extractivos. O crescimento continuado da população, bem como da indústria, resultaram na degradação de ecossistemas, essenciais para a vida. Os recursos hídricos são, em grande parte, comprometidos por descargas e tratamentos impróprios de efluentes industriais e municipais (Chan *et al.*, 2009).

A água doce tem sido pouco protegida. Estima-se que cerca de $\frac{1}{3}$ da população mundial viva em países com stresse hídrico moderado a forte (de acordo com a definição de stresse hídrico do Banco Mundial), em que o consumo de água é superior a 10% dos recursos hídricos renováveis. No conjunto, Portugal continental encontra-se numa situação de stresse hídrico moderado, mas encerra realidades regionais muito diversas (Pereira *et al.*, 2005).

O reconhecimento da importância vital dos recursos hídricos levou a União Europeia (UE) a adoptar a Directiva Quadro da Água (DQA), para o espaço europeu.

Para além de proporcionar enquadramento para a gestão da água, a DQA estabelece objectivos globais a atingir em todos os países da UE, até 2015. Adicionalmente, define que a gestão da água deve ser feita à escala das bacias hidrográficas, tendo em consideração as necessidades agrícolas, industriais e dos particulares. Os recursos hídricos devem ainda ser geridos de uma forma sustentável e integrada, com o objectivo de garantir qualidade e quantidade para as sociedades de hoje e as gerações futuras.

1.2 Indústria de celulose e papel

A indústria de celulose e papel é o sexto sector mais poluente a nível mundial, apenas antecedido pelas petrolíferas, cimenteiras, curtumes, têxteis e metalúrgicas, realizando descargas de poluentes gasosos, líquidos e sólidos no ambiente (Ali *et al.*, 2001).

A importância assumida pela aplicação do papel nas sociedades actuais tem determinado a sua adopção como indicador de desenvolvimento. No entanto, a elevada utilização deste produto industrial tem implicações ambientais que, no limite, poderão comprometer a sobrevivência humana pela forma como consomem água, floresta e energia (Stanko *et al.*, 2006).

A destruição da floresta, associada à exploração energética, à escala mundial, tem provocado um aumento da concentração de gases com efeito de estufa na atmosfera. Depois de uma década de registo crescente de apreensão acerca do equilíbrio do ecossistema, em 1998 assumiu-se, oficialmente, um novo compromisso, à escala internacional, de redução da emissão de gases de estufa- **Protocolo de Quioto**. Este acordo coincidiu com um período de destruição maciça de florestas a nível mundial, uma vez que as alterações climáticas e a destruição florestal andam, regra geral, de mãos dadas. Apesar de terem surgido novas plantações que advieram da legislação implementada, a sua prática intensiva exige preparação dos solos, para além de não equilibrarem os ecossistemas à mesma escala que uma floresta natural (Correia, 2004).

A actividade da indústria papeleira estende-se a praticamente todo o ciclo do papel (Figura 1.2). A sua actuação vai desde a produção de matéria-prima, até a tratamentos de reciclagem, consumindo recursos dispendiosos.



Figura 1.2 Ciclo de Produção da Indústria da Pasta, Papel e Cartão (CELPA, 2009).

A produção desta indústria origina descargas de efluentes estimadas em milhões de m^3 no meio aquático, a cada ano, com efeitos bastante nocivos (Kirkwood *et al.*, 2001). É necessário um enorme volume de água, nas várias fases do fabrico, quantidade que varia de acordo com a qualidade de papel requerida, a idade da maquinaria, o tipo de sistema de circulação, entre outros. O uso de água nesta indústria diminuiu nas últimas décadas com a sua reutilização nas diferentes fases do processo (Manttari *et al.*, 2006). No entanto, continua a ser necessária

água com elevada qualidade, principalmente nas etapas de lavagem de pasta.

À qualidade da água estão associadas determinadas características físico-químicas, tais como, o aumento da turbidez, a cor escura, a variação de pH, a elevada carência química/bioquímica de oxigénio (CQO e CBO₅, respectivamente) e a presença de sólidos em suspensão. Estes parâmetros possuem limites restritos estabelecidos pelas autoridades reguladoras do ambiente. Valores acima dos legalmente estabelecidos, referentes principalmente à CQO e CBO₅, indicam a permanência de produtos químicos que permaneceram após a biodegradação e, que podem ser persistentes na natureza, causando problemas ambientais graves (Tiku *et al.*, 2010). A turbidez é devida à presença de sólidos suspensos e partículas coloidais que não podem ser tratados por métodos tradicionais, como a filtração e a sedimentação (Terrazas *et al.*, 2010). A presença de partículas suspensas torna a água imprópria para a recirculação contínua no processo industrial e, dificulta também a sua descarga nos sistemas de drenagem municipais. Desta forma, em qualquer um dos cenários, reutilização ou descarga, são necessários processos de tratamento de águas residuais, que possibilitam o cumprimento dos requisitos de qualidade. Tendo em consideração que o fabrico de papel consome cerca de 200-350 m^3 de água, por tonelada de pasta produzida, da qual

75% é descarregada como efluente, pode ter-se uma noção do impacto ambiental causado (Tiku *et al.*, 2010).

O fabrico na indústria papelreira é geralmente dividido em duas fases principais de produção: celulose e papel (Tabela 1.1). Na maioria dos casos as unidades fabris desenvolvem, exclusivamente, um dos processos.

Tabela 1.1 Principais etapas da produção de papel e respectivos subprodutos gerados (Stanko *et al.*, 2006).

Fase	Características do efluente	Destino
Produção de celulose	-Licor negro -Produtos químicos, naturais e sintéticos, provenientes da madeira	Reciclagem Lavagem
Lavagem	- Efluente de lavagem - Polpa	Reciclagem Branqueamento
Branqueamento	- Branqueamento de efluentes, contendo produtos de deslinhificação e compostos orgânicos corados	Tratamento e descarga

O sistema de cozimento utilizado no processo é a principal preocupação e, é a fonte central de poluentes e impactos ambientais associados e esta indústria (Correia, 2004). O fabrico de pasta de papel faz a separação de fibras de celulose, por processos mecânicos e químicos, gerando elevadas quantidades de resíduos, que são eliminados por combustão ou depositadas em aterro. As alternativas de tratamento, para a reutilização dos efluentes gerados no processo industrial, são um assunto de elevada importância (Méndez *et al.*, 2009).

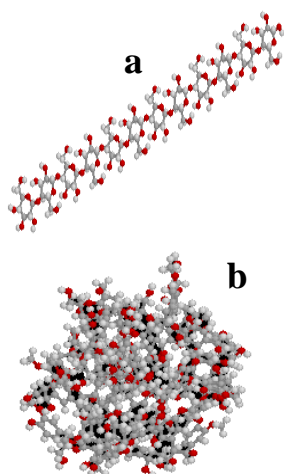


Figura 1.3 Estrutura química da celulose (a) e lenhina (b).

Os principais componentes da madeira são a celulose (incluindo a hemicelulose), a lenhina e os extractáveis. A celulose (Figura 1.3a) é um polissacarídeo, composto por várias unidades de glucose, unidas por ligações glicosídicas, responsáveis pela rigidez da fibra vegetal. Por sua vez, a hemicelulose é constituída por diferentes hidratos de carbono, originando um heteropolímero ramificado e amorfo. A lenhina (Figura 1.3b) é um polímero constituído por anéis aromáticos, que para além de conferir rigidez, une as fibras da madeira,

sendo também responsável pela coloração das mesmas. Os resíduos do processamento da pasta de papel, conhecidos como licor negro, contêm elevadas concentrações de lenhina e de hidróxido de sódio (em processos “kraft” ou bissulfito de magnésio) (Saritha *et al.*, 2010). Os extractáveis, como os ácidos resinosos, ácidos gordos, terpenos e álcoois, são compostos solúveis em água ou em solventes orgânicos.

As fábricas de celulose, utilizam caldeiras para a queima do licor produzido, gerando vapor e recuperando os reagentes químicos utilizados no cozimento da pasta (hidróxido e sulfureto de sódio, no processo “kraft”, no processo de bissulfito de magnésio os reagentes recuperados são enxofre e magnésio). O sódio e o enxofre são retomados da queima, na caldeira de recuperação. A combustão de material orgânico forma compostos orgânicos voláteis tóxicos, tais como as dioxinas, e liberta uma quantidade considerável de energia térmica. Esta é resgatada por transferência de calor, através de tubos cheios de água existentes nas paredes da caldeira. A água passa ao estado de vapor e, através de uma turbina, é produzida energia eléctrica (Mishra *et al.*, 2010). Desta forma, pela instalação de um sistema químico convencional, as infraestruturas industriais actuais podem estar em conformidade com as regulamentações ambientais estabelecidas (Nie *et al.*, 2008).

Em termos de efluentes líquidos foi desenvolvida ao longo dos anos uma multiplicidade de tecnologias para a remoção de cor. No entanto, utilizam métodos insuficientes, dispendiosos e produzem uma grande quantidade de lamas, cuja deposição em aterro não é recomendável.

Uma vez que a água para produção de pasta e papel deve ser incolor e livre de sólidos, há a necessidade de utilização de água tratada em certas fases do processo. No entanto, esta abordagem é cada vez mais difícil, tanto em termos de consumo como de descarga. Assim, há necessidade de uma solução que seja técnica e economicamente viável (Terrazas *et al.*, 2010).

Um dos grandes problemas ambientais associados à indústria de celulose é o facto de possuírem efluentes altamente corados. Regra geral, considera-se que a cor é, essencialmente, da responsabilidade dos compostos da lenhina e seus derivados. Ainda que um grande número de infraestruturas possua processos de tratamento biológico, esta indústria não consegue, eficazmente, solucionar esta problemática associada à remoção de cor (Grainger *et al.*, 2010).

1.2.1 Indústria papelreira em Portugal

A área florestal portuguesa ocupa cerca de 38% do território, sendo que 93% da superfície verde total pertence a mais de 400 mil proprietários, sugerindo a dificuldade de qualquer movimento de intervenção ecológica. A indústria de papel é responsável por 200 000 hectares de zonas florestais, tendo à sua responsabilidade sistemas de gestão e certificação. Portugal não é auto-suficiente em termos de matéria-prima, recorrendo a alguma importação, especialmente oriunda da América Latina, sendo que algumas empresas defendem que é também uma alternativa a reduções temporárias do abate de árvores. A produção nacional (Figura 1.4 e Tabela 1.2) confere a Portugal a 16º posição mundial na produção de pasta de papel, sendo que no *ranking* europeu é o 6º no que toca à pasta e 11º no papel (Correia, 2004).

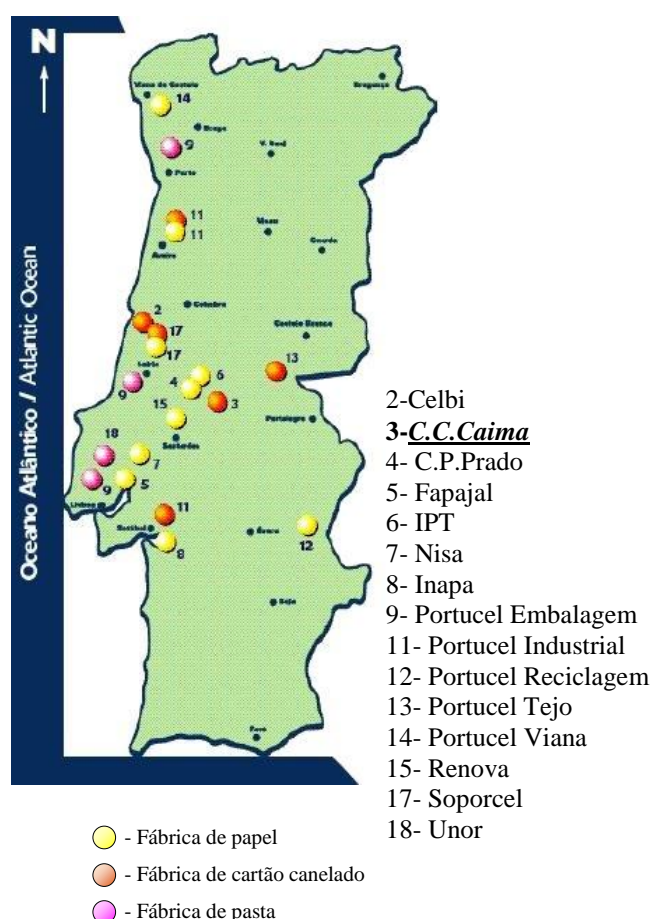


Figura 1.4 Distribuição das principais empresas de indústria de papel e celulose, por sector (CELPA, 2000).

Tabela 1.2 Principais produtos originados nas diferentes indústrias de papel e celulose nacionais (CELPA, 2000).

Fábrica	Localização	Principais produtos
CAIMA	Constância	Pasta branqueada de eucalipto ao sulfito
Celbi	Leirosa	Pasta branqueada de eucalipto ao sulfato
Nisa	Benavente	Pasta de papéis recuperados Papéis para uso doméstico Transformados de papel
Portucel	Cacia Setúbal	Pasta branqueada de eucalipto ao sulfato Papéis de impressão e escrita não revestidos
Celtejo	Vila Velha de Ródão Cacia (CPK)	Pasta crua de eucalipto/pinho ao sulfato Kraft sacos
Portucel Viana	Deocriste	Pasta crua de eucalipto/pinho ao sulfato Pasta de papéis recuperados Papel <i>kraft liner</i>
Renova	Torres Novas	Pasta de papéis recuperados Papéis de uso doméstico e sanitário Papel de embrulho e embalagem Papéis de impressão, escrita e embalagem Transformados de papel
Soporcel	Lavos	Pasta branqueada de eucalipto ao sulfato Papéis de impressão e escrita não revestidos

Mesmo com a conjuntura económica dos últimos anos, Portugal tem aumentado a produção na ordem dos 18% na pasta e 10% no papel, contrariando a tendência europeia de abrandamento no sector. É de salientar o empenho, técnico e financeiro, para o desenvolvimento e obtenção de tecnologias de redução da poluição, minimizando o impacto ambiental e, fornecendo à indústria papeleira nacional o título de uma das mais conscientes no uso e administração dos recursos naturais. Para além do cumprimento das normas ambientais impostas, menos restritas que as restantes

indústrias, (com excepção de outras também bastante poluentes), as empresas portuguesas na área apontam para competitividade ambiental e conquista de mercados com maior sensibilidade ecológica (Correia, 2004).

1.2.2 Legislação nacional em vigor

A Comunidade Europeia, através da resolução do Conselho de Ministros da União Europeia 97/C7/01, definiu a actual estratégia comunitária. De acordo com as leis Europeias a gestão de resíduos inclui todas as operações relacionadas com a recolha, o transporte, o armazenamento, o tratamento, a valorização e a eliminação final, incluindo a monitorização e o planeamento destas operações. A gestão dos resíduos constitui parte integrante do seu ciclo de vida, sendo da responsabilidade do respectivo produtor (APA, 2008).

Com base no Decreto-Lei nº 178/2006, de 5 de Setembro (Lei-Quadro de Resíduos), o objectivo legal é a prevenção/redução da produção ou nocividade dos resíduos, através da reutilização, bem como da alteração dos processos produtivos. Visa-se a adopção de tecnologias mais limpas e a sensibilização dos agentes económicos e dos consumidores. Existem planos de gestão de resíduos direccionados para cada área específica de actividade, estabelecendo as respectivas prioridades a observar, metas a atingir e acções a implementar. Deste grupo faz parte o PESGRI-Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais (APA, 2008).

A definição essencial do chamado “desenvolvimento sustentável”, ou seja, encontrar formas de melhorar a nossa qualidade de vida sem sermos nocivos para o meio ambiente, as gerações futuras ou outras pessoas, foi introduzida com o 5º E.E.A. (“Environmental Action Programmes”, 1993-2000). Actualmente, as metas ambientais Europeias regem-se pelo 6º E.E.A. (2002-2012), intitulado Ambiente 2010: O nosso futuro, a nossa escolha (Decisão 1600/2002/CE). A gestão de resíduos é, indubitavelmente, uma preocupação ambiental e uma prioridade neste programa (Neves, 2009).

No contexto do PESGRI e, com base no 6º E.E.A., foi elaborado o Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais (PNAPRI), que consiste num conjunto de guias técnicos sectoriais. O PNAPRI contribuiu para a redução da perigosidade e

quantidade de resíduos industriais, pela aplicação de medidas e tecnologias de prevenção aos processos de produção.

Segundo o Instituto de Resíduos, existem várias tipologias de resíduos, sendo que no caso da indústria do papel se dividem em dois grupos principais. Um grupo abrange os efluentes criados pelo tratamento da matéria-prima (produzidos em menor quantidade) e o segundo grupo é referente aos efluentes do processo. Estes resíduos formados no sector industrial de pasta e papel são, segundo a Lista Europeia de Resíduos (LER- Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março), considerados não perigosos. Para este sector industrial, os efluentes gerados são considerados resíduos. As normas de descarga de efluentes do sector da pasta de celulose, em Portugal, são estabelecidas pela Portaria n.º 505/92, de 19 de Junho (Tabela 1.3).

Tabela 1.3 Normas específicas de descarga das águas residuais do sector da pasta de celulose, em Portugal (Portaria n.º 505/92 de 19 de Junho), normalizados por tonelagem de pasta.

Subsector	Parâmetro			
	Carga de Sólidos Suspensos Totais (kg/t)	Carga de CBO ₅ (kg/t)	Carga de CQO (kg/t)	Carga de compostos organoclorados (kg/t)
Pasta crua ao sulfato (kraft)	1,5	3	35	-
Pasta branqueada ao sulfato (kraft)	3	6	50	1,5
Pasta branqueada ao bissulfito	6	25	120	1,5
Fabrico integrado de papel kraft liner	2	4	30	-

Os planos de prevenção de resíduos visam dar prioridade a uma postura preventiva, em detrimento de uma estratégia meramente curativa (PNAPRI, 2001).

1.3 Tratamento de efluentes de celulose

Numa primeira fase, os efluentes são sujeitos a uma sedimentação com vista à remoção de sólidos suspensos totais e eventual recuperação de fibras.

1.3.1 Tratamento biológico

O tratamento biológico de águas residuais é realizado através de fenómenos de biosorção e biodegradação. Os objectivos deste tipo de intervenção biológica são a remoção de sólidos coloidais não sedimentáveis, a estabilização de matéria orgânica e a remoção de nutrientes. A cultura de microrganismos, nas unidades de tratamento biológico, transforma esses sólidos, nutrientes e matéria orgânica, em gases e sais. Os gases gerados são libertados para a atmosfera e, a biomassa que cresce, é removida posteriormente por sedimentação. Assim, existem duas fases essenciais no processo de tratamento biológico, a transformação de nutrientes e a remoção da biomassa produzida (Rodrigues, 2007).

1.3.1.1 Os microrganismos utilizados no tratamento biológico de águas residuais

Os microrganismos que apresentam maior interesse para o tratamento biológico de águas residuais são os protozoários, as algas, os fungos e as bactérias (Rodrigues, 2007).

- ✓ **Fungos:** eucariotas unicelulares ou multicelulares. São utilizados, principalmente, no tratamento de efluentes industriais com elevado teor de celulose. Normalmente, os mais usados são multicelulares e quimio-heterotróficos, dado apresentarem elevada resistência a pH baixo e, não necessitarem de grandes quantidades de azoto.
- ✓ **Algas:** eucariotas unicelulares ou multicelulares foto-autotróficos, uma vez que possuem clorofila. São utilizadas no tratamento biológico, em sistemas de lagunagem, por serem produtoras de oxigénio (processo fotossintético), sendo este aproveitado para a respiração das bactérias.
- ✓ **Protozoários:** eucariotas unicelulares, maioritariamente quimio-heterotróficos aeróbios. Alguns têm capacidade de deslocação por flagelos. Actuam como “polidores” do efluente final, pois alimentam-se de bactérias e partículas de matéria orgânica. A presença em sistemas de tratamento biológico, de protozoários como os ciliados do tipo *Vorticella* e *Coleps* ou rotíferos do tipo

Keratella, *Cochearis* e *Brachinus*, está associada à existência de um processo de depuração eficiente.

- ✓ **Bactérias:** procariotas unicelulares, podem ser quimio-autotróficos ou quimio-heterotróficos. De vasta aplicação em tratamento biológico de efluentes, pois degradam a maior parte da matéria orgânica e removem azoto e fósforo presentes.

1.3.1.2 O crescimento microbiano

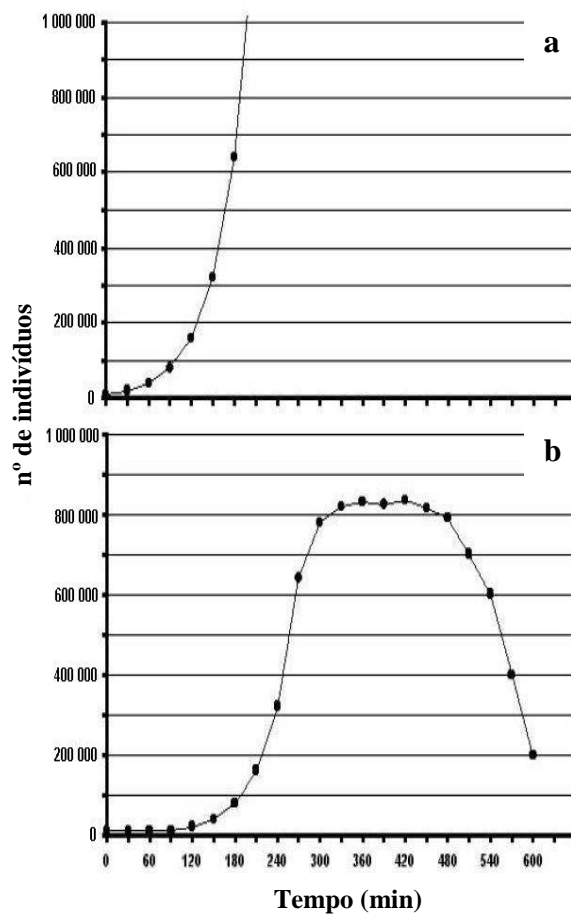


Figura 1.5 Curvas de crescimento microbiano: **a-** crescimento contínuo; **b-** crescimento descontínuo.

Para o tratamento biológico de efluentes da indústria de celulose ser bem sucedido, os microrganismos devem ter a capacidade de crescer rapidamente e degradar derivados de lenhina com altas e baixas massas moleculares (Souza *et al.*, 2006). A capacidade de crescimento das células não é mantida por um período de tempo muito alargado. Os microrganismos podem crescer de forma contínua se tiverem condições de espaço e nutrientes ilimitadas (Figura 1.5a), porém, a população microbiana é, normalmente, afectada pela escassez de nutrientes, alterações de pH e acumulação de substâncias tóxicas, tal como acontece em sistemas fechados (“batch”) (Figura 1.5b).

O desenvolvimento característico de uma cultura de células é assinalado por uma sequência de fases distintas.

1. **Fase lag:** após a inoculação dos microrganismos existe um período de latência. Ocorre a adaptação ao novo ambiente;
2. **Fase exponencial:** crescimento sem restrições de substrato (alimento);
3. **Fase de crescimento retardado:** crescimento mais lento por escassez de alimento;
4. **Fase estacionária:** etapa em que a acumulação de compostos tóxicos produzidos pelo metabolismo microbiano e a falta de nutrientes conduz a um equilíbrio entre o crescimento e a morte celular.
5. **Fase de morte:** a acumulação excessiva de produtos metabólicos tóxicos e a ausência de nutrientes essenciais leva a que a taxa de morte supere a formação de novos indivíduos.

1.3.1.3 Tratamento biológico aeróbio vs. anaeróbio

Os efluentes podem conter compostos biodegradáveis com valores de rácio CBO₅/CQO de 0,5, ou superior, que são facilmente tratáveis por métodos biológicos. Comparativamente com outros meios de tratamento, têm a vantagem de apresentarem baixos custos (Chan *et al.*, 2009). Os efluentes com índices de biodegradabilidade inferior a 0,3 não são adequados para a degradação biológica (Soloman *et al.*, 2009).

De um modo geral, os sistemas aeróbios adequam-se a efluentes de baixa resistência, ou seja, concentrações de CQO inferiores a 1000 mg/L, enquanto sistemas anaeróbios são indicados para efluentes de elevada resistência, com concentrações de CQO superiores a 4000 mg/L (Chan *et al.*, 2009). Geralmente, a qualidade de efluentes que sofreram tratamento aeróbio é superior aos que foram processados anaerobiamente. Ambos os tipos de processos, aeróbios ou anaeróbios, de acordo com as características dos efluentes a serem tratados, podem ser utilizados. O primeiro baseia-se no uso de oxigénio, livre ou dissolvido, por microrganismos (aeróbios) na conversão de poluentes orgânicos em biomassa e CO₂, enquanto no segundo, a conversão é feita em metano e H₂O, na ausência de oxigénio. Se por um lado, os processos aeróbios são vulgarmente usados no tratamento de efluentes orgânicos, por outro, nos anaeróbios têm-se alcançado progressos ao nível da valorização do metano em paralelo com controlo de poluição (Tabela 1.4) (Chan *et al.*, 2009).

Tabela 1.4 Comparação de tratamentos aeróbios e anaeróbios (Chan *et al.*, 2009).

	Aeróbio	Anaeróbio
Eficiência na remoção orgânica	Elevada	Elevada
Qualidade do efluente	Excelente	Moderado a pobre
Carga organica	Moderada	Alta
Produção de lamas	Elevada	Baixa
Exigências nutricionais	Elevada	Baixa
Energia requerida	Elevada	Baixa
Sensibilidade a oscilações térmicas	Baixa	Elevada
Tempo de inicialização	2-4 semanas	2-4 meses
Odor	Pouca probabilidade	Provavelmente
Recuperação energética e de nutrientes	Não	Sim

A bioquímica e a microbiologia do processo de degradação anaeróbia são muito mais complexas do que as do processo aeróbio, devido à maior variedade de vias metabólicas disponíveis. Requer a acção combinada e coordenada de diferentes grupos tróficos de bactérias e, consiste em três fases principais: hidrólise, acidogénese (fermentação) e metanogénese. Num digestor anaeróbio ocorrem transformações complexas que são influenciadas por factores, tais como, variações de pH, mudanças de temperatura e disponibilidade de nutrientes (Pires, 2007). A utilização de processos de tratamento anaeróbio permite a transformação de matéria orgânica em biogás, enquanto, o tratamento de efluentes é assegurado. O aparecimento de novas tecnologias energéticas renováveis constitui, actualmente, uma expectativa para o abastecimento no futuro. A aposta em energia oriunda destas fontes é uma prioridade, por factores económicos, sociais e ambientais (Costa, 2008).

Também muito utilizadas são as lagoas de estabilização, sendo que as do tipo anaeróbio, operam no sentido da estabilização de cargas orgânicas, através da conversão em dióxido de carbono e metano. Por sua vez, a introdução de filtros biológicos no processo insere uma variação nos métodos tradicionais de tratamento, no que diz respeito ao crescimento de biomassa, que passa a desenvolver-se imobilizada num

suporte, em vez de dispersa num reactor ou lagoa. Assim, com o aumento da população microbiana o espaço vazio entre os materiais diminui (Agapito, 2007).

1.3.1.4 Tratamento por lamas activadas

O principal processo de tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose são as lamas activadas. Consiste numa cultura de enriquecimento formada por organismos que metabolizam compostos orgânicos e inorgânicos do efluente, convertendo-os em estruturas mais simples. De uma forma geral, é constituído por um reactor biológico e um decantador secundário. No reactor existe um “tanque de arejamento” com uma rede de microrganismos onde as diferentes populações estabelecem as relações tróficas (Figura 1.6), de competição e predação (Abreu, 2004).

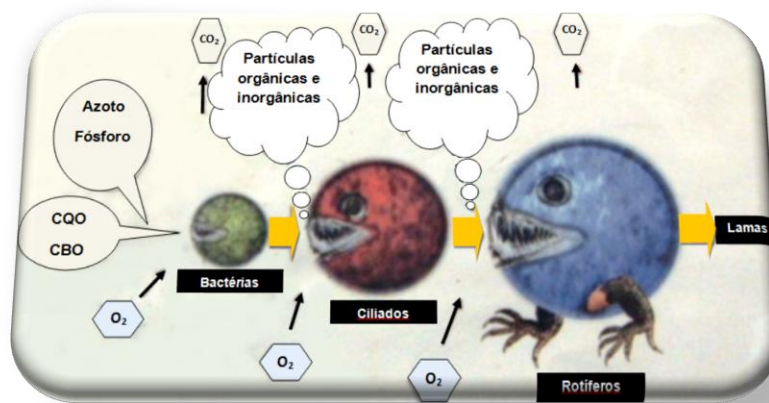


Figura 1.6 Representação de organismos caracteristicamente presentes em sistemas de lamas activadas (Caima, 2011).

A componente biótica é representada pelos decompositores ou produtores primários e pelos consumidores e predadores (flagelados heterotróficos, protozoários ciliados, rizopódios, e pequenos metazoários). O arejamento é necessário para satisfazer as necessidades em oxigénio das bactérias quimio-heterotróficas aeróbias e das quimio-autotróficas nitrificantes, as quais obtêm energia através da oxidação do NH_4^+ a NO_3^- , sendo a fonte de carbono o CO_2 . O oxigénio é ainda importante para os consumidores, nomeadamente os protozoários e os metazoários. O sucesso deste tipo de tratamento biológico assenta na rápida e completa separação, entre a fase líquida e a biomassa celular, designada por lama, que aparece sob a forma de flocos, no sedimentador secundário. A separação eficiente da biomassa bacteriana é dificultada por espumas,

formadas durante o processo, que são estáveis, densas, espessas e de cor acastanhada, o que reduz a qualidade do efluente (Abreu, 2004).

Uma aplicação para as lamas provenientes desta indústria (LER 030311- lamas do tratamento de efluentes da produção e transformação de pasta para papel e cartão) é a sua utilização na correção orgânica e nutricional de solos pobres. Este aproveitamento, para além de melhorar a fertilidade do solo e reutilizar resíduos, pode reduzir os custos de tratamento e eliminação (Ribeiro *et al.*, 2010).

Uma vez que vários compostos orgânicos se apresentam recalcitrantes ao tratamento biológico, tem-se concluído que processos de lamas activadas com longos períodos de arejamento são mais eficazes que os convencionais, com tempos mais curtos. Para além disso, com esta metodologia, também resulta menos produção de lamas (Chan *et al.*, 2009).

Martins (2008), cujo estudo se baseou em testes de toxicidade em efluentes de celulose de eucalipto branqueada, tendo atingido uma percentagem de remoção de CQO de 54%, afirma que a utilização dos dois sistemas biológicos de tratamento, lamas activadas e MBBR, não demonstra ser uma alternativa interessante, dado a recalcitrância intrínseca aos efluentes da indústria de celulose. Defende que a matéria orgânica que permanece no efluente tratado, cuja dificuldade de remoção ao nível de cor se verifica em vários tratamentos diferentes, pode ser a principal responsável pelos efeitos tóxicos no meio aquático.

Outro tratamento biológico que tem atraído considerável atenção é a utilização de fungos de podridão-branca, como um potencial veículo para retirar ou reduzir compostos corantes (Wingate *et al.*, 2005). Uma abordagem alternativa foi proposta, tendo sido avaliada a descoloração através de enzimas purificadas, produzidas por fungos (Mishra *et al.*, 2010). No entanto é consensual que a degradação da lenhina não é uma capacidade limitada a este tipo de microrganismos, sendo extensível a bactérias, como *Pseudomonas* sp., *Bacillus* sp., *Aeromonas* sp. *Cellulomonas* sp., entre outras (El-Bestawy *et al.*, 2008).

O tratamento biológico é conhecido por ser eficaz na redução da carga orgânica e nos efeitos tóxicos do efluente. Não obstante, tem sido relatado o problema associado à remoção de cor. Existem alternativas de tratamento para atender às leis e regulamentos em vigor, porém, os aspectos económicos devem ser avaliados após análise

particularizada dos custos comparativos, incluindo o investimento, a operação e a manutenção. Deve ser determinado o tratamento ideal, transversal ao maior número possível de parâmetros, à escala industrial (Saritha *et al.*, 2010).

1.3.2 Tratamento físico-químico

Diversos processos de tratamento químico foram já testados com variados graus de sucesso. Estas tecnologias procuram a depuração de águas e águas residuais, pela remoção física da carga poluente ou pela alteração das características dos compostos poluentes, presentes em meio aquoso, como a toxicidade e a biodegradabilidade (Wood, 2008).

Entre os métodos de tratamento químico, com uma acção predominantemente física, podemos destacar a filtração, a coagulação/floculação e a osmose inversa. Estas técnicas caracterizam-se pela remoção da carga poluente através da mudança de fase dos contaminantes.

Nas últimas décadas, entre as tecnologias químicas de tratamento de águas, têm-se destacado os processos de oxidação avançada (POA). Estes apresentam como mais-valia a capacidade de oxidação, descoloração, degradação e mineralização de poluentes orgânicos (Mohajerani *et al.*, 2009). Deste modo, os compostos tóxicos e/ou refractários para os processos de tratamento convencionais (maioritariamente biológicos), podem ser totalmente oxidados ou convertidos em compostos menos biorefractários (Lucas, 2009; Chaparro, 2010).

Neste trabalho, demos particular destaque a dois processos de tratamento físico-químico: a coagulação/floculação e, um processo de oxidação avançada, o reagente de Fenton que, potencialmente, possibilitará a degradação efectiva da carga poluente presente no efluente.

1.3.2.1 Coagulação-floculação

As águas residuais contêm partículas que podem encontrar-se em suspensão e/ou no estado coloidal. As partículas coloidais, podem ou não, sedimentar por acção da gravidade. Quando não se verifica a sedimentação gravítica das partículas podemos estar na presença de colóides com um que varia entre 1 nm e 100 µm. As partículas

coloidais caracterizam-se pela sua boa estabilidade, pois possuem cargas eléctricas com sinal igual, gerando-se assim repulsão, o que dificulta a sua agregação em flocos de maior tamanho. Neste sentido, a remoção de partículas no tratamento de águas torna-se bastante difícil, sendo necessária a aplicação de coagulantes/floculantes que favoreçam a aglomeração dos colóides em partículas de maior tamanho, para que possam sedimentar.

O processo de coagulação/floculação consiste em duas fases distintas que ocorrem quase simultaneamente. A **coagulação** é o processo através do qual, pela adição de um reagente químico, partículas coloidais ou suspensões de sólidos, extremamente finos, são destabilizados para que possa ocorrer aglomeração, em condições apropriadas. Por sua vez, na **floculação** (Figura 1.7), após dispersão rápida do coagulante, as partículas agregam-se em unidades maiores (flocos), que podem ser separados do respectivo efluente, uma vez que têm dimensão para sedimentar graviticamente (Armenante, 2008).

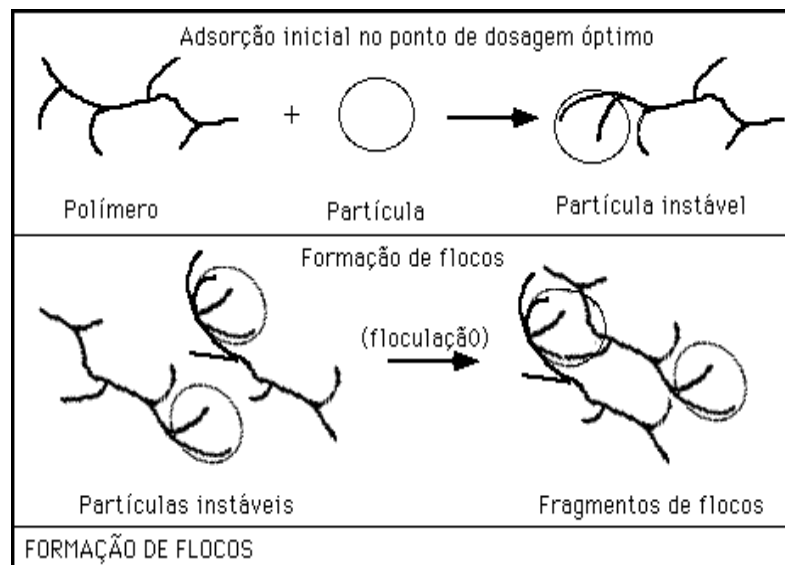


Figura 1.7 Esquema ilustrativo da evolução temporal do processo de coagulação/floculação (Peres, 2009).

Normalmente, a acompanhar a fase de coagulação aplica-se uma agitação contínua, de modo a favorecer a colisão dos flocos, para que estes formem aglomerados de maiores dimensões e, conseqüentemente, sedimentem mais facilmente (Figura 1.8).

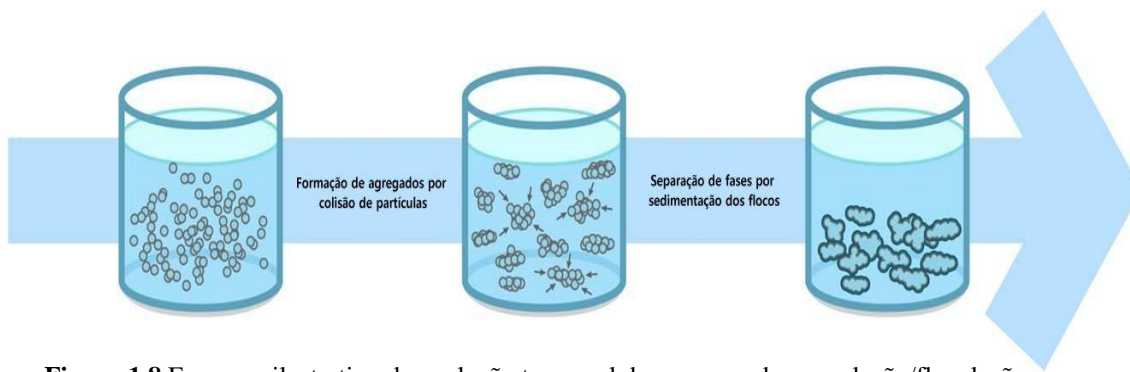


Figura 1.8 Esquema ilustrativo da evolução temporal do processo de coagulação/floculação.

Têm sido desenvolvidos vários estudos com processos de coagulação/floculação para o tratamento de águas residuais industriais, visando a optimização do desempenho, ou seja, factores como tamanho de partícula, temperatura, pH, alcalinidade, velocidade de agitação, dosagem e natureza do coagulante (Trindade *et al.*, 2006; Silva, 2011).

Os processos de coagulação/floculação têm sido utilizados por serem económicos, fáceis de operar e necessitarem de pouca energia relativamente a outras alternativas (Amuda *et al.*, 2006). As dosagens de coagulante variam numa ampla gama, tendo por objectivo atingir a máxima eficiência de remoção de poluentes utilizando doses mínimas, para o pH óptimo (Al-Mutairi *et al.*, 2004).

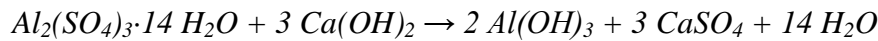
1.3.2.1.1 Coagulantes/floculantes

A composição dos coagulantes/floculantes químicos usados no processo de coagulação/floculação têm sido alvo de vários estudos, podendo ser, classificados em orgânicos, inorgânicos e orgânicos/inorgânicos (Zheng *et al.*, 2011). Contudo, os coagulantes inorgânicos continuam a ser os mais utilizados, desde os sais trivalentes de ferro [FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$], sulfato de alumínio [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$], sulfato ferroso $\text{Fe}(\text{SO}_4)$ e o hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], vulgarmente conhecido como cal. Seguidamente apresenta-se, de forma resumida, as principais características de cada um deles:

→ **Sulfato de Alumínio:** é de longe o mais utilizado entre os coagulantes. É um sólido cristalino de cor branca-acinzentada, contendo aproximadamente 17% de Al_2O_3 solúvel em água e actuando em intervalos de pH compreendidos entre 6 e 8. Comercializa-se na forma de pó seco ou em solução concentrada e não possui uma fórmula química exacta devido à variação da quantidade de água de hidratação ligada à molécula de sulfato de alumínio. Devido a essa variação pode representar-se

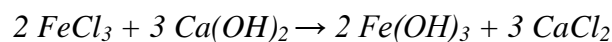
genericamente por $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, onde “n” representa o número de moléculas de água ligadas à molécula de sulfato de alumínio.

O sulfato de alumínio, em solução aquosa, reage com hidróxidos, carbonatos, bicarbonatos e outros aniões, formando iões carregados positivamente. Como subprodutos destas reacções obtém-se dióxido de carbono (CO_2) e iões sulfato (SO_4^{2-}). Este coagulante vai actuar como ácido, reduzindo significativamente o pH da água.

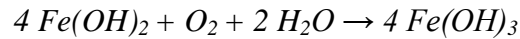
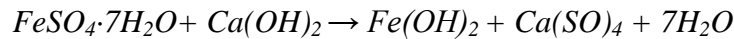


Em água, o sulfato de alumínio, produz um tipo de floco pequeno e esponjoso. É pouco utilizado no tratamento primário de águas residuais devido à elevada carga contaminante da água. O seu uso é mais vulgar em tratamentos de água potável e na redução de colóides orgânicos e fósforo em tratamento terciário de águas residuais (Peres, 2009).

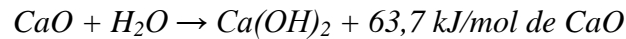
→ **Cloreto Férrico:** obtém-se, com um índice de pureza bastante elevado, a partir da reacção, a quente, do ácido clorídrico com minério de ferro (hematite – Fe_2O_3), seguido de arrefecimento e filtração. Possui uma aplicação muito limitada, pois o seu intervalo de pH óptimo de actuação é bastante estreito. A utilização do cloreto férrico diminui significativamente a turvação e a CBO_5 , elimina fosfatos, bem com uma boa parte de metais pesados (mercúrio, chumbo) ou venenosos (arsénio, selénio, bário), quando a coagulação é realizada a valores elevados de pH. O cloreto férrico, à semelhança do sulfato de alumínio também reage como um ácido em água reduzindo a alcalinidade da solução. É usado em doses de 5 a 100 mg/L de cloreto férrico comercial $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, de acordo com a turvação da água.



→ **Sulfato Ferroso:** é um sólido cristalino de cor branco esverdeado, que é obtido como subproduto de outros processos químicos, principalmente a decapagem do aço, e possui como fórmula $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. O sulfato ferroso é um sal completamente solúvel em água com um conteúdo em ferro de cerca de 19%. Reage com a alcalinidade natural ou com outros compostos alcalinos, formando hidróxido ferroso, $Fe(OH)_2$. Por cada mg/L que se adicione de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ é necessário (teoricamente) 0,03 mg/L de oxigénio para se obter hidróxido férrico. Têm-se como reacções mais importantes do sulfato ferroso as seguintes:



→ **Hidróxido de cálcio:** é um composto químico de fórmula $Ca(OH)_2$, apresenta-se na forma sólida, em tons de branco, e confere a alcalinidade necessária à coagulação. O hidróxido de cálcio obtém-se por reacção do óxido de cálcio com água, havendo libertação de calor:



Este coagulante é o mais comumente usado no tratamento de águas, pois diminui significativamente o valor da CQO e, o seu valor comercial é mais baixo, em relação aos outros coagulantes. Actua formando compostos insolúveis (sais de cálcio) devido à sua adsorção parcial dos produtos solúveis e floculação de substâncias em suspensão (Peres, 2009).

1.3.2.2 Processos de Oxidação Avançada

Tabela 1.5 Potenciais de redução padrão de alguns agentes oxidantes (Adaptado de Lucas, 2009)

Oxidante	E° (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxigénio atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrogénio	1,78
Radical peridroxila	1,70
Permanganato	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Ácido hipoclorico	1,45
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Os POA são métodos físico-químicos que, quando aplicados ao tratamento de efluentes, são capazes de produzir alterações na estrutura dos contaminantes. Baseiam-se na formação de radicais hidroxilo ($\bullet OH$), altamente oxidantes e devido ao seu elevado potencial de redução (2,80 eV), (Tabela 1.5), este radical é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e iões inorgânicos (Nogueira *et al.*, 2007). A oxidação de poluentes ocorre pelo ataque dos radicais hidroxilo às moléculas orgânicas dando-se a mineralização dos compostos orgânicos. Os POA podem ser considerados económica e ecologicamente desadequados para tratar efluentes com elevadas concentrações de compostos

orgânicos, uma vez que o consumo de reagentes é directamente proporcional à quantidade de matéria orgânica. Porém, são usados para aumentar a biodegradabilidade dos compostos orgânicos recalcitrantes presentes em efluentes industriais. As moléculas são quebradas em fragmentos menores e apresentam maior concentração de oxigénio na sua composição. A eficácia dos POA depende da taxa de geração dos radicais livres e, do contacto desses radicais com os compostos refractários presentes nos efluentes. As vantagens e desvantagens da utilização de POA no tratamento de efluentes estão descritas na Tabela 1.6 (Ruas, 2008).

Tabela 1.6 Principais aspectos da utilização de processos de oxidação avançada para o tratamento de efluentes (Ruas, 2008).

Aspectos positivos	Aspectos negativos
Transferem, não apenas de fase, os poluentes (como ocorre nas técnicas de membranas, carvão activado, etc.), mas transformam quimicamente o composto	Podem formar subprodutos de reacção, indesejáveis
Possuem potencial para transformar compostos refractários em constituintes biodegradáveis Usualmente não há geração de lamas	Necessitam, em alguns processos, de grandes tempos de retenção Os custos podem ser elevados
Proporciona mineralização completa de alguns contaminantes	É necessária mão-de-obra especializada e com bom nível técnico

Dependendo da estrutura do contaminante orgânico podem ocorrer várias reacções envolvendo o radical $\bullet\text{OH}$, tais como, abstracção do átomo de H, adição electrofílica a compostos contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência electrónica e reacções radical-radical.

Os POA podem ser classificados como processos homogéneos ou heterogéneos. Os primeiros são aqueles em que catalisadores e sistema constituem apenas uma fase e, os últimos utilizam catalisadores na forma sólida (Silva, 2007). Algumas das técnicas para gerar radicais hidroxilo, por processos de oxidação, são: ozonização (O_3), radiação ultravioleta (UV), peróxido de hidrogénio combinado com radiação ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), reagente de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), processo foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), O_3/UV e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e fotocatalise heterogénea, usando semicondutores, como o óxido de zinco (ZnO), mas principalmente dióxido de titânio (TiO_2) - processo TiO_2/UV (Lucas, 2009).

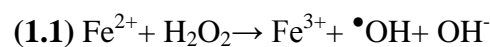
Vários são os factores que influenciam o sucesso de actuação dos POA, tais como a concentração do contaminante orgânico e do oxidante utilizado, a presença e concentração de oxidantes auxiliares, características da fonte luminosa, tipo de sistema de operação, geometria e parâmetros hidrodinâmicos do reactor, temperatura, pH e o custo associado (Silva, 2007).

1.3.2.2.1 Reagente de Fenton

O reagente de Fenton é um processo de oxidação catalítico homogéneo, que corresponde à combinação de um agente oxidante - peróxido de hidrogénio - e um catalisador (um óxido ou sal metálico de ferro), para a produção de radicais hidroxilo. Este processo deve o seu nome ao trabalho apresentado em 1894, por H.J.H. Fenton (citado por Walling, 1974), quando pretendia oxidar ácidos policarboxílicos (ácido málico e ácido tartárico) com H_2O_2 e, observou que havia uma forte promoção do processo na presença de iões ferrosos (Fe^{2+}). Pode definir-se ainda um sistema de reacção tipo-Fenton envolvendo iões férricos (Fe^{3+}), em vez de iões ferrosos (Fe^{2+}), com a capacidade de também catalisarem a decomposição do peróxido de hidrogénio (Edwards e Curci, 1992; Basu *et al.*, 1996), embora com cinéticas de oxidação mais lentas na fase inicial.

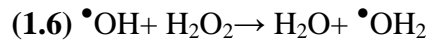
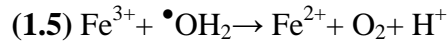
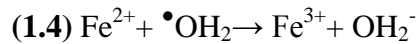
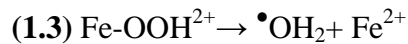
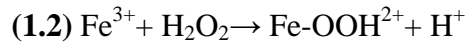
A formação dos radicais hidroxilo ocorre através de uma complexa sequência de reacções que sucedem em solução aquosa (Rodrigues, 2007), conforme as reacções 1.2-1.9.

Resumidamente, o processo Fenton pode ser representado pela seguinte reacção:

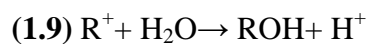
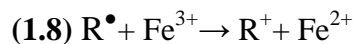
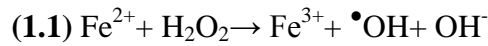


Numa perspectiva alternativa, têm sido também propostos intermediários oxidantes envolvendo complexos de Ferro (IV), como complexos peroxo $\text{Fe}(\text{OOH})^+$ e ferril FeO^{2+} (Edwards e Curci, 1992; Oliveros *et al.*, 1997). Perante esta dicotomia (radicais HO^\bullet ou complexos de ferro), o peso das evidências favorece o mecanismo via radicais hidroxilo (Edwards e Curci, 1992; Walling, 1998).

A reacção de Fenton e a ocorrência de radicais está associada ao Fe^{2+} e ao Fe^{3+} , porém também decompõe, cataliticamente, o H_2O_2 ,



A adição de peróxido de hidrogénio a uma solução com características ácidas, contendo um substrato orgânico (RH) e um excesso de iões Fe^{2+} , promove a formação de radicais hidroxilo, com o consequente ataque à matéria orgânica, de acordo com as seguintes reacções:



Assim, o mecanismo de reacção do reagente de Fenton envolve o radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), em condições ácidas, pela decomposição do H_2O_2 . Os radicais livres atacam as substâncias orgânicas, sendo a formação destes radicais a etapa limitante do processo (Rodrigues, 2007). É um efectivo processo de oxidação devido à sua elevada eficácia de mineralização, em condições de pressão e temperatura normais (Martins *et al.*, 2010). Contudo, para que seja alcançável a mineralização total, é necessário o emprego de elevadas quantidades de peróxido e de ferro o que, do ponto de vista económico, é desvantajoso (Huston e Pignatello, 1999). Assim, o mais comum é a sua utilização numa degradação parcial da carga poluente combinado com outros processos de tratamento, menos onerosos, que possibilitam igualmente uma verdadeira eliminação do poluente.

O sucesso do processo Fenton depende de diversas condições operacionais, tais como o pH, a temperatura e as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 . No que se refere ao pH é um factor de elevada importância, uma vez que, valores inferiores a 3 podem inibir as reacções de Fe^{3+} , responsável pela continuidade do processo oxidativo (Lucas e Peres,

2006). Para ocorrências de pH superior a 4, dá-se a rápida decomposição de H_2O_2 a água e oxigénio, inúteis no processo oxidativo. A gama considerada óptima para a ocorrência das reacções é, na zona ácida, com valores de pH compreendidos entre 3-4.

Por sua vez, a concentração de iões Fe^{2+} é essencial para a produção de radicais hidroxilo pela decomposição do peróxido de hidrogénio e, da quantidade destes iões, depende a eficiência do processo. Estes factores estão relacionados de igual forma com a concentração de H_2O_2 (Martins *et al.*, 2010).

A temperatura também interfere na velocidade da reacção, sendo directamente proporcional, até determinados valores, com efeito mais evidente entre 5-30/40 °C. Para valores superiores, acima dos 40/50 °C, ocorre uma diminuição da eficácia de utilização do peróxido de hidrogénio, devido à rápida decomposição em O_2 e H_2O .

O reagente de Fenton apresenta-se como uma alternativa de pré-tratamento e/ou tratamento que pode ser associado aos processos biológicos, já que é o mais utilizado no sentido de aumentar a biodegradabilidade dos efluentes. Minimiza o tamanho das lagoas/tanques, apresentando elevada eficiência na remoção de poluentes orgânicos, com custo relativamente baixo e facilidade operacional (Lange *et al.*, 2006).

O reagente de Fenton tem sido utilizado com sucesso na degradação de diversos tipos de compostos, como clorofenóis (Kwon *et al.*, 1999), surfactantes (Lin *et al.*, 1999), na oxidação de lixiviados de aterros sanitários (Kang e Hwang, 2000) e na degradação de corantes, onde se mostrou mais vantajoso que o hipoclorito, ozono e processos electroquímicos (Szpyrkowicz *et al.*, 2001).

1.3.2.2.2 Foto-Fenton

O sistema foto-Fenton baseia-se na capacidade de oxidar compostos refractários, presentes em águas residuais, sendo que, associa o processo de Fenton clássico com radiação ultravioleta, através de luz solar ou de fontes artificiais (Figura 1.9).

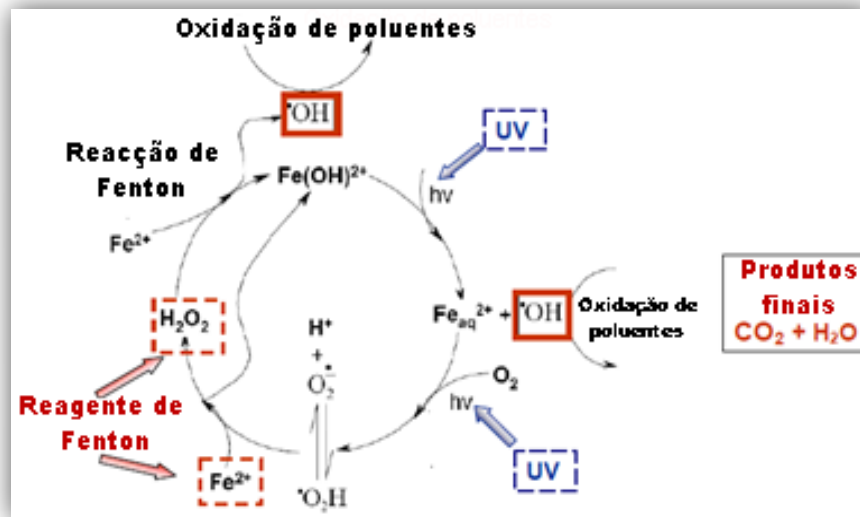


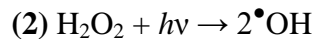
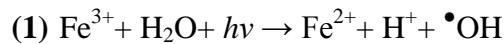
Figura 1.9 Esquema do conjunto de reacções que ocorrem no sistema foto-Fenton (Lucas, 2009).

Esta combinação pode produzir uma maior eficiência de degradação, pois a fotólise do peróxido de hidrogénio contribui para a aceleração da produção de radicais $\cdot\text{OH}$ (Teixeira e Jardim, 2004). O processo apresenta características que tornam a sua utilização atractiva:

- o radical $\cdot\text{OH}$ reage, rapidamente, com uma grande variedade de compostos orgânicos, tais como, álcoois, éteres, fenóis clorados, pesticidas e outros, presentes em águas residuais;
- os reagentes utilizados são seguros quanto à sua manipulação e não agredem o meio ambiente;
- o peróxido de hidrogénio, por si só, já é utilizado por várias indústrias para minimizar a carência química de oxigénio. No caso das indústrias de celulose é usado como agente branqueador de pasta.

Para além da avaliação da concentração inicial dos reagentes, é necessário ter também em atenção a proporção entre a quantidade de H_2O_2 e de iões Fe^{2+} , pois esta relação condiciona a eficiência do processo foto-Fenton (Silva, 2007). Os ensaios vão desde o estudo de complexos de ferro até à construção de reactores para optimização da captação da luz solar incidente (Nogueira *et al*, 2007).

Quando o Fe^{3+} capta radiação sofre redução para Fe^{2+} , formando um radical hidroxilo (1):



O Fe^{2+} originado, quando na presença de H_2O_2 , reage com este formando a clássica reacção de Fenton, sendo estabelecido um ciclo em que o Fe^{2+} é regenerado. Em suma, a reacção foto-Fenton é a utilização de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ na presença de H_2O_2 , sob radiação, uma vez que esta, produz um efeito positivo sobre reacções de degradação.

A absorvância de iões de ferro pode prolongar-se até à zona do visível, dependendo do pH, pois este influencia a formação de espécies hidroxilo que apresentam maior absorção no visível. A espécie $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, apresenta uma absorvância máxima, para o comprimento de onda de 300 nm, estendendo-se até aproximadamente 400 nm, o que permite que a luz solar seja utilizada na reacção foto-Fenton (Litter, 2005; Lucas, 2009). Deve realçar-se a importância da variação da intensidade da radiação solar durante o dia e no decorrer do ano, uma vez que influencia, determinadamente, o tempo de permanência do contaminante no reactor (Nogueira *et al.*, 2007).

1.4 Combinação de tratamento biológico com POA

Os processos de tratamento biológico de efluentes industriais apresentam-se, por vezes, ineficazes na degradação total da carga poluente. Por outro lado, a oxidação química para mineralização total é dispendiosa, uma vez que, os compostos intermédios formados durante o tratamento químico, tendem a ser cada vez mais resistentes à degradação. Para além disso, consomem energia e reagentes químicos, em quantidades directamente proporcionais à duração do tratamento. Uma alternativa, com elevado potencial de aplicação é a combinação de tratamento biológico com processos de oxidação avançada como pré ou pós-tratamento. A aplicação dos POA permitirá a conversão dos compostos orgânicos persistentes em intermediários biodegradáveis, que sejam tratáveis por processos biológicos diminuindo, substancialmente, os custos de operação (Oller *et al.*, 2004).

A combinação de processos biológicos com POA é reconhecida pela redução de compostos recalcitrantes em efluentes (Chaparro, 2010). No entanto, a selecção do melhor tratamento para um determinado tipo de efluente industrial é uma tarefa árdua, existindo sempre dois parâmetros a ter em consideração, eficácia/custo. Assim, os factores principais a serem considerados são:

- Qualidade do efluente original;
- Remoção dos contaminantes;
- Técnicas convencionais de tratamento;
- Flexibilidade do tratamento;
- Facilidade de descontaminação;
- Eficiência do tratamento na qualidade do efluente final;
- Impacto económico;
- Avaliação da compatibilidade ambiental do tratamento;
- Potencial de reutilização da água, após tratamento.

Existem diferentes etapas para avaliar a viabilidade da aplicação de uma estratégia de combinação de tratamentos biológico/POA (Figura 1.10).

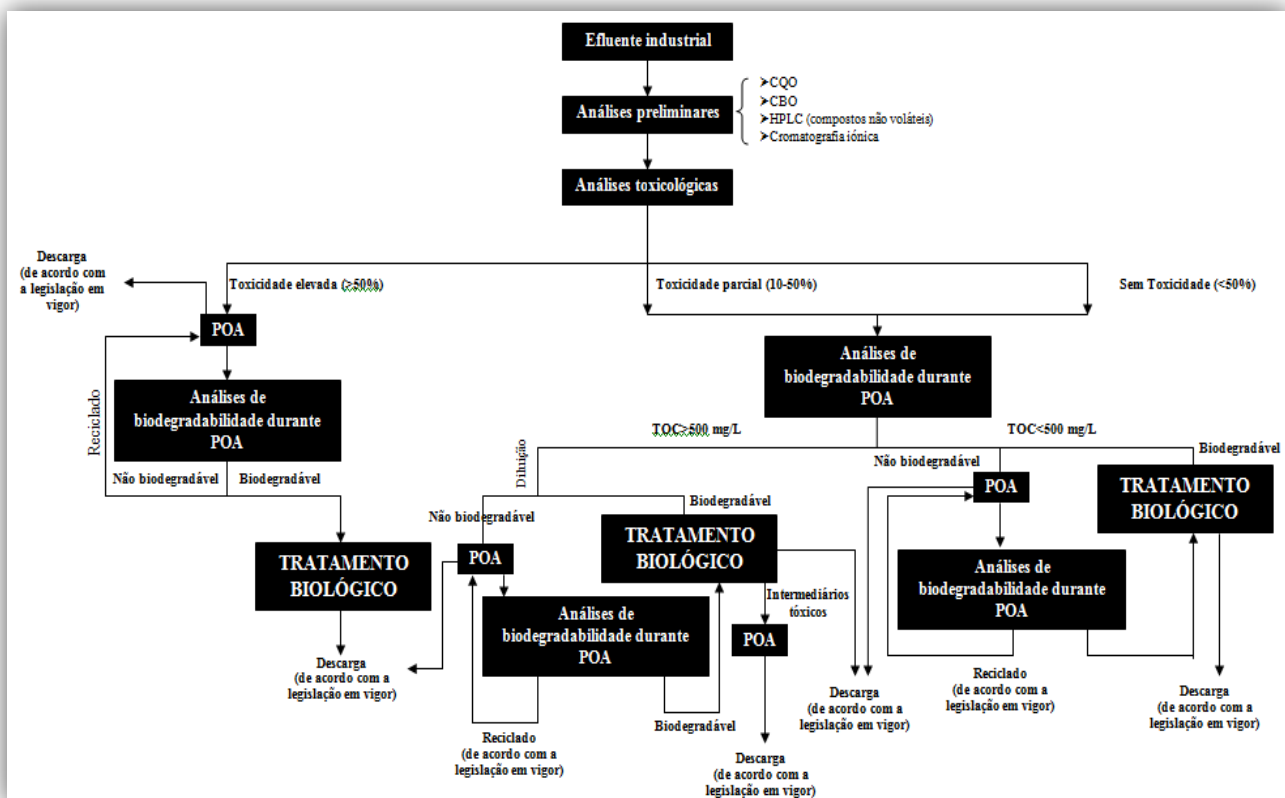


Figura 1.10. Etapas para avaliação da viabilidade da combinação de processos de oxidação avançada com tratamento biológico (Oller *et al.*, 2011).

A medição da eficiência do processo depende do objectivo do tratamento, porém pressupõe a optimização independente de cada um dos procedimentos, químico e biológico, pois um vai influenciar o outro. Delinear com precisão a finalidade do tratamento ajuda a definir a eficiência do método (Muñoz, 2003).

No caso da indústria de celulose e papel, a ineficiência da remoção de cor, por intervenção biológica, ou a dificuldade de remoção de COT e de CQO, numa vertente química, conduz à utilização de ambos os processos, biológico e químico. A análise da combinação de procedimentos torna-se uma das alternativas mais viáveis, para a redução do impacto ambiental de múltiplos resíduos industriais, através da elaboração de estratégias de tratamento, tendo em conta as melhores características de cada um dos métodos (Almeida *et al.*, 2004).

1.5 O caso de estudo da Indústria de Celulose do CAIMA

A Celulose do CAIMA- S.G.P.S., S.A. (Figura 1.11), integra a unidade nacional de produção de papel e, é responsável por cerca de 115 mil toneladas de pasta de papel por ano.



Figura 1.11 Vista panorâmica da fábrica de celulose do CAIMA (Fonte: Google Earth).

É a empresa portuguesa mais pequena no sector, contudo bastante competitiva no mercado europeu, alvo de 95% do seu produto, com aplicação na produção de papel e derivados, devido ao processo *low cost* que possui. É das poucas fábricas na Europa que produz pasta de eucalipto branqueada através do processo de sulfito, tendo sido pioneira no mundo a produzir fibra de eucalipto, em substituição do pinho. O facto de empregar o método do sulfito de magnésio implica, não possuir forno de cal, nem usar carbonato no processamento. Para além disso, os equipamentos de energia específicos do processo de produção de pasta fazem parte da empresa CAIMA– Energia, estando as emissões alocadas a esta, e assim sendo, segundo o relatório da Agência Portuguesa do Ambiente, a emissão de CO₂ é considerada nula.

1.5.1 Processo de produção

O processo de produção de pasta de papel (Figuras 1.12 e 1.13) é desencadeado com a recepção da principal matéria-prima, a madeira de eucalipto (*Eucalyptus globulus*), que é convertida em estilha e, posteriormente, encaminhada para os digestores. O material rejeitado, bem como a casca dos troncos, são utilizados na caldeira de biomassa. Segue-se a fase de cozimento ácido da madeira (**método do ácido bissulfito de magnésio**) em que as fibras são separadas da lenhina, que é solubilizada. Esta pasta é descarregada para um tanque de descompressão (*blow tank*), havendo recuperação de SO₂. Após a descarga a pasta é lavada e diluída. Contendo celulose e alguma lenhina residual, a pasta lavada é branqueada, recorrendo, exclusivamente, a agentes isentos de cloro, como por exemplo, oxigénio, peróxido de hidrogénio e hidróxido de sódio, numa sequência denominada **TCF** (“totally chlorine free”). Após o branqueamento a pasta entra no sistema de secagem por prensas e estufa de dupla tela.

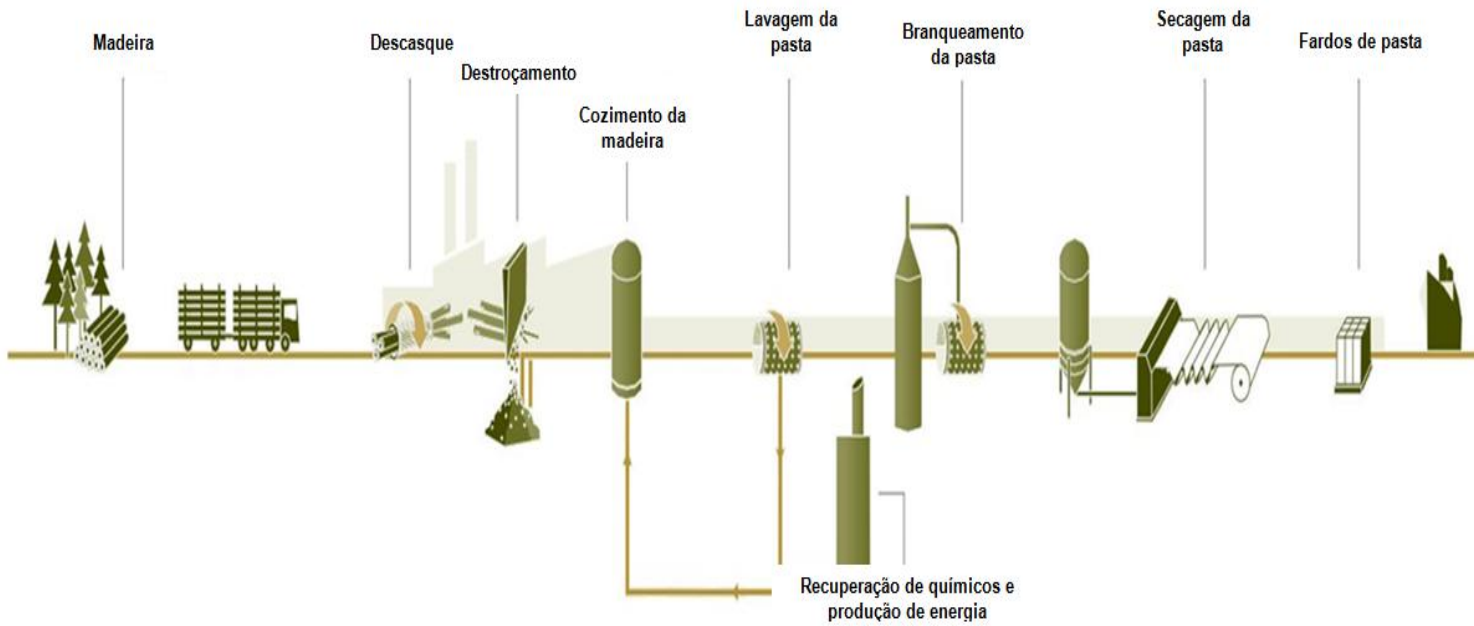


Figura 1.12 Esquema do processo industrial (CAIMA, 2011).

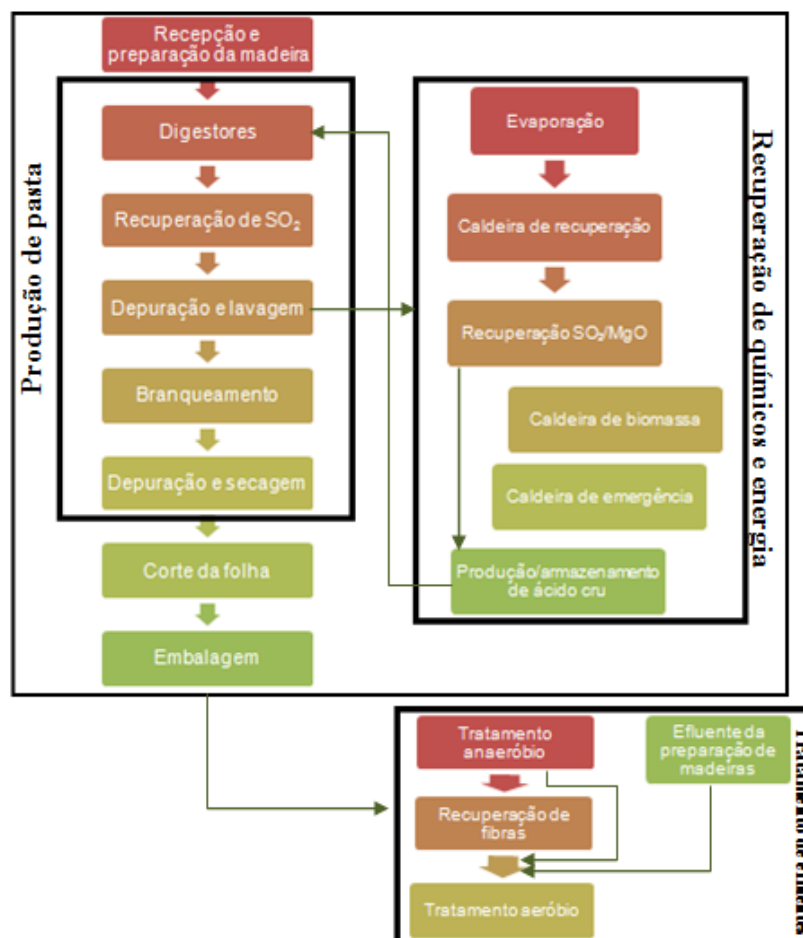


Figura 1.12. Fluxograma do processo industrial (CAIMA, 2011).

1.5.2 Tratamento de efluentes do CAIMA

O efluente líquido resultante de todo o processo de produção, bem como, o efluente doméstico que tem como origem a Vila de Constância*, são encaminhados para a Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI) do CAIMA, onde sofrem tratamento aeróbio, sendo enviados para um único ponto de descarga no rio Tejo.

O primeiro efluente gerado está associado à fase de descasque e limpeza da madeira que, apesar de ser a seco, necessita de alguma água para lubrificação. Origina um caudal baixo que é tratado num sistema específico de duas unidades de filtração com malha de 150 μm , para remoção de sólidos antes de entrar no tratamento aeróbio. Os restantes efluentes são encaminhados para o primeiro reactor aeróbio, designado por “leito móvel”. O tratamento de efluentes nesta empresa assenta numa combinação de processos anaeróbios e aeróbios (Figura 1.14).

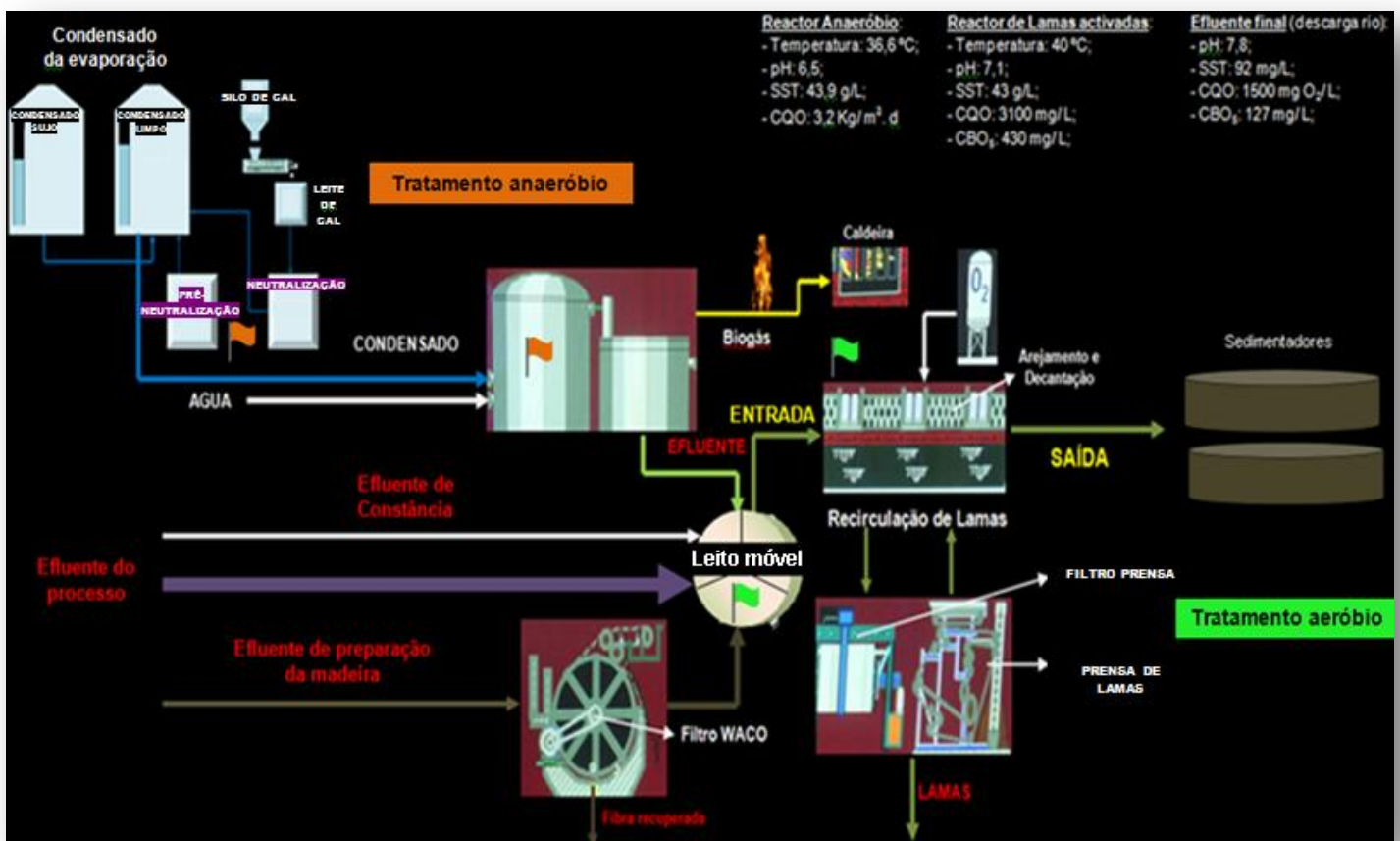


Figura 1.14. Esquema da estação de tratamento de águas residuais da indústria de celulose do CAIMA.

*- Protocolo estabelecido, mutuamente vantajoso, uma vez que o efluente doméstico é rico em nutrientes necessários ao tratamento aeróbio.

Tratamento de efluentes de indústria de celulose por processos biológicos e químicos

1.5.2.1 Tratamento anaeróbio

O tratamento anaeróbio começa com a pré-neutralização do condensado limpo (originário do processo de evaporação) com lama no fundo do reactor anaeróbio e, adição de nutrientes. Depois da neutralização com cal, o condensado é bombeado para o reactor onde o biogás é produzido. Este, é transferido para a caldeira e queimado, junto com os resíduos da fase de descasque. O efluente do reactor passa para o tanque de decantação, para remoção da lama e, é enviado para o reactor de leito móvel.

1.5.2.2 Tratamento aeróbio

O efluente de preparação da madeira, rico em fibras, antes de ser encaminhado para o tratamento por lamas activadas, passa por um filtro (WACO), para recuperação das fibras. Ao efluente industrial (efluente do processo) junta-se o efluente municipal, do concelho de Constância. O pH é controlado com cal, sendo ainda adicionada ureia.

O processo aeróbio possui dois reactores, sendo o primeiro composto por três compartimentos (Figura 1.14). Os dois primeiros são do tipo MBBR (“moving bed biofilm reactor” ou biofilme em leito móvel), ou seja, possuem peças de enchimento de plástico que aumentam a densidade microbiana do sistema. O terceiro compartimento é um selector de lamas activadas, onde estas recirculam. Estes compartimentos possuem arejamento por compressores.



Figura 1.14. Reactor de tratamento aeróbio com 3 compartimentos: **a/b**- são do tipo MBBR (destaque na imagem) e **c**- faz a recirculação de lamas activadas (CAIMA, 2011).

O segundo reactor aeróbio tem sistema de arejamento prolongado, com seis arejadores superficiais e oxigénio líquido.

As águas pluviais não contaminadas são introduzidas na rede de drenagem final de águas residuais tratadas na instalação, em pontos diferentes, posteriores à ETARI (Declaração Ambiental do CAIMA, 2008).



Objetivos

O presente trabalho pretende dar um contributo para o desenvolvimento de processos biológicos e aplicação de técnicas químicas, na remoção de conteúdo orgânico persistente em efluentes da indústria de pasta de papel. Para o efeito utilizaram-se efluentes industriais recolhidos na Celulose do CAIMA (Constância Sul). Desta forma, este estudo tem como objectivos:

- ▶ Caracterizar quimicamente os efluentes, comparando e completando os dados fornecidos pela CAIMA;
- ▶ Testar as condições de crescimento de diferentes leveduras, às temperaturas típicas dos efluentes do CAIMA;
- ▶ Avaliar a capacidade de remoção de matéria orgânica, nomeadamente ao nível da CQO e PT, com diversos isolados de leveduras;
- ▶ Avaliar a capacidade dos métodos de coagulação/floculação e POA (Fenton e foto-Fenton) na remoção da CQO, PT e TOC.



Material e Métodos

3.1 Efluentes da Indústria de celulose do CAIMA

O efluente utilizado neste estudo foi recolhido à entrada do reactor de lamas activadas (efluente de entrada) e nos sedimentadores (efluente de saída), das unidades de tratamento biológico da ETAR (c.f. 1.5.2- Tratamento de efluentes do CAIMA), da indústria de celulose do CAIMA (Figura 3.1).

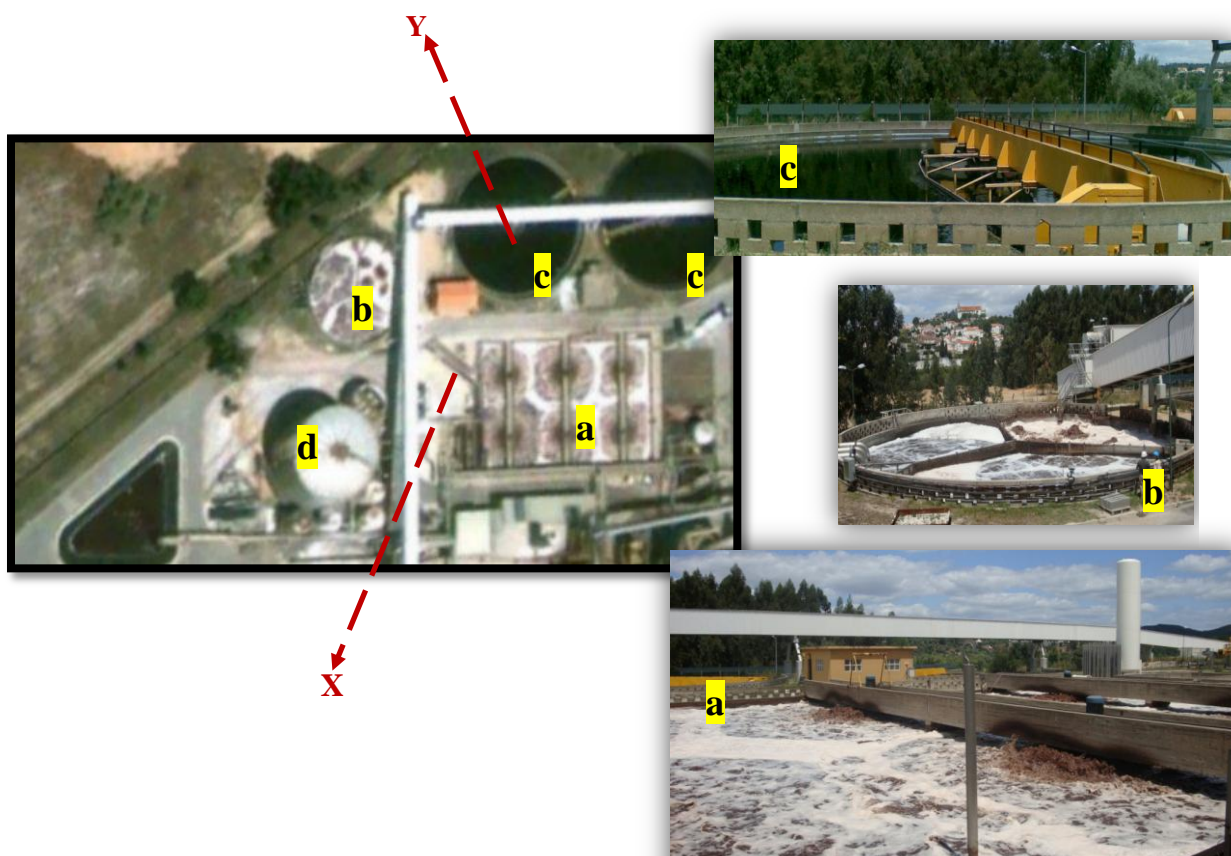


Figura 3.1 Unidades de tratamento biológico da indústria de celulose do CAIMA (a- reactor de lamas activadas; b- reactor de leito móvel; c- sedimentadores; d- reactor anaeróbio; X- ponto de recolha do efluente de entrada; Y- ponto de recolha do efluente de saída).

Ambos os efluentes recolhidos foram alvo de caracterização físico-química de modo a obtermos o máximo de informação relativamente ao ponto de partida do objectivo alvo do nosso estudo. Nesse sentido, foram analisados os seguintes parâmetros: carbono orgânico total (COT), azoto total (N_T), fósforo total (P_T), pH, polifenóis totais (PT), carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio (CBO_5), turbidez, sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis

(SSV). Os efluentes foram transportados para os laboratórios da UTAD e preservados à temperatura de 4 ± 1 °C.

3.2 Determinação dos parâmetros físico-químicos

3.2.1 Carbono Orgânico Total

A quantificação do COT envolve medir o CO₂ inicial (carbono inorgânico), oxidar completamente todos os compostos orgânicos para a forma de CO₂ e, então, avaliar a concentração total de CO₂ após a oxidação.

O teste de COT foi efectuado pelo analisador elementar (Skalar FORMAC[®]- Figura 3.2) com combustão a 850 °C e detecção por NIRD (“near infrared detector”).



Figura 3.2 Analisador elementar usado na quantificação de COT.

3.2.2 Azoto Total (N_t) / Fósforo Total (P_t)

A avaliação dos teores em N_t e P_t foi realizada pela técnica de digestão sulfúrica e detecção por espectrofotometria de absorvância molecular, em analisador de fluxo segmentado (Skalar SanPlus[®]).

3.2.3 pH

Utilizou-se o método potenciométrico para a avaliação do pH (Figura 3.3). As amostras foram homogeneizadas e, posteriormente, medidas num Denver Instrument Basic pH Meter[®].

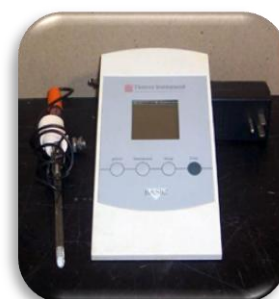


Figura 3.3 Medidor de pH.

3.2.4 Polifenóis totais

A quantificação de polifenóis totais foi executada por espectrofotometria UV/vis (Jasco V-530[®]) a comprimento de onda de 765 nm, utilizando o reagente de Folin-Ciocalteu. Este método fundamenta-se na redução dos ácidos fosfomolibídico e fosfotungstístico na presença de formas fenólicas, com formação de complexos de coloração azul.

Num balão volumétrico de 10 mL, misturou-se 1 mL de amostra (efluente), com 5 mL de reagente de Folin (diluído 1: 10) e agitou-se no vórtex. De seguida, adicionaram-se 4 mL de uma solução Na₂CO₃ (7,5%) e, após agitação, deixou-se repousar, no escuro, por um período de 2 horas. Retirou-se 1,5 mL da solução e mediuiu-se a absorvância no espectrofotómetro UV/vis. Os resultados obtidos foram expressos em mg ácido gálico/L, segundo a equação da recta apresentada na Tabela 3.1 e Figura 3.4:

Tabela 3.1. Valores de absorvância ($\lambda=765$ nm) dos padrões de ácido gálico, usados para o cálculo da recta padrão.

Absorvância 765 nm	Concentração Ácido Gálico
0	0
0,1042	25
0,2011	50
0,3088	75
0,4102	100

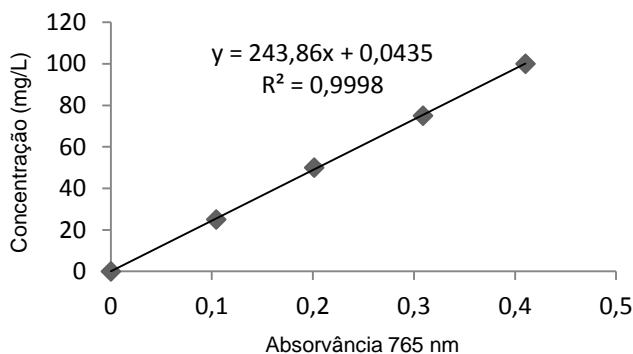


Figura 3.4 Recta-padrão para o cálculo dos polifenóis totais e respectivo coeficiente de determinação (R^2).

3.2.5 Carência Química de Oxigénio

A determinação da CQO permite medir a quantidade de oxigénio necessária para oxidar, quimicamente, a matéria orgânica presente numa amostra de água, com formação de dióxido de carbono e água. A CQO baseia-se no facto de a maioria dos compostos orgânicos ser oxidada por uma mistura de dicromato de potássio com ácido sulfúrico, em condições de ebulição. Esta relação entre o dicromato de potássio e os compostos orgânicos, é dada pela seguinte reacção:



onde $d = 2n/3 + a/6 - b/3 - c/2$

No processo de oxidação das substâncias orgânicas presentes na amostra de efluente, o dicromato de potássio é reduzido, originando Cr^{3+} . A quantidade de Cr^{3+} é determinada apenas depois da completa oxidação das substâncias, e é usado como uma medida indirecta do conteúdo orgânico presente no efluente.

Neste sentido, preparou-se uma solução de concentração conhecida de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), previamente seco. Adicionou-se H_2SO_4 e sulfato de mercúrio (II). Uma segunda solução contendo sulfato de prata em meio fortemente ácido foi preparada. Durante a digestão da amostra, a matéria orgânica é oxidada à custa da redução do dicromato, resultando a formação de crómio (III). Este forma-se em quantidade equivalente à do dicromato reduzido, e conseqüentemente, igual à carência química de oxigénio.

Os tubos de CQO (Figura 3.5) foram pré-preparados com quantidades necessárias das soluções acima descritas. Após homogeneização, os tubos foram colocados no digestor (HACH, 45600[®]) a 150 °C, com um tempo de digestão de 2 h. Seguidamente, leu-se a absorvância a $\lambda=600$ nm. Os valores obtidos converteram-se em $mg\ O_2/L$, através da recta de calibração efectuada com padrões de hidrogenoftalato de potássio (KHP), segundo a Tabela 3.2 e a Figura 3.6.



Figura 3.5 Tubos HACH para digestor da CQO.

Tabela 3.2. Valores de absorvância dos padrões de hidrogenoftalato de potássio, usados para o cálculo da recta padrão.

CQO (mg/L)	Absorvância
0	0
100	0,0429
200	0,0736
300	0,1021
400	0,1317
500	0,1648
600	0,2131
700	0,2300
800	0,2554
900	0,2972
1000	0,3088

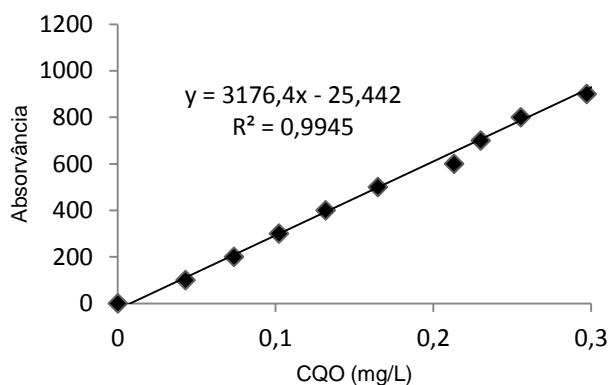


Figura 3.6 Recta-padrão para o cálculo da carência química de oxigénio e respectivo coeficiente de determinação (R^2).

3.2.6 Carência Bioquímica de Oxigénio

A carência bioquímica de oxigénio (CBO) corresponde ao teor em matéria orgânica biodegradável que uma determinada água ou água residual apresenta. Por outras palavras, representa a quantidade de oxigénio necessária para que os consórcios de microrganismos oxidem a matéria orgânica, biologicamente degradável, existente numa amostra de água.

O valor da CBO_5 , é medido por um período de cinco dias e o valor dado em $mg O_2/L$, é determinado pela diferença entre o oxigénio dissolvido, inicial e residual, após os 5 dias de incubação a 20 ± 1 °C. Existem diferentes métodos para a determinação da CBO_5 , sendo que os mais comuns baseiam-se na análise de oxigénio na fase líquida, ou na perda de pressão, na fase gasosa. Neste trabalho foi utilizado o método monométrico de medidores OxiTop® (Figura 3.7), que consiste num conjunto de frascos de cor âmbar, colocados numa base que promove a agitação individual. Baseia-se na incubação da amostra com uma sementeira (meio não específico rico em microrganismos) e nutrientes, durante 5 dias, em ambiente isento de luz.



Figura 3.7 Medidores OxiTop® utilizados no teste da CBO_5 .

3.2.7 Turbidez

A turbidez avalia a capacidade que um feixe de luz tem de atravessar determinada amostra, fazendo a comparação com um outro feixe, de igual intensidade, que passa por uma suspensão padrão. A turvação ou turbidez de uma água é provocada por diversos

materiais em suspensão, de tamanho e natureza variados. A presença destes materiais em suspensão numa amostra de água, traduz-se na dispersão e na absorção da luz que atravessa a amostra, em lugar da sua transmissão em linha recta. A turvação é a expressão desta propriedade óptica e, é indicada, em termos de unidades de turvação, por unidades NTU (“Nephelometric Turbidity Unit”).



Figura 3.8 Turbidímetro.

Os efluentes foram medidos num turbidímetro (HACH 2100N- ISO method 7027[®] - Figura 3.8), de acordo com as instruções do fabricante.

3.2.8 Sólidos suspensos

A determinação do teor de sólidos é um método relativamente simples, sendo na maioria dos casos, de natureza gravimétrica. Os Sólidos Suspensos (SS) representam os componentes não solúveis presentes na água residual retidos por filtração em membranas de fibra de vidro (filtros Whatman GF/C) (Standard Methods, 2001). Os sólidos suspensos são normalmente classificados em Sólidos Suspensos Totais (SST), que correspondem à totalidade das fracções orgânica e inorgânica em suspensão, e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), sendo esta a componente orgânica.

Para a determinação dos sólidos realizou-se uma filtração em vácuo de uma amostra de cada um dos efluentes em estudo. De seguida procedeu-se à secagem numa estufa a 105° C, durante 1 hora. Recorrendo a uma balança analítica determinou-se a massa de sólidos que ficou retida no filtro de fibra de vidro, correspondente ao valor dos SST. Por último, colocaram-se os filtros na mufla, a uma temperatura de 500° C durante 15 minutos, sendo eliminada a carga orgânica presente no filtro e pesando-se no final. Através da diferença com os valores de SST, obtêm-se os SSV.

3.3 Tratamento biológico do efluente de entrada do CAIMA

3.3.1 Crescimento das leveduras a diferentes temperaturas

Os efluentes da indústria de celulose utilizados neste trabalho, apresentam uma temperatura média, no reactor de tratamento aeróbio, de 35 °C. Com base nesta condição, foi testada a capacidade das leveduras crescerem a diferentes temperaturas [25- 40 °C]. Os isolados testados foram:

- ▶ *Filobasidium* sp. (AGG 577);
- ▶ *Rhodospiridium Kratochvilovae* (AGG 598);
- ▶ *Cryptococcus podzolicus* (AGG 691);
- ▶ *Rhodotorula graminis* (AGG 711);
- ▶ *Cryptococcus laurentii* (estirpes AGG 721 e AGG 726);
- ▶ *Candida albicans* (ATCC 90028 e ATCC 90029);
- ▶ *Candida parapsilosis*;
- ▶ *Candida oleophila* (testada apenas na fase final do trabalho).

Tabela 3.3 Composição do meio YM (sólido).

Composto	Concentração (g/L)
Extracto de levedura	3,0
Extracto de malte	3,0
Peptona	5,0
Dextrose	10,0
Agar	20,0

Os isolados, conservados a -80 °C, foram descongelados e repicados para placas de Petri com meio YM (“yeast malt extract agar”- Tabela 3.3) comercial (Difco™), tendo sido recuperados (Figura 3.9). Após a recuperação os isolados foram sendo, periodicamente, repicados no mesmo meio (YM).

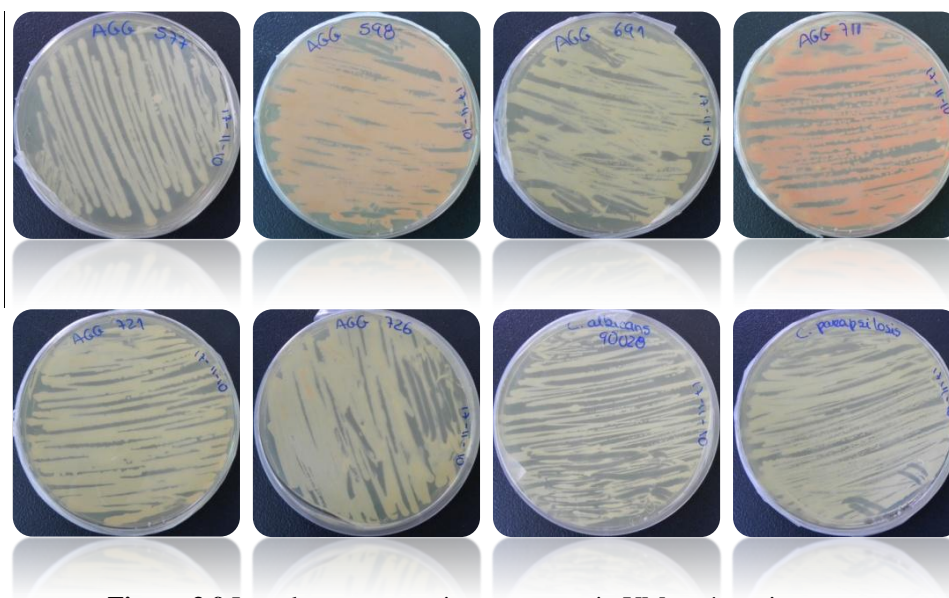


Figura 3.9 Leveduras em crescimento em meio YM, após repicagem.

Para avaliação do crescimento das leveduras a diferentes temperaturas, em função do tempo, foi utilizado um meio mínimo (semi-sintético), para crescimento de leveduras, descrito na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Composição do meio de crescimento (líquido).

Composto	Concentração (g/L)
Extracto de levedura	0,1
Glucose	5,0
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,0
KH ₂ PO ₄	1,0
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,5
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,1

As temperaturas testadas foram 25, 30, 35 e 40 °C, sendo o crescimento monitorizado por espectrofotometria ($\lambda=640$ nm), ao fim de 24, 48 e 72 horas.

Com o intuito de avaliar se o crescimento dos isolados à temperatura de 35 °C, no efluente, seria diferente, preparou-se um novo ensaio.

Procedeu-se à autoclavagem dos efluentes para garantia da inexistência de outros microrganismos, para além dos inoculados. Ao efectuar-se este procedimento, verificou-se que ocorria um aumento do valor de pH, sendo que para o efluente de entrada variava de 8,0 para 9,7 e, para o efluente de saída, de 8,0 para 8,7. Para contornar este problema, tentou-se a filtração, inicialmente com um filtro mais grosseiro seguido de outro com 0,45 mm, que acabou por colmatar, tornando o processo inviável. Como método alternativo foi decidido usar-se a tindalização. Os efluentes foram colocados em banho-maria, por tempos diferentes: 1 h, 2 h ou 3 h e, a temperaturas diferentes: 60 °C, 65 °C ou 70 °C). Durante 3 dias, com

intervalos de 24 h, o processo foi repetido. A eficiência do método foi avaliada por meios selectivos. Desta forma, cada efluente era inoculado em meios YM, PDA (potato dextrose agar) e LB (Luria Bertani agar) (Anexo I), para verificar a presença de leveduras, bolores e bactérias, respectivamente.

3.3.2 Esterilização do efluente

O processo para uma tinalização conveniente do efluente foi efectuado à temperatura de 70 °C, por um período de uma hora. Previamente, procedeu-se ao acerto do pH (5,5) dos efluentes para compensar a sua eventual subida.

3.3.3 Efeito dos efluentes de celulose no crescimento das leveduras

Após a confirmação da esterilização dos efluentes, prepararam-se Erlenmeyers com um volume de 50 mL, para cada efluente, com o objectivo de testar as leveduras em estudo. Inoculou-se 1 mL de cada levedura, previamente crescida em meio líquido (24 h antes). O ensaio decorreu numa incubadora com agitação orbital, a uma temperatura de 35 °C. Passadas 24 h do início do ensaio, transportaram-se as amostras para uma câmara de fluxo laminar e, à chama, retiraram-se 1,5 mL do volume de cada *Erlenmeyer*, para microtubos que foram centrifugados. Depois da centrifugação, adquiriu-se o gráfico de crescimento, por espectrofotometria. O mesmo processo foi repetido às 48 e às 72 h.

De acordo com os resultados obtidos na leitura das absorvâncias, seleccionaram-se as leveduras com variações maiores entre as 48 e as 72 h, tempos estes a que se registaram valores superiores de absorvância nos efluentes. Desta forma, as leveduras seleccionadas para a continuação do estudo foram: *Cryptococcus podzolicus*, *Cryptococcus laurentii* e *Candida oleophila*.

3.3.4 Degradação do efluente de entrada por leveduras

As leveduras seleccionadas (*Cr. podzolicus*, *Cr. laurentii* e *C. oleophila*) foram submetidas a outro ensaio, com o intuito de verificar se a variação das condições de pH e nutrientes, no efluente inicial, iria otimizar a degradação, por parte das leveduras. O procedimento iniciou com a suspensão de 1 mL de inóculo de cada levedura em 50 mL de cada efluente. Prepararam-se três réplicas, com as seguintes condições:

- pH;
- pH+Carbono;
- pH+Fósforo;
- pH+Azoto.

O valor de pH foi acertado para 5,5 em todos os casos. De acordo com a proporção teórica ideal de C: N: P de 100: 10: 1, foi incluída uma fonte de carbono através da adição de 1 mL de glucose (5 mg/L). Para o azoto foi utilizado o composto $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, tendo sido adicionadas 0,024 g para o efluente de entrada e 0,019 g para o de saída. No caso do fósforo foram colocadas 0,004 g no efluente de entrada e 0,003 g no de saída, a partir do composto KH_2PO_4 .

Mantiveram-se as condições da incubadora e o mesmo procedimento para a leitura das absorvâncias, a comprimentos de onda de 254, 430 e 650 nm, ao fim de 24, 48 e 72 horas.

3.3.5 Degradação do efluente de entrada por *Cryptococcus podzolicus*

Tendo como base os resultados obtidos na avaliação da degradação de celulose pelas leveduras *Cr. podzolicus*, *Cr. laurentii* e *C. oleophila*, chegou-se à selecção de uma levedura *Cr. podzolicus* (AGG 691). A referida levedura apresentou um crescimento mais rápido, nas condições testadas. Foi executado um novo ensaio, apenas com esta levedura. Fez-se o inóculo em meio de crescimento líquido, 24 h antes do início do ensaio, e posteriormente no efluente (previamente esterilizado). Foram preparados dois Erlenmeyers, com 500 mL cada, de efluente de entrada. Foi utilizado apenas este efluente uma vez que não tinham ainda sido registadas quaisquer alterações no efluente de saída, ao nível da variação dos parâmetros físico-químicos. Procedeu-se à inoculação de 10 mL de suspensão da levedura no efluente de entrada, em cada frasco. Mediram-se os parâmetros pH, turbidez, CQO, PT, bem como os valores de absorvâncias aos comprimentos de onda de 254, 430 e 650 nm para o tempo zero (controlo), sendo este procedimento repetido em intervalos de 4h, até às 32 h de ensaio. Uma segunda réplica foi feita com início 12 h depois do primeiro ensaio, onde foram medidos os mesmos parâmetros, também com intervalos de tempo de 4 horas.

3.4 Tratamento químico do efluente de saída do CAIMA

Os processos de tratamento químico aplicados aos efluentes da indústria de celulose do CAIMA foram a coagulação-floculação, o reagente de Fenton e o sistema foto-Fenton.

3.4.1 Coagulação-floculação

Para o tratamento do efluente em estudo por coagulação/floculação química, utilizou-se um equipamento laboratorial “Jar-Test”, marca Isco (Figura 3.10). O equipamento é dotado de 4 unidades, sendo que cada uma possui agitação com regulador de velocidade para uma mistura rápida ou lenta, de acordo com as etapas de coagulação e floculação, respectivamente. O aparelho tem também um controlador de tempo e fonte de iluminação, de forma a auxiliar a observação comparativa das amostras.

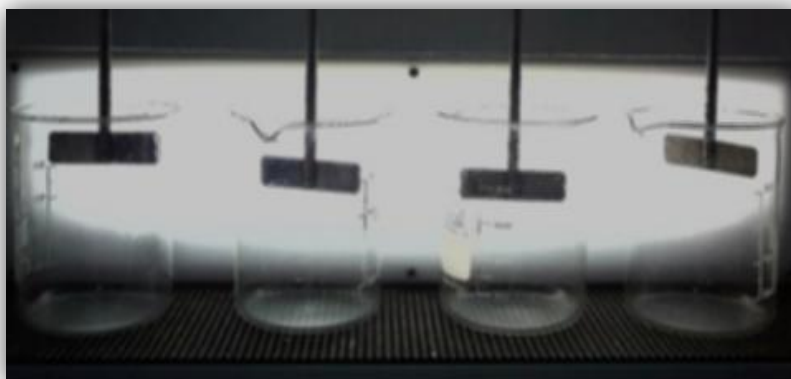


Figura 3.10 Aparelho “Jar-Test”.

Os reagentes utilizados nos ensaios de coagulação-floculação, em soluções de 1% (p/v), foram os seguintes (Tabela 3.5):

Tabela 3.5 Químicos usados nos ensaios de coagulação-floculação.

Coagulantes/ Floculantes	Fórmula química	Massa molar (g/mol)
Hidróxido da cálcio	Ca(OH)_2	74,09
Sulfato de Alumínio	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	594,28
Sulfato Ferroso	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	277,97
Cloreto Férrico	FeCl_3	162,20

Nos ensaios de coagulação/floculação foram colocados 250 mL de efluente em cada copo do “Jar-test” e adicionou-se a solução coagulante/floculante a 1% (p/v) a testar, sem correcção de pH. A amostra foi submetida a uma agitação rápida (120 r.p.m.) por um período de 3'. Posteriormente aplicou-se uma agitação mais lenta (20 r.p.m.), durante 20', para garantir a eficiência da reacção de coagulação e promover os fenómenos de floculação. Após o período de agitação lenta, os reactores foram mantidos 2 horas em repouso, para a sedimentação dos flocos. No final retirou-se uma amostra do sobrenadante para análises da CQO, PT, turbidez e pH. Este procedimento foi repetido para todos os coagulantes/floculantes em estudo.

Durante os ensaios de coagulação/floculação procurou avaliar-se a influência das condições operacionais na eficiência global do processo de tratamento. Para tal realizaram-se ensaios de coagulação/floculação fazendo variar a concentração do coagulante.

3.4.1.1 Variação da concentração de coagulante

A concentração de coagulante é fundamental para o procedimento, devido a isto, fez-se um ensaio onde este parâmetro foi a única variável, de forma a determinar o seu efeito na reacção. O procedimento manteve-se, porém aquando a adição do coagulante (sulfato ferroso, coagulante com melhores resultados no ensaio anterior), as suas quantidades foram diferentes para cada reactor. Os volumes da solução de sulfato ferroso usados foram de 5, 15, 20 e 30 mL.

3.4.2 Reagente de Fenton

Nos ensaios com o reagente de Fenton colocou-se num reactor de 1 L, 0,5 L de efluente de saída e corrigiu-se o pH para 3, através da adição de ácido sulfúrico (uma vez que a reacção de Fenton ocorre, principalmente, em meio ácido). Após o ajuste do pH, adicionou-se a quantidade do ião ferro pretendida. Diferentes concentrações de Fe^{2+} foram testadas, procurando avaliar a influência deste parâmetro na capacidade de oxidação do processo de Fenton. Neste sentido, três concentrações foram testadas: 1,3, 20 e 50 mg/L. A quantidade de H_2O_2 adicionada no início da reacção foi calculada de modo a existirem sempre 12 mM e, procurou manter-se durante todo o ensaio, uma concentração de 4 mM. Durante os ensaios Fenton o reactor esteve sempre coberto, para

garantir que a reacção ocorria em condições de obscuridade. Ao longo de toda a reacção procedeu-se à agitação da solução, através de barra e placa magnéticas.

3.4.3 Foto-Fenton

O procedimento experimental do sistema foto-Fenton é bastante idêntico ao executado nos ensaios Fenton. As principais alterações foram a concentração de Fe^{2+} (20 mg/L) e a exposição do reactor a radiação solar directa. O ensaio foto-Fenton foi realizado num dia de céu descoberto, entre as 10h00 e as 16h00. A radiação solar ultravioleta (UV) foi monitorizada usando um radiómetro UV global (KIPP&ZONEN, Model CUV 3). A Equação 1 permite obter a quantidade de energia UV acumulada (Q_{UV} kJ/L), recebida em qualquer superfície à mesma posição relativamente ao sol, por volume de água no reactor no intervalo de tempo Δt_n (Malato *et al.*, 2002):

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (\text{E1})$$

onde, t_n é o tempo de reacção correspondente à amostra n , V_t é o volume total do reactor, A_r a área iluminada e $\overline{UV}_{G,n}$ a radiação UV solar média, medida durante o período Δt_n .



Resultados e Discussão

4.1 Caracterização inicial dos efluentes de entrada e saída do CAIMA

Os efluentes de celulose do CAIMA, foram caracterizados relativamente a parâmetros químicos e físicos (Tabela 4.1).

Tabela 4.1. Caracterização inicial dos efluentes utilizados no estudo e sua comparação com os valores fornecidos pela empresa CAIMA, bem como os limites legais para resíduos industriais (Decreto- Lei 236/98, de 1 de Agosto) e para o caso particular da indústria de celulose em estudo (Portaria nº 505/92, de 19 de Junho). Em parêntesis insere-se a amplitude típica dos parâmetros fornecidos pela empresa.

Parâmetro	Efluente de entrada	Efluente de saída	CAIMA (efluente final)	Legislação nacional (Decreto- Lei 236/98)	Legislação da indústria de celulose (Portaria nº 505/92)
COT (mg C/L)	820,03	644,30	-	-	-
N _t (mg N/L)	13,05	3,70	4,2 (2,3-6,1)	15	-
P _t (mg P/L)	14	1	2,8 (1,6-3,4)	10	-
pH	7,71	7,90	7,8 (7,8-8,2)	6-9	-
Polifenóis totais (mg/L)	198,00	65,00	-	-	-
CQO (mg O ₂ /L)	1802	1182	1500 (1200-1800)	150	436* (120 Kg/ t)
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	917,40	166,80	127,00 (73-167)	40	90* (25 Kg/ t)
Ferro (mg/L)	-	1,3	-	-	-
Rácio CBO ₅ / CQO	0,51	0,14	0,08	-	-
Turbidez (NTU)	471	4	-	-	-
SST (mg/L)	443,00	16,00	92 (40-250)	60	22* (6 Kg/ t)
SSV (mg/L)	233,00	n.d.	-	-	-

*- valores obtidos por conversão das unidades previstas na Portaria nº 505/92, de 19 de Junho, Kg/t, para mg/L, a um caudal de 275 m³/t.

Na Tabela 4.1, são incluídos os valores obtidos no nosso laboratório e os fornecidos pela CAIMA, bem como os limites legais de descarga de efluentes industriais (Decreto- Lei 236/98, de 1 de Agosto). Para o caso particular da indústria de celulose, com base na Portaria nº 505/92, de 19 de Junho (*c.f.* Tabela 1.3) os valores dos limites legais estão expressos em kg/tonelada de pasta. Fazendo a conversão para as unidades utilizadas neste trabalho, bem como as do CAIMA (mg/L), pode verificar-se que os valores permitidos por lei são, substancialmente, mais elevados do que para a indústria em geral.

De salientar o rácio CBO_5/CQO que, para o efluente de entrada é de 0,51 e para o de saída é de 0,14. Esta razão, foi preponderante na decisão de aplicar o tratamento biológico no efluente de entrada e o tratamento químico no de saída.

4.2 Tratamento Biológico

Os efluentes da indústria de celulose utilizados neste trabalho, apresentam uma temperatura média, no reactor de tratamento aeróbio, de 35 °C, tendo-se por isso testado a capacidade das leveduras crescerem a diferentes temperaturas.

4.2.1 Crescimento das leveduras a diferentes temperaturas

O trabalho prático referente ao tratamento biológico teve início com um ensaio preliminar que consistiu na avaliação do crescimento de várias leveduras a diferentes temperaturas no meio YM (“yeast malt”) líquido, por medição da absorvância a 640 nm (Figura 4.1).

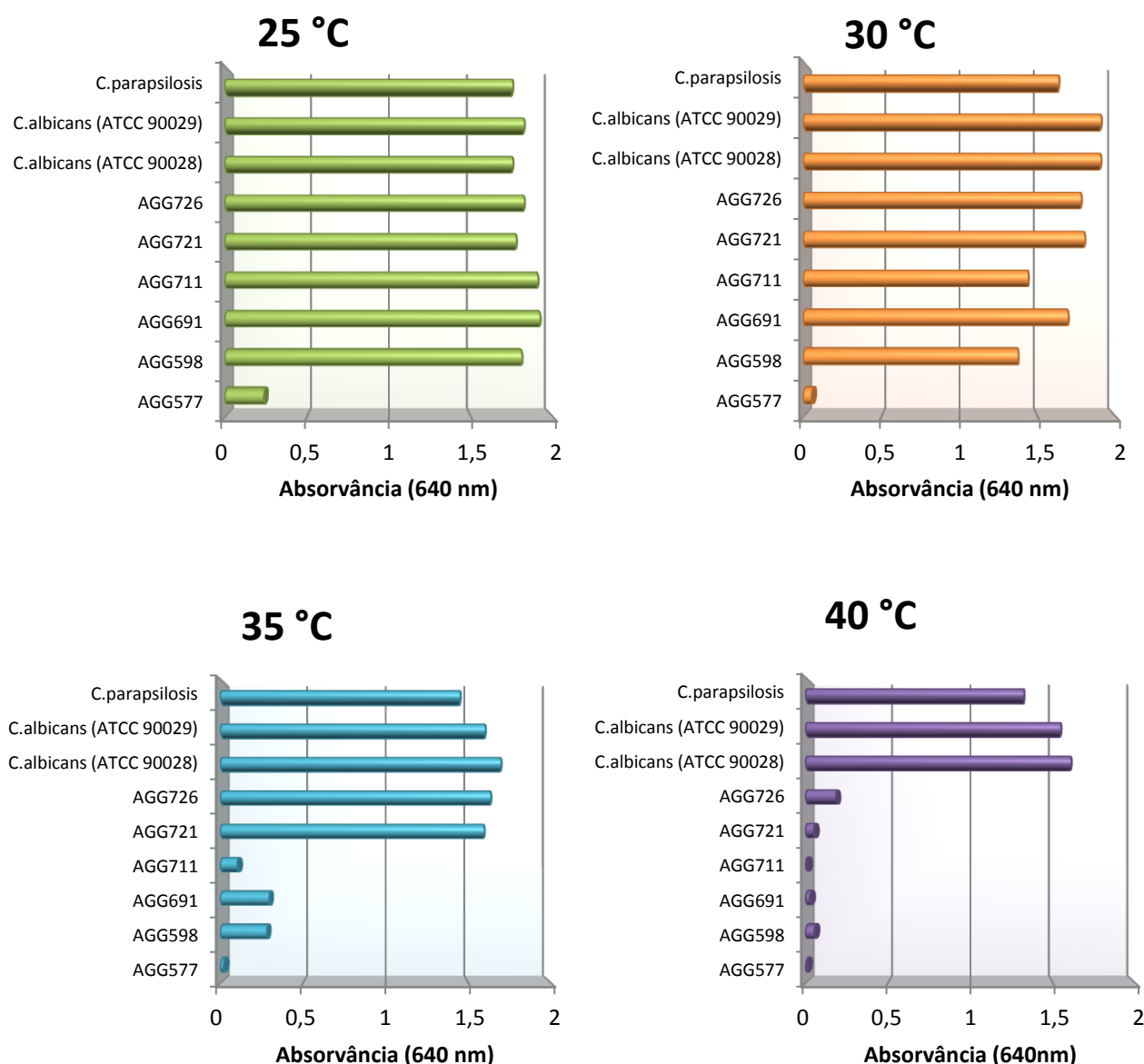


Figura 4.1 Variação do crescimento dos isolados em função da temperatura (°C), em meio YM líquido. Os valores representados no gráfico são a média de três leituras de absorvâncias ($\lambda=640$ nm).

À temperatura de 25 °C, verifica-se que todas as leveduras apresentaram crescimento. Porém, a *Filobasidium* sp. (isolado AGG 577) destacou-se dos restantes isolados apresentando um valor de crescimento menor (Abs=0,243, comparativamente com o máximo registado pela *Cryptococcus podzolicus* (isolado AGG 691), com Abs=1,92. Aos 30 °C, apesar de haver alguma diminuição das absorvâncias, o comportamento dos isolados é semelhante ao registado a 25 °C. A 35 °C as diferenças entre as leveduras já começam a ser mais significativas, sendo que os isolados *Rhodosporidium kratochvilovae* (AGG 598), AGG 691 e *Rhodotorula graminis* (AGG 711), não cresceram acima desta temperatura. Os isolados *Cryptococcus laurentii* (AGG

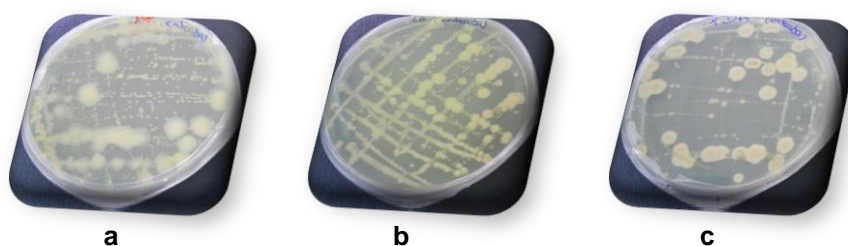
721 e 726), por sua vez, não se desenvolveram a 40 °C. A esta temperatura, apenas se registou crescimento dos isolados *C.albicans* ATCC 90028, *C.albicans* ATCC 90029 e *C. parapsilosis*.

Pela análise dos comportamentos dos diferentes isolados, pode considerar-se que AGG 577 é uma levedura do tipo psicrofílica. Os isolados AGG 598, 691, 711, 721 e 726 e, *C.albicans* ATCC 90028, *C.albicans* ATCC 90029 e *C. parapsilosis* são mesófilas (Antunes *et al.*, 2008).

4.2.2 Esterilização do efluente

Com o propósito de verificar a eficiência do processo de tinalização, até se chegar à condição de esterilização dos efluentes, fizeram-se variados ensaios, com meios distintos, de acordo com a Figura 4.2.

Efluente de entrada:



Efluente de saída:

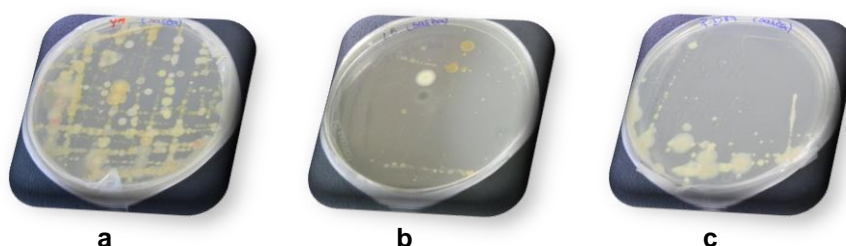


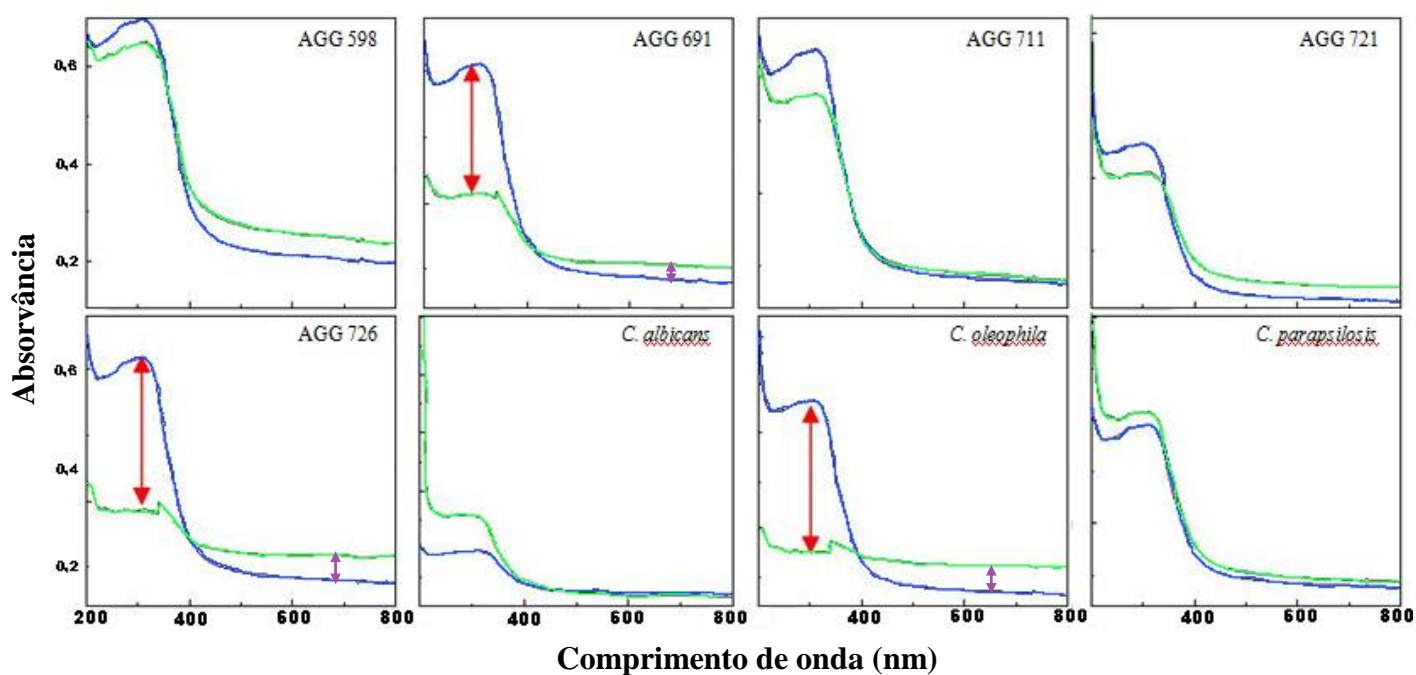
Figura 4.2 Monitorização da eficácia da tinalização, a diferentes meios de cultura, durante os testes de esterilização, para ambos os efluentes (a- YM; b- LB; c- PDA).

O processo para uma tinalização conveniente do efluente foi atingido à temperatura de 70 °C, por um período de uma hora.

4.2.3 Efeito dos efluentes de celulose no crescimento das leveduras

Nos ensaios com os efluentes, as leveduras em estudo, AGG 598, AGG 691, AGG 711, AGG 721, AGG 726, *C. albicans*, *C. oleophila* e *C. parapsilosis*, tiveram o seguinte comportamento (Figura 4.3), a uma temperatura de 35 °C.

Efluente de entrada:



Efluente de saída:

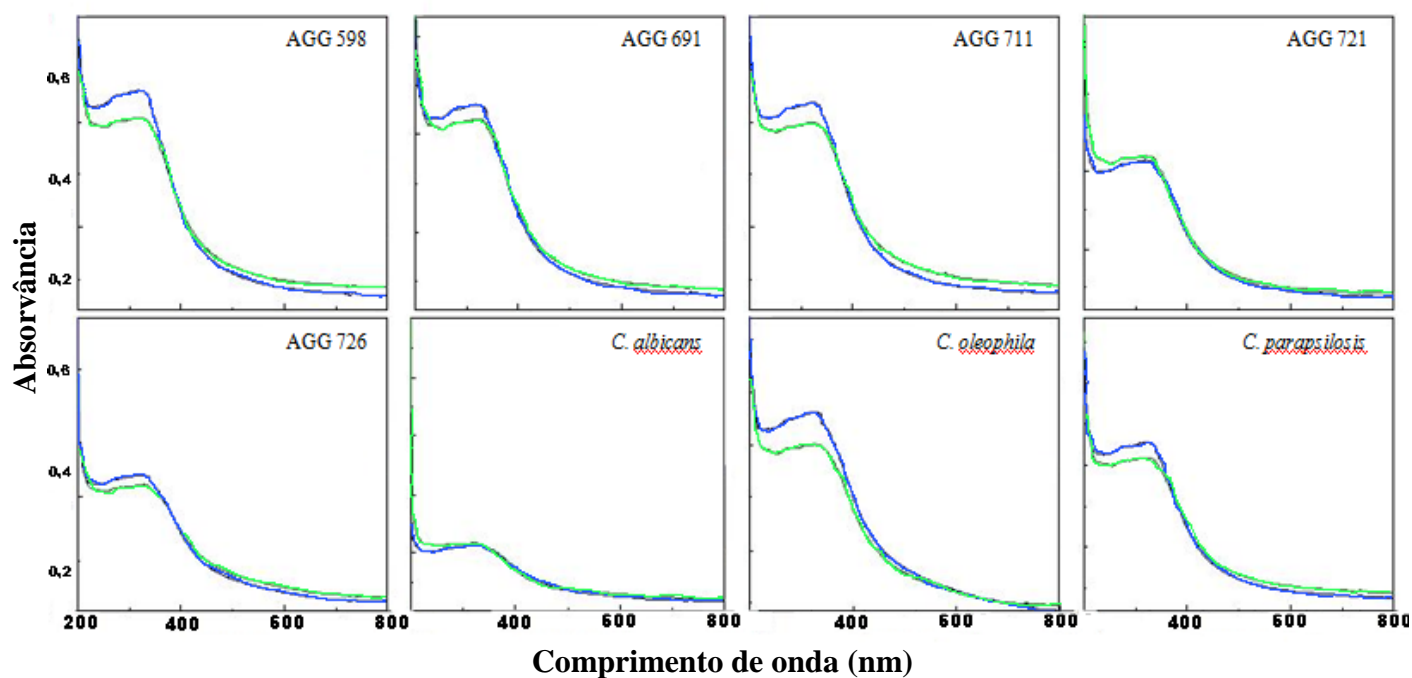


Figura 4.3 Diferenças do crescimento (setas roxas) e da capacidade de degradação (setas vermelhas), às 48 h (linha verde) e às 72h (linha azul), das leveduras em estudo, quando em contacto com os efluentes, a 35 °C.

Fazendo a análise dos gráficos obtidos verifica-se que, no efluente de saída, não se evidenciaram diferenças de crescimento relevantes. Em relação ao efluente de entrada, comparando as absorvâncias lidas nos dois períodos em questão, onde os valores de absorvância foram mais elevados (48 e 72 h após o início do ensaio), verifica-se que há uma maior diferença de absorvância para os casos das leveduras AGG 691, AGG 726 e *C. oleophila*, respectivamente. Desta forma, considerou-se que estes microrganismos seriam os mais adaptados a este tipo de efluente. Decidiu-se também avançar com ensaios de tratamento biológico apenas para o efluente de entrada, uma vez que, o efluente de saída, praticamente não evidenciou, quaisquer tipos de resultados com os testes de crescimento.

4.2.4 Degradação do efluente de entrada por leveduras

Para as leveduras seleccionadas, AGG 691, AGG 726 e *C. oleophila*, testou-se a capacidade de degradação do efluente de entrada, conforme se pode observar nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6. Para monitorizar o crescimento no efluente, foram seleccionados três comprimentos de onda para este ensaio. O comprimento de onda de 254 nm para testar a presença de compostos fenólicos, o de 430 nm para monitorizar as alterações de cor e o de 650 nm para avaliar o crescimento das leveduras.

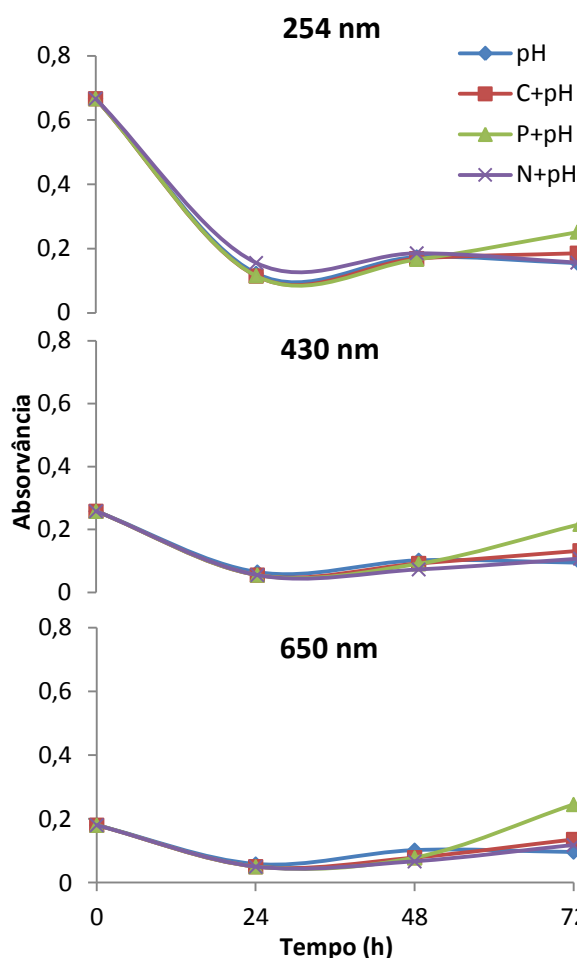


Figura 4.4 Valor das absorvâncias em função do tempo (h), aos comprimentos de onda de 254, 430 e 650 nm, a diferentes condições de acerto de pH e nutrientes da levedura **AGG 691**.

Para AGG 691 verificou-se, aos 254 nm, uma maior diminuição do valor da absorvância nas primeiras 24 h. Às 0 horas a absorvância era de 0,67 e às 24 horas passou para, aproximadamente, 0,12, à exceção da condição de acerto de azoto e pH, que só baixou para os 0,16, não sendo, porém, uma alteração significativa. A 430 nm, o valor inicial de absorvância era de 0,26, sendo que a diminuição maior deste se deu, também às 24 h para os 0,06, sugerindo uma diminuição da coloração do efluente em estudo. A 650 nm a absorvância inicial medida foi de 0,18, decrescendo, às 24 h, para 0,05, correspondendo à fase de adaptação da levedura às condições do meio (período de latência). Para todos os casos, a partir das 24 horas os valores de absorvância começaram a subir, atingindo o valor máximo, relativamente ao intervalo considerado, 72 horas, havendo uma ligeira distinção para a condição pH+Fósforo, em que o crescimento foi maior (0,25), comparativamente à condição de acerto apenas do pH com o valor mais baixo de absorvância (0,10).

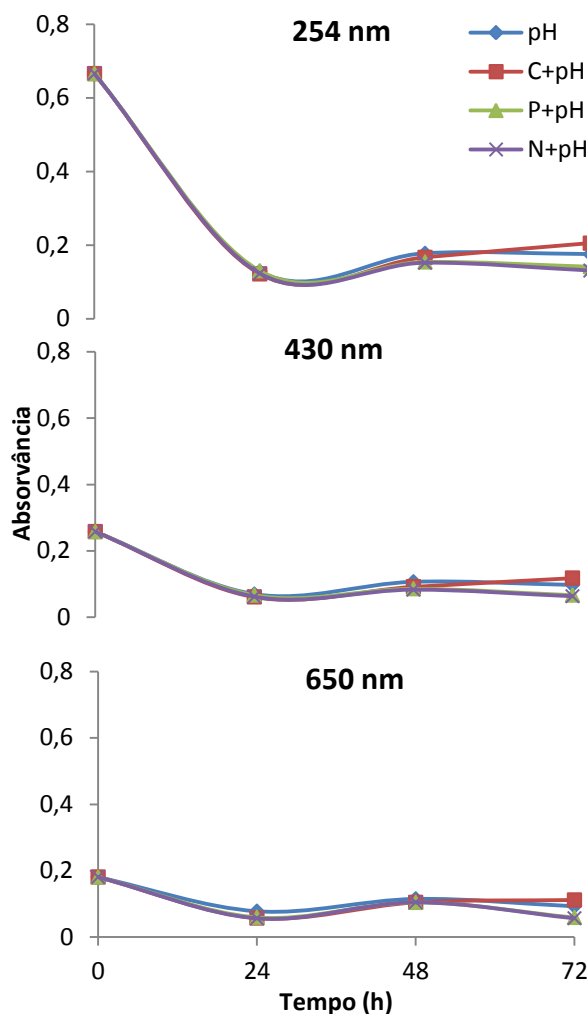


Figura 4.5 Valor das absorvâncias em função do tempo (h), aos comprimentos de onda de 254, 430 e 650 nm, a diferentes condições de acerto de pH e nutrientes da levedura **AGG 726**.

No caso da levedura AGG 726 a 254 nm houve uma considerável diminuição do valor da absorvância nas primeiras 24 h. O valor da absorvância às 0 horas foi de 0,67 e, às 24 horas, passou para cerca de 0,13. Para todas as condições em estudo, deu-se uma diminuição mais notória do teor em compostos fenólicos, aproximadamente, às 24 h. A 430 nm, o valor inicial de absorvância era de 0,26, sendo que a diminuição maior deste se deu, para os 0,06, indicando uma diminuição da coloração do efluente em estudo. Aos 650 nm a absorvância inicial medida foi de 0,18, decrescendo às 24 h, para 0,06. Para todos os casos, a partir das 24 horas os valores de absorvância registaram uma ligeira subida. Ao contrário do que aconteceu para a levedura AGG 691, na AGG 726 as médias das absorvâncias às 48 horas e às 72 horas são sensivelmente iguais, havendo até uma diminuição às 72 horas ao comprimento de onda de 650 nm, sendo às 48 h o período onde se regista um maior crescimento de indivíduos.

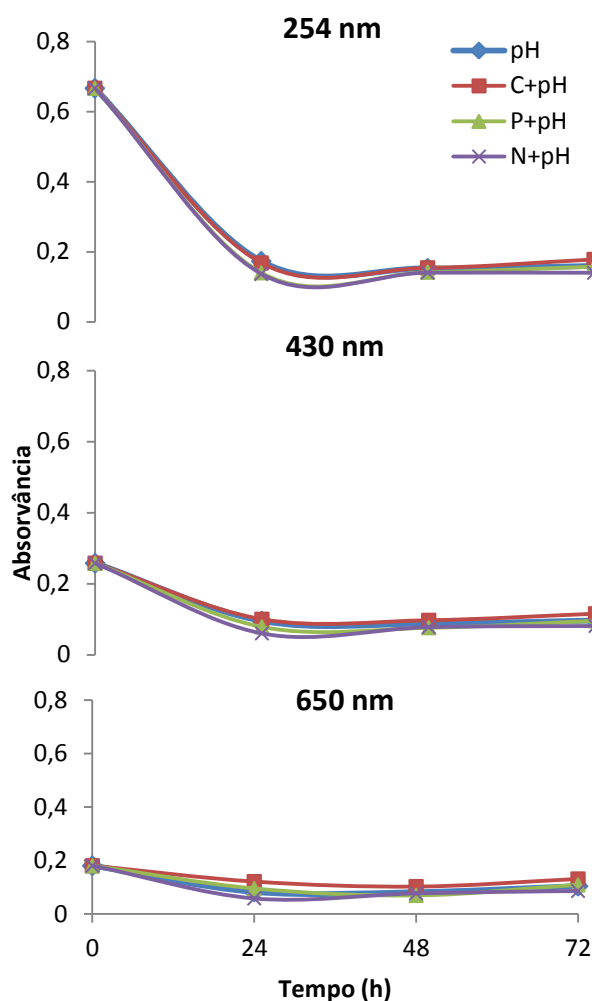


Figura 4.6 Valor das absorvâncias em função do tempo (h), aos comprimentos de onda de 254, 430 e 650 nm, a diferentes condições de acerto de pH e nutrientes da levedura *Candida oleophila*.

A *C. oleophila* registou a maior diminuição do valor da absorvância às 24 h, 254 nm, depois do início do ensaio. O valor inicial era de 0,67, sendo que diminuiu para 0,17 para os tratamentos pH e pH+Carbono. Nos casos pH+Fósforo e pH+Azoto, o decréscimo foi para 0,14. Assim, a diminuição do teor em compostos fenólicos foi, ligeiramente, maior para pH+Fósforo e pH+Azoto, do que para pH e pH+Carbono, não sendo, no entanto, a diferença significativa. A 430 nm, o valor inicial de absorvância foi de 0,26, sendo que a diminuição mais acentuada deste parâmetro se deu às 24 h, para os 0,08. Nos 650 nm a absorvância inicial medida foi de 0,18, decrescendo, também às 24 h, para 0,09. Neste isolado foi onde se verificou menos variações depois das 24 h de ensaio, no que respeita ao crescimento de leveduras.

No sentido de averiguar qual dos factores: tempo (24, 48 e 72 h), levedura (AGG 691, AGG 726 e *C. oleophila*) ou tratamento (pH, pH+Carbono, pH+Fósforo e

pH+Azoto), procedeu-se à análise estatística de variância, ANOVA factorial. Apenas o factor tempo apresentou valores significativos ($P < 0,001$). Fazendo-se variar os factores levedura vs. tratamento, levedura vs. tempo, levedura vs. tratamento vs. tempo e tratamento vs. tempo, não se obtiveram diferenças significativas ($P > 0,05$). A combinação dos factores levedura vs. tempo revelou ser significativa ($P < 0,05$).

De seguida refinou-se a análise com um teste estatístico Post-hoc Tukey's HSD ("honestly significant difference"), sendo que as diferenças não foram também significativas.

Apesar das diferenças entre as três leveduras em estudo (AGG 691, AGG 726 e *Candida oleophila*) não serem significativas, o isolado **AGG 691** respondeu melhor ao longo do tempo. No caso dos diferentes pré-tratamentos aplicados ao efluente, verificou-se que o acerto de pH foi mais eficaz que pH+Azoto. Por sua vez, o tratamento pH+Fósforo foi o que promoveu melhor o crescimento na levedura AGG 691.

4.2.5 Degradação do efluente de entrada por *Cryptococcus podzolicus*

Efectuou-se um novo ensaio com a levedura *Cryptococcus podzolicus* (isolado AGG 691), cuja classificação se encontra na Figura 4.7, na condição de acerto de pH+Fósforo, com duas réplicas.

Uma vez que as variações de absorvância, no teste de degradação do efluente de entrada, por leveduras, foram consideráveis no período inicial de 24 h, decidiu fazer-se uma monitorização mais detalhada, com leituras a intervalos de 4h, desde o tempo 0, até às 32 horas (Figura 4.8).

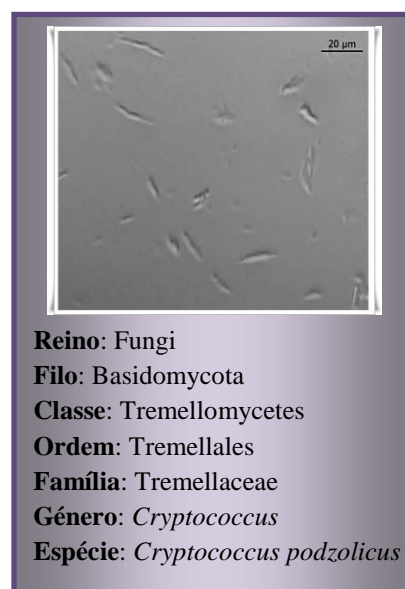


Figura 4.7 Classificação da principal levedura em estudo.

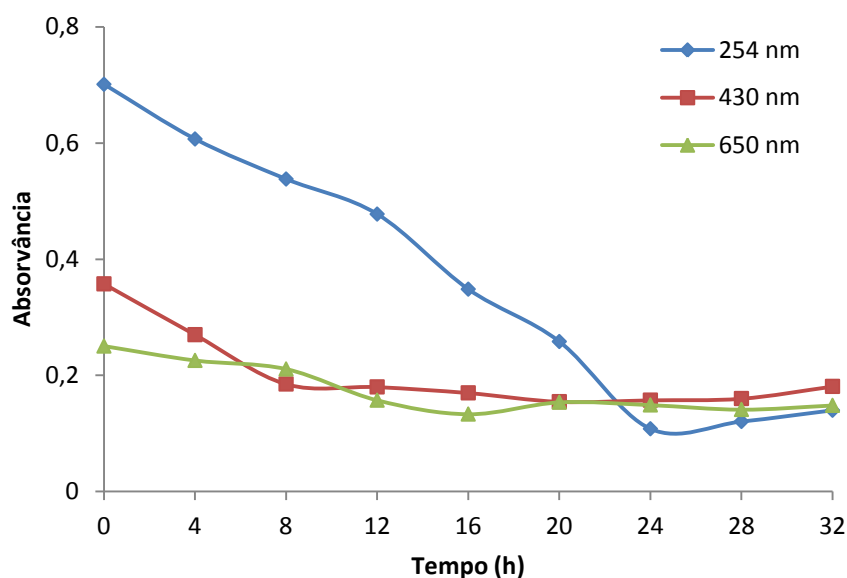


Figura 4.8 Valor da absorvância em função do tempo (h), aos comprimentos de onda de 254, 430 e 650 nm, para a condição de acerto de pH+Fósforo da levedura **AGG 691**.

Às 0 horas (254 nm) a absorvância foi de 0,70, valor este que foi decrescendo, até 0,11 (24 h). A partir deste período regista-se uma ligeira subida do valor da absorvância. Para a condição de acerto de pH+Fósforo, até às 24 h verificou-se uma diminuição dos compostos fenólicos. A 430 nm, o valor inicial de absorvância foi de 0,36, sendo que a diminuição maior deste se deu, até às 8 h para os 0,18, sugerindo uma diminuição da coloração do efluente em estudo. O valor de absorvâncias a partir das 8 h manteve-se sem alterações significativas até ao final do ensaio. Para os 650 nm a absorvância inicial foi de 0,25, decrescendo, até às 16 h, para 0,13, correspondendo à fase de adaptação da levedura às condições do meio (período de latência). A partir das 16 horas os valores de absorvância começaram a subir, atingindo os 0,15, o valor máximo, relativamente ao intervalo considerado, de 32 horas.

Para além das absorvâncias, monitorizaram-se também os parâmetros físico-químicos pH e turbidez (Figura 4.9) e CQO e PT (Figura 4.10), com o intuito de comparar com os medidos na caracterização inicial do efluente.

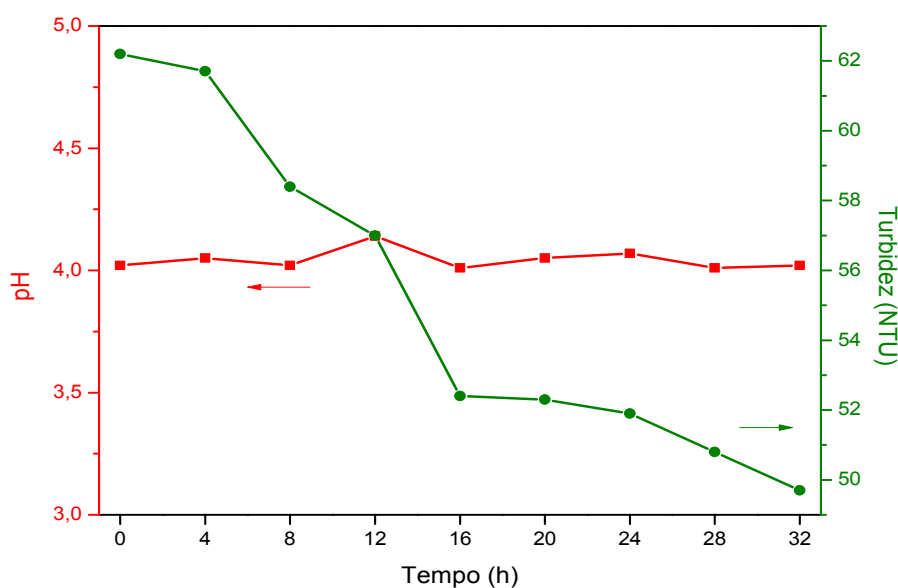


Figura 4.9 Evolução do pH e da turbidez, no ensaio de degradação do efluente de entrada, realizado com a levedura AGG 691.

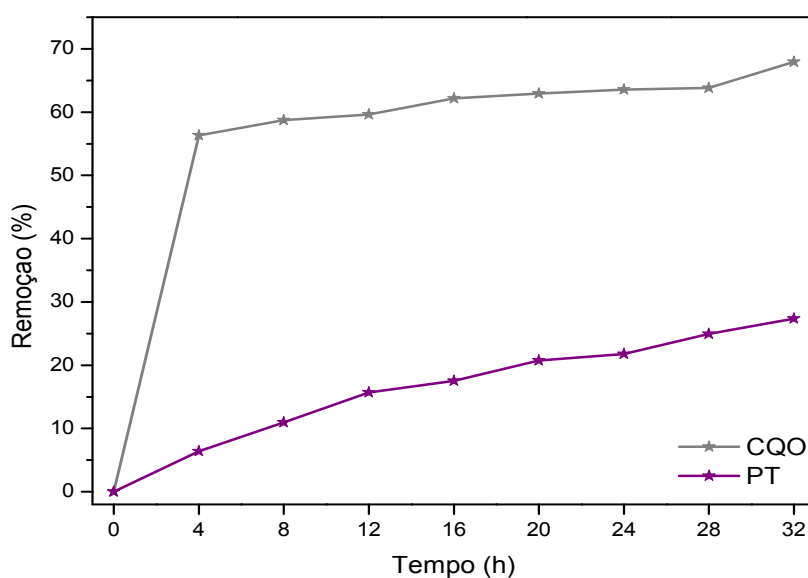


Figura 4.10 Evolução da remoção de CQO e PT, no ensaio de degradação do efluente de entrada, realizado com a levedura AGG 691, em intervalos de tempo de 4 h.

Os valores de pH mantiveram-se constantes, entre 4,01 e 4,14. Para a turbidez, às 0 h, o valor registado foi de 62,2 NTU. O decréscimo obtido, para o intervalo de tempo considerado, foi até aos 49,7 NTU, às 32 horas, havendo assim uma diminuição de 20% dos níveis de turbidez. Pela observação do efluente em estudo não era notória a presença de materiais em suspensão, porém os valores de turbidez podem estar

relacionados com presença de matéria orgânica precipitada ou em suspensão, que reduz a penetração da luz na coluna de leitura.

Os parâmetros químicos usados para monitorizar a degradação do efluente foram a CQO e os PT. Em termos da CQO os valores de remoção aumentaram até às 4 horas de ensaio, onde se atingiu a percentagem de 56,3. A partir das 4 h e até ao final do ensaio, o aumento da percentagem de remoção foi gradual, atingindo o valor máximo, para o intervalo de tempo em questão, de 67,9% às 32 h. Para o caso dos polifenóis totais, a maior percentagem alcançada foi de 27,4, também às 32 horas de ensaio.

De uma forma, mais ou menos, evidente pode constatar-se que os valores de remoção registados foram directamente proporcionais ao decorrer do tempo do ensaio, para os polifenóis totais. No caso da CQO observou-se um aumento rápido da percentagem de remoção, no início do ensaio (até às 4 h), mantendo-se de seguida quase constante.

Assim, o sucesso de remoção do efluente em estudo estabilizou aos 27,4%, no que se refere aos polifenóis totais, registando um valor final no efluente de entrada de 158 mg/L (valor inicial de 198 mg/L). No parâmetro da CQO a percentagem de remoção atingiu os 67,9%, sendo o valor final, para o efluente de entrada, de 578 mg O₂/L (valor inicial de 1802 mg O₂/L).

Ao contrário do que se verificou com Martins (2008) em efluentes de celulose de eucalipto branqueada, com percentagem de remoção da CQO de 54%, utilizando dois sistemas biológicos, no caso do presente estudo, pode afirmar-se que o mesmo tratamento biológico obteve uma taxa de sucesso superior, uma vez que se atingiu uma percentagem de remoção da CQO de 67,9%.

A utilização de leveduras para o tratamento biológico encontra-se, na bibliografia, associada a outro tipo de efluentes similares ao deste estudo, ao nível de recalitrância, mas de diferentes origens. Desta forma, é comum encontrar-se este tipo de intervenção na indústria têxtil, como o estudo de Prigione *et al.* (2008), com um sucesso de remoção de CQO de 58%, com *Rhizomucor pusillus*, bem como em efluentes de produção de azeite, como o estudo de Fadil *et al.* (2003), com percentagens de remoção de CQO de 55, 52,5 e 62,8%, com *Geotrichum sp.*, *Aspergillus sp.* e *Candida tropicalis*, respectivamente.

Para o tratamento de efluentes de papel e celulose, empregam-se outras técnicas e microrganismos, que não as leveduras, utilizadas neste ensaio. Um método bastante comum é a utilização de fungos de podridão branca. Segundo Libra *et al.* (2003), estes produzem enzimas oxidativas que degradam a lenhina e outros compostos aromáticos. Os sistemas enzimáticos presentes nestes fungos convertem a lenhina em produtos cada vez mais simples, até à sua mineralização completa (Agapito, 2007). Os fungos de podridão branca são conhecidos por tolerarem altas concentrações de substâncias tóxicas, ao contrário das bactérias (Toh *et al.*, 2003). A investigação realizada por Selvam *et al.* (2002) com *Fomes lividus* e *Trametes versicolor* obteve uma remoção de CQO de 59,3% para ambos os microrganismos. Já o estudo de Liu *et al.* (2011), com *Aspergillus niger*, alcançou os 60% para o mesmo parâmetro.

Ainda relativo à utilização de microrganismos, Tiku *et al.* (2010) desenvolveram um estudo que utilizou bactérias (*Pseudomonas aeruginosa* e *Bacillus megaterium*) autóctones do efluente de pasta de papel, com descoloração na ordem dos 36,3%. Para o caso de Asgher *et al.* (2009), utilizando *Coriolus versicolor*, mas para águas residuais de indústria têxtil, a percentagem de remoção de cor foi exactamente a mesma (36,3%).

Apesar dos diferentes microrganismos usados, a técnica mais usual no tratamento biológico ainda é por lamas activadas, segundo Dhir *et al.* (2011) com remoção de CQO entre 30-60%. Vários estudos são realizados à escala laboratorial, no entanto utilizam-se reactores com condições o mais semelhantes possível às do local real de estudo, como foi o caso do estudo desenvolvido por Chaparro (2010), com uma percentagem de remoção de CQO de 60%, bem como Chan *et al.* (2011) com uma percentagem de remoção de CQO de 83%.

4.3 Tratamento Químico

Pela análise dos parâmetros apresentados na caracterização inicial do efluente de saída, especialmente a razão $CBO_5/CQO=0,14$, podemos assumir que este efluente não poderá ser tratado através de um processo biológico. Deste modo, decidiu avaliar-se a acção de um processo de tratamento químico, coagulação/floculação.

4.3.1 Coagulação/floculação

A primeira fase de tratamento químico do efluente de saída da indústria de celulose do CAIMA foi a aplicação de um processo de coagulação/floculação. Para tal, foram realizados testes com os quatro coagulantes/floculantes seleccionados: **hidróxido de cálcio, sulfato de alumínio, sulfato ferroso e cloreto férrico**. A cada reactor de “Jar-test” adicionaram-se 250 mL de efluente e 10 mL de uma solução 1% (p/v) de cada coagulante. Estes ensaios foram realizados sem qualquer correcção do pH.

Para o parâmetro turbidez os valores (obtidos em NTU), para cada coagulante/floculante, encontram-se representados na Figura 4.11.

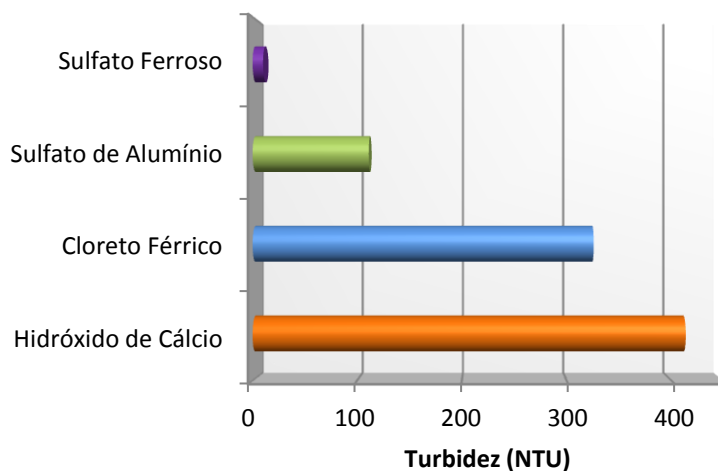


Figura 4.11 Valores da turbidez do ensaio com os quatro coagulantes/floculantes.

Para o estudo da turbidez o melhor valor obtido foi referente ao sulfato ferroso, com 10 NTU, seguido do sulfato de alumínio com 111 NTU. Para o cloreto férrico e o hidróxido de cálcio os valores de turbidez são bastante mais elevados, 326 e 414 NTU, respectivamente. Atendendo a que o valor inicial de turbidez era de 4 NTU, os ensaios

de coagulação/floculação não possibilitaram uma efectiva remoção da turbidez do efluente de saída, pelo contrário, aumentaram o valor inicial várias vezes.

De seguida, fez-se a monitorização da CQO removida para os diferentes coagulantes usados, de acordo com a Figura 4.12.

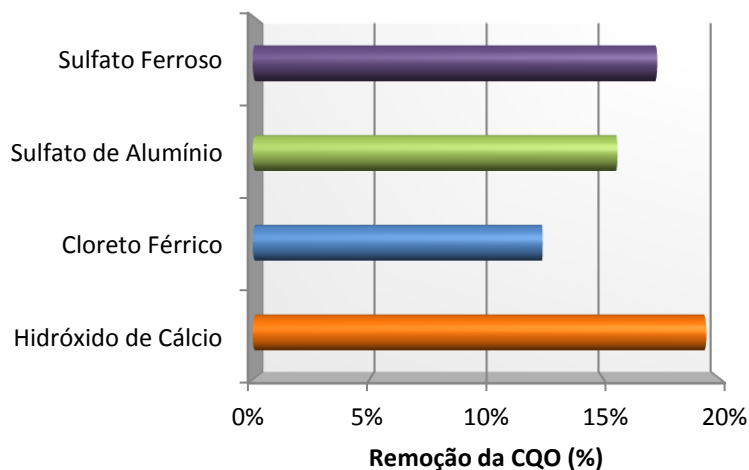


Figura 4.12 Valores de remoção da CQO do ensaio com os quatro coagulantes-floculantes.

Pela análise da informação referente à percentagem de redução de CQO pode afirmar-se que o coagulante mais eficaz foi o hidróxido de cálcio, com um valor de remoção de 19%. Seguidamente regista-se o valor do sulfato ferroso, com 17%, 15% o sulfato de alumínio e, por último, com uma percentagem apenas de 12,4, o cloreto férrico.

Numa breve análise dos ensaios de coagulação/floculação realizados, até ao momento, podemos verificar que o coagulante/floculante que melhores resultados apresenta é o sulfato ferroso. A selecção deste coagulante baseia-se numa solução de compromisso, uma vez que apresenta os menores valores de turbidez e uma remoção de CQO (17%), bastante próxima do máximo valor obtido com o hidróxido de cálcio (19%).

A etapa seguinte dos ensaios de coagulação/floculação foi, a optimização da concentração de coagulante a adicionar ao efluente de saída do CAIMA, na tentativa de alcançar uma capacidade de depuração superior.

4.3.1.1 Otimização da concentração do sulfato ferroso na coagulação/floculação

Na Figura 4.13, estão representados os valores finais de turbidez obtidos após aplicação das diferentes dosagens de sulfato ferroso. Verifica-se que quanto maior o volume de coagulante utilizado, maior a turbidez do efluente final.

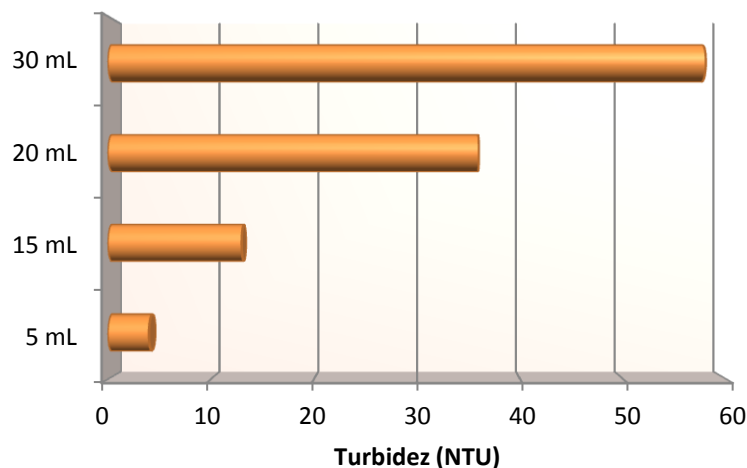


Figura 4.13 Valores de turbidez para FeSO₄.

Desta forma, a concentração mais indicada para esta avaliação é a de 5 mL de coagulante FeSO₄.

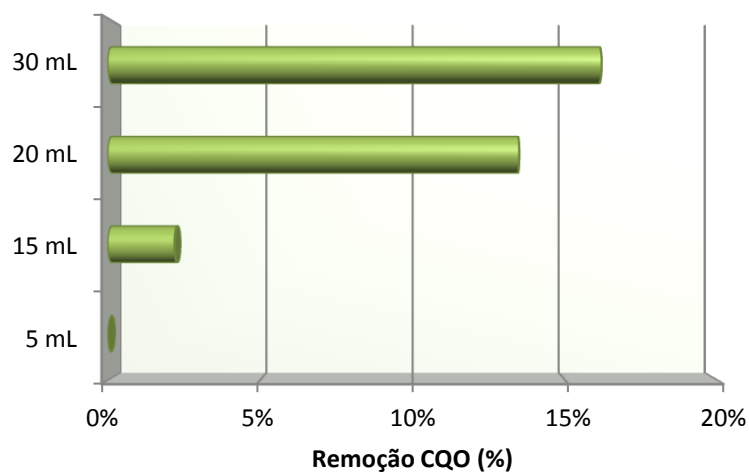


Figura 4.14 Valores de remoção da CQO (%) para FeSO₄.

Na Figura 4.14 apresentam-se os resultados da influência da dose de sulfato ferroso na remoção de CQO do efluente. Verifica-se que quanto maior a quantidade de coagulante adicionado ao efluente, maior a capacidade de redução da matéria orgânica do efluente (medida em CQO). Usando 5 mL de coagulante obtêm-se uma redução da CQO praticamente nula, redução essa que atinge o seu máximo com a utilização de 30 mL da solução de sulfato ferroso (16,2%).

Numa análise global dos ensaios de coagulação/floculação podemos afirmar que este processo de tratamento físico-químico é ineficaz na remoção da carga poluente do efluente de saída da ETAR da indústria de celulose do CAIMA. Por conseguinte, a acção do reagente de Fenton na depuração do efluente de saída do CAIMA, foi avaliada.

4.3.2 Reagente de Fenton

O reagente de Fenton utiliza, como descrito na parte introdutória deste trabalho, a combinação de Fe^{2+} e H_2O_2 para gerar radicais hidroxilo. Neste sentido, o tratamento do efluente de saída da celulose do CAIMA, com o reagente de Fenton, iniciou-se com a avaliação da influência da concentração de ferro na remoção da carga poluente. Na caracterização inicial do efluente de saída pode verificar-se que o efluente contém 1,3 mg/L de ferro (Tabela 4.1). Assim, o primeiro ensaio com reagente de Fenton foi realizado sem qualquer adição de ferro, contendo apenas o presente no efluente. A concentração inicial de peróxido de hidrogénio foi sempre de 12 mM em todos os ensaios. Adições sucessivas de H_2O_2 foram realizadas, procurando manter em solução uma concentração de 6 mM.

Na Figura 4.15 apresentam-se os resultados obtidos no ensaio de Fenton com 1,3 mg Fe/L.

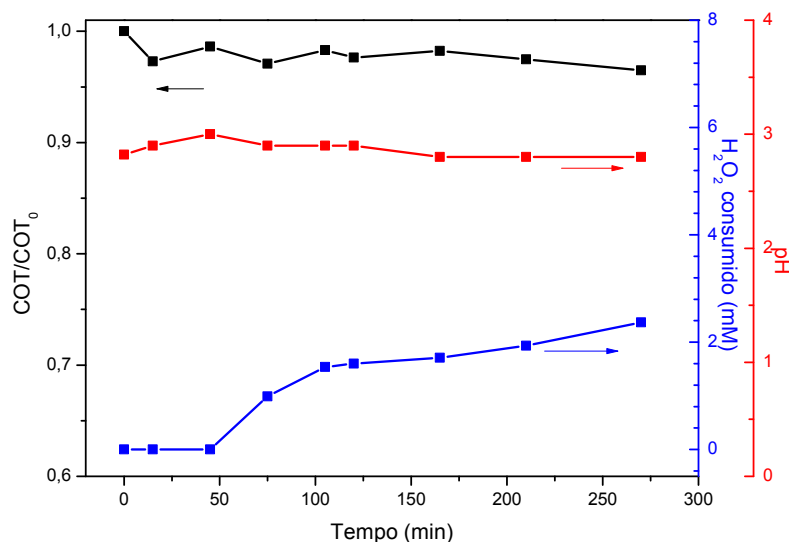


Figura 4.15 Evolução do COT, pH e H_2O_2 na aplicação do reagente de Fenton ao efluente de saída do CAIMA, $[\text{Fe}] = 1,3 \text{ mg/L}$.

Verifica-se que os valores de COT sofreram um ligeiro decréscimo ao longo do tempo, atingindo uma redução de 4% do COT inicial, após 270 minutos.

O H_2O_2 consumido ao longo do ensaio é muito reduzido, apenas 2,37 mM, aos 270 minutos. A evolução do pH durante a reacção foi também monitorizada. Verifica-se que este se mantém praticamente constante ao longo da reacção, decrescendo de 3,0 para 2,8.

Em resumo, é possível afirmar que a quantidade de ferro presente no efluente inicial é incapaz de catalisar a reacção de Fenton, numa extensão desejável, para degradar a carga poluente presente no efluente.

De seguida, realizou-se novo teste de Fenton, desta vez com concentração de 20 mg/L de Fe. Na Figura 4.16 apresentam-se os resultados obtidos no ensaio de Fenton para esta concentração.

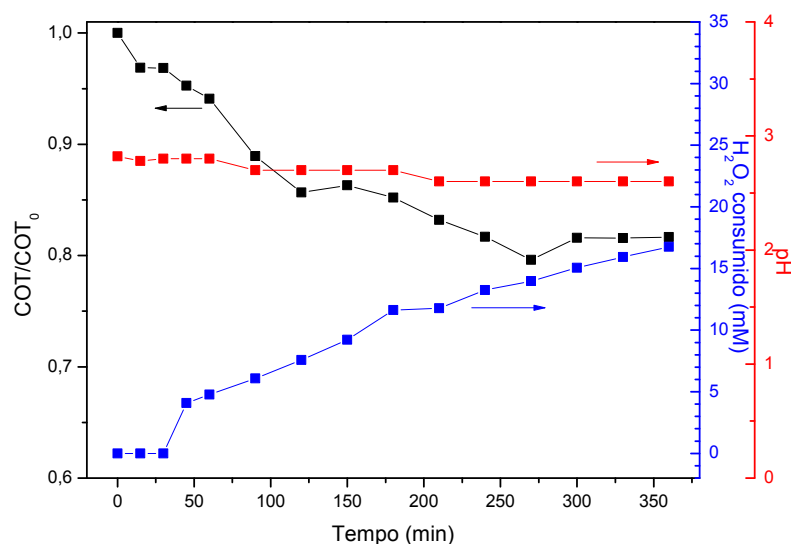


Figura 4.16 Evolução do COT, pH e H_2O_2 na aplicação do reagente de Fenton ao efluente de saída do CAIMA, $[\text{Fe}] = 20 \text{ mg/L}$.

Os valores de COT registaram uma diminuição em função do tempo, sendo que a redução máxima obtida, 20%, se verificou à semelhança do ensaio anterior, aos 270 minutos. Ao longo do ensaio o H_2O_2 consumido foi de 16,75 mM após 360 minutos. Em relação aos valores de pH variaram entre os valores 2,8 e 2,6.

Para a concentração em questão, já existe quantidade de ferro suficiente para ocorrer a reacção de degradação, no entanto, a eficácia é baixa. Na tentativa de se aumentar a capacidade de degradação da carga poluente, testou-se uma outra concentração de Fe, com valor inicial de 50 mg/L (Figura 4.17).

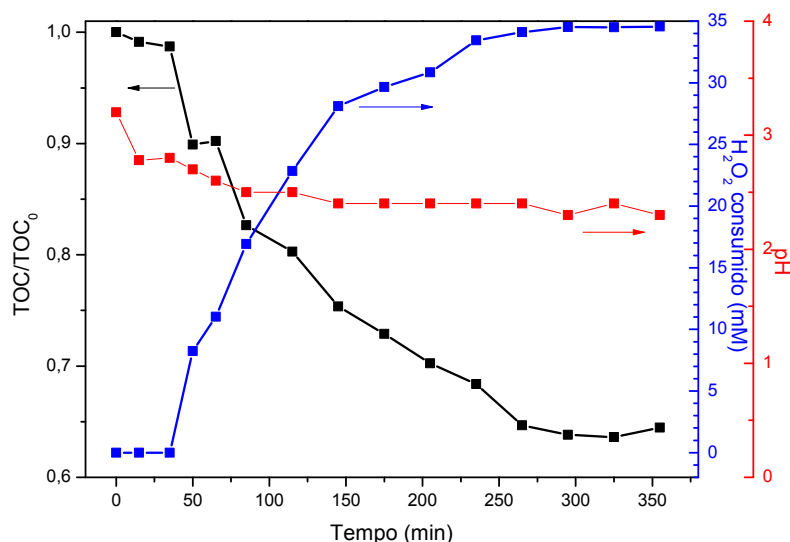


Figura 4.17 Evolução do COT, pH e H₂O₂ na aplicação do reagente de Fenton ao efluente de saída do CAIMA, [Fe]= 50 mg/L.

Para a concentração de 50 mg/L de Fe o valor de COT atingiu uma redução de 36%, comparativamente com a leitura do início do ensaio. O decréscimo é relativamente constante no tempo, sendo que o mínimo é atingido aos 295 minutos após o início do ensaio, mantendo-se até aos 355 minutos, quando este termina.

O consumo de H₂O₂ ascende aos 34 mM, aos 355 minutos. No caso do pH, deu-se um decréscimo de 2,8 para 2,3.

A quantidade de ferro adicionada à reacção permite que actue como catalisador, porém, a percentagem de diminuição da carga poluente, monitorizada pelo parâmetro COT, não ultrapassou os 36%, tendo sido este o melhor resultado alcançado pelo processo de Fenton.

Para testes Fenton, realizados a três concentrações iniciais diferentes de Fe, a eficácia mediu-se em 4, 8 e 36% para as concentrações de 1,3, 20 e 50 mg/L de Fe, respectivamente. É comum encontrar este processo combinado com outros métodos, como o trabalho desenvolvido por Pérez, *et al.* (2001), com a utilização de Fenton e foto-Fenton, com remoção de CQO de 88% e, Eskelinen *et al.*, (2010), com as técnicas de Fenton e ultrasons, em que apenas conseguiu uma percentagem de remoção de CQO de 12%, ambos os trabalhos aplicados também a efluentes de papel e celulose.

O aumento da eficiência é registado, para um acréscimo da quantidade de Fe disponível, proporcionalmente ao H₂O₂ consumido. Segundo Freitas (2008), quanto maior a concentração de Fe²⁺ maior é o estímulo para a decomposição de H₂O₂, logo maior é a formação de radicais •OH. No Fenton, a produção de radicais hidroxilo tem

consequência directa na remoção de matéria orgânica e isto depende muito da relação $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$.

Não obstante, a concentração excessiva de H_2O_2 é contraproducente, pois contribui para a produção de radicais com baixo potencial de oxidação, o que inibe a degradação de compostos recalcitrantes. O pH é um dos factores que pode também influenciar o sucesso do método. Para valores superiores a 3 os compostos-alvo precipitam e abrandam a velocidade de reacção (Eskelinen *et al.*, 2010). A razão entre prótons e radicais hidroxilo é desfavorecida. Quando o pH é superior a 4 a proporção de óxidos hidratados é favorecida, para além de diminuir a disponibilidade de espécies ferrosas (Freitas, 2008).

Os resultados obtidos permitem verificar que o processo Fenton não possibilita uma eficaz remoção da carga poluente presente no efluente de saída da indústria de celulose do CAIMA. Assim, o passo seguinte deste trabalho foi combinar o processo Fenton com radiação solar, procurando aumentar a eficiência de oxidação do efluente de saída.

4.3.3 Foto-Fenton

O ensaio com o sistema foto-Fenton foi realizado com uma concentração de 20 mg/L de Fe. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.18.

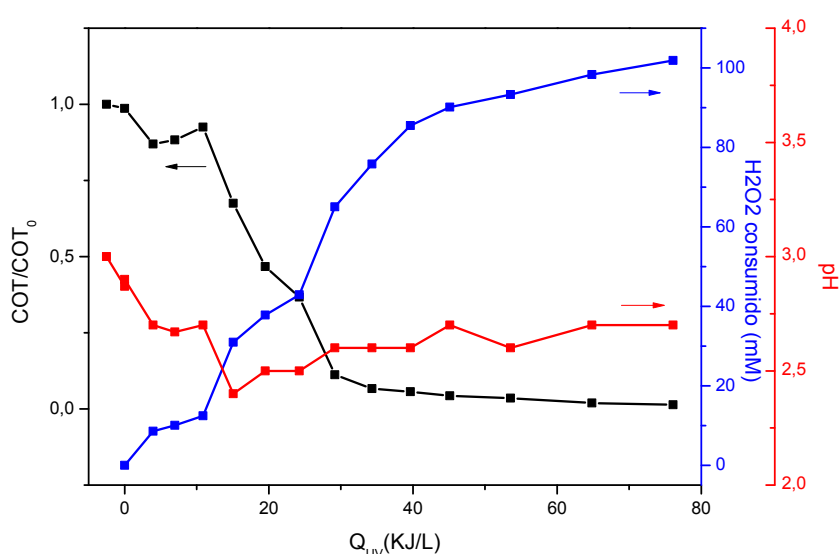


Figura 4.18 Evolução do COT, pH e H_2O_2 na aplicação do ensaio de foto-Fenton ao efluente de saída do CAIMA, $[\text{Fe}] = 20 \text{ mg/L}$.

Os valores de COT diminuíram em função da radiação recebida, desde o início da reacção, havendo só uma ligeira subida aos 10,86 kJ/L. A redução máxima de COT atingida no ensaio foi de 99%. Relativamente ao consumo de H₂O₂, houve um crescimento gradual ao longo de todo o ensaio, tendo chegado à concentração máxima, no final da reacção, de 101,89 mM. O pH diminuiu de 2,9 para 2,4.

Pela análise dos resultados pode concluir-se que, para as condições do estudo, o tratamento do efluente de saída pelo processo de foto-Fenton é, de longe, mais eficaz que o reagente de Fenton, uma vez que a percentagem de carbono orgânico total diminuiu 99%. Estudos semelhantes foram desenvolvidos por Eskelinen *et al.*, (2010), com remoção de CQO de 82%, tal como, Xu *et al.*, (2007), com remoção de CQO de 52% e Jamit *et al.*, (2011) com remoção de CQO de 79.6%. O aproveitamento da energia solar é uma opção muito atractiva, pois reduz drasticamente os custos com energia, comparativamente à utilização de lâmpadas (Nogueira *et al.*, 2007).

Para o presente estudo, comparando os resultados obtidos em todos os testes efectuados, os tratamentos do tipo biológico e foto-Fenton foram os que obtiveram melhores efeitos no efluente de entrada e no efluente de saída, respectivamente, sob as condições utilizadas (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 Resumo dos tratamentos efectuados

				CQO (%)*	PT (%)*	Efluente de ENTRADA
Tratamento Biológico (<i>Cryptococcus podzolicus</i>)				67,9	27,4	
Tratamento Químico	Coagulação-floculação	Seleção do coagulante/floculante	CQO (%)*		Turbidez (NTU)	Efluente de SAÍDA
			Hidróxido de cálcio	19,4	414	
			Sulfato ferroso	17,3	10	
			Sulfato de alumínio	15,6	111	
		Cloreto férrico	12,4	326		
	Optimização da concentração de sulfato ferroso	CQO (%)*		Turbidez (NTU)		
		5 mL	0	4		
		15 mL	2,2	13		
		20 mL	13,5	36		
	30 mL	16,2	58			
Fenton			[Fe] (mg /L)	Eficácia do método (% COT)		
			1,3	4		
			20	20		
			50	36		
Foto-Fenton			20	99		

*- Referente a percentagens de remoção.

Ao efluente de entrada, aplicou-se um tratamento biológico, através da utilização da levedura *Cryptococcus podzolicus*. Pela monitorização da carga poluente através dos parâmetros CQO e PT, obtiveram-se percentagens de remoção de 67,9 e 27,4%, respectivamente.

No que respeita ao efluente de saída, iniciou-se o tratamento químico com o processo de coagulação/floculação. Após o teste de quatro coagulantes/floculantes, por avaliação da percentagem de remoção da CQO e pelos valores de turbidez, seleccionou-se o composto sulfato ferroso. Posteriormente, após testes de concentração, concluiu-se que a maior dosagem utilizada facilita a remoção da CQO, no entanto, para a menor concentração testada, os valores de turbidez são mais favoráveis. Devido à ineficácia evidente deste processo químico, passou a avaliar-se o reagente de Fenton. Das três concentrações testadas, a melhor foi a de 50 mg/L de Fe, sem no entanto ter excedido uma remoção de 58%. Posto isto, com o intuito de aumentar a eficiência de oxidação do efluente de saída, utilizou-se o método foto-Fenton, cuja taxa de sucesso na remoção da CQO foi de 99%.



Conclusões

Sugestões de trabalho futuro

Os contributos fundamentais do trabalho realizado no âmbito desta dissertação consistiram em testar a aplicação de técnicas biológicas e químicas, na remoção de compostos recalcitrantes, oriundos da indústria de pasta de papel, com o intuito de reduzir, simultaneamente, teores de carência química de oxigénio e polifenóis totais. Apesar de haver inúmeros trabalhos na área, quer seja na parte de tratamento de efluentes quer seja na utilização de microrganismos para esse efeito, verificam-se poucos estudos referentes à utilização de leveduras para tratamento deste tipo de efluente.

A caracterização físico-química do efluente permitiu concluir que este manifestava carácter ligeiramente alcalino (pH 7-8), continha carga orgânica correspondente a uma CQO de 1802 mg O₂/L (efluente de entrada) e 1182 mg O₂/L (efluente de saída) e apresentava coloração acastanhada.

Segundo alguns autores, um rácio CBO₅/CQO inferior a 0,5 significa que o efluente em questão é mais eficazmente tratado com POA e/ou técnicas físico-químicas do que com processos biológicos. Neste caso, sendo 0,51, para o efluente de entrada, adequou-se o tratamento biológico. No efluente de saída, com CBO₅/CQO de 0,14, foi aplicado tratamento químico.

Os ensaios de crescimento das diferentes leveduras a temperaturas distintas em meio de crescimento YM e, posteriormente, o mesmo teste mas já no efluente (de entrada), permitiu avaliar quais os isolados mais aptos para este ensaio, à temperatura de 35 °C a pH de 5,5. Estas avaliações preliminares revelaram três microrganismos com desempenho: *Cryptococcus podzolicus* (AGG 691), *Cryptococcus laurentii* (AGG 726) e *Candida oleophila*. A adição de uma fonte de nutrientes associada à correcção do pH, em função do tempo, permitiu a escolha da levedura AGG 691, para restringir a metodologia a uma nova avaliação de parâmetros.

Após as condições de análise estarem optimizadas, procedeu-se ao ensaio de crescimento com AGG 691, ao longo de 32 horas. Ao fim deste período, quer para a CQO, quer para os PT, foi atingido o pico de remoção, sendo de 67,9 e 27,4, respectivamente. Usando como termo de comparação, a percentagem típica de remoção da CQO obtida pela CAIMA, que é de 51% no reactor de lammas activadas, revela-se a diferença de 16,9 %, alcançada neste estudo.

No que respeita à intervenção química no efluente (de saída), iniciou-se o estudo por ensaios de coagulação/floculação, seguidos de POA, através dos métodos de Fenton e foto-Fenton. Todos foram capazes de remover matéria orgânica, mas pode afirmar-se que, foi o foto-Fenton, que ofereceu melhores resultados. Em contrapartida o método que se revelou menos eficaz foi o da coagulação/floculação.

Para os ensaios de coagulação/floculação, a percentagem de remoção, para a CQO, não ultrapassou a barreira dos 19%. No teste com reagente de Fenton, a concentração de 50 mg/L de Fe foi mais eficaz, com uma percentagem de remoção de 36%.

Para os métodos de Fenton e foto-Fenton são necessários valores de pH próximos de três, para garantir resultados satisfatórios. Isto pressupõe a adição de agentes ácidos, que implicam custos, uma vez que os efluentes da indústria de pasta de papel são, caracteristicamente, alcalinos. Assim, a rentabilização deste tipo de tratamentos pode ser alcançada em fases de produção em que o efluente é ácido, tais como nos estágios de branqueamento.

A partir dos resultados obtidos, as sugestões para trabalho futuro, são:

- realizar ensaio à escala piloto, nomeadamente com um reactor em contínuo;
- avaliar a toxicidade no efluente de saída;
- fazer a combinação dos dois processos, biológico e químico.



Referências Bibliográficas

- Abreu, A., “*Identificação de bactérias filamentosas em processos de lamas activadas através da técnica de hibridização in-situ de Fluorescência (FISH)*”, Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, 2004.
- Agapito, M., “*Tratamento de efluente de produção de pasta kraft por *Trametes versicolor**”, Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2007.
- Ahlawat, S., Mandhan, R.P, Dhiman, S., Kumar, R. e Sharma, J., “*Potential application of alkaline pectinase from *Bacillus subtilis* SS in pulp and paper industry*”, Application Biochemistry Biotechnology, 149:287–293, 2008.
- Almeida, E., Assalin, M., Rosa, M., Duran, N. “*Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozónio*”, Quimica Nova, 27: 818-824, 2004.
- Al-Mutairi, N.Z., Hamoda, M.F. e Al-Ghusain, I., “*Sand filtration of wastewater for tertiary treatment and water reuse*”, Desalination, 164 (3): 203–211, 2004.
- Ali, M. e Sreekrishnan, T.R., “*Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review*”, Advances in Environmental Research, 5:175-196, 2001.
- Amuda, O. e Ibrahim, A., “*Industrial wastewater treatment using natural material as adsorbent*”, African Journal of Biotechnology, 5: 1483-1487, 2006.
- Antunes, M., Dillon, D., Crespo, J.S. e Giovanela, M., “*Avaliação dos parâmetros físico-químicos e do teor de metais em amostras de sedimento de uma microbacia Gaúcha*”, Geochimica Brasiliensis, 22 (3): 178-188, 2008.
- Armenante, Piero, “*Coagulation and flocculation*”, New Jersey Institute of Technology, 2008.
- Asgher, M., Azim, N. e Bhatti, H., “*Decolorization of practical textile industry effluents by white rot fungus *Coriolus versicolor* IBL-04*”, Biochemical Engineering Journal, 47:61-65, 2009.
- Basu, S., Oleszkiewicz, J. e Sparling, R., “*Dehalogenation of 2-chlorophenol (2CP) in anaerobic batch culture*”, Water Research, 30 (2): 315-322, 1996.
- Beauchamp, C.J., Simão-Beaunoir, A., Beaulieu, C. e Chalifour, F., “*Confirmation of *E. coli* among other thermotolerant coliform bacteria in paper mill effluents,*

- wood chips screening rejects and paper sludges*”, Water Research, 40: 2452 – 2462, 2006.
- Chan, Y.J., Chong, M.F., Law, C.L. e Hassel, D.G., “*A review on anaerobic–aerobic treatment of industrial and municipal wastewater*”, Chemical Engineering Journal, 155: 1–18, 2009.
- Chaparro, A., “*Tratamento de efluentes de branqueamento de polpa celulósica em reactor anaeróbio seguido de processo oxidativo avançado*”, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2010.
- Chaudhari, P., Majumdar, B., Choudary, R., Yadav, D e Chand, S., “*Treatment of paper and pulp mill effluent by coagulation*”, Environmental Technology, 31: 357-363, 2010.
- Correia, M., H., “*Optimização da indústria de papel*”, Tese de Doutorado, FEUP, 2004.
- Costa, J., “*Supervision of transient anaerobic granular sludge process through quantitative Image analysis and multivariate Statistical techniques*”, Tese de Doutorado, Universidade do Minho, 2008.
- Dhir, A., Prakash, N. e Sub D., “*Studies on coupled biological and photochemical treatment of soda pulp bleaching effluents from agro residue based pulp and paper mill*”, Journal of Chemical and Technology Biotechnology, 2011.
- Eaton, A., Clesceri, L. e Greenberg, A., American Public Health Association (APHA), *Standard methods for the examination of water and wastewater*, Washington D.C., USA, 2001.
- Edwards, J.O. e Curci, R., “*Fenton type oxidation and chemistry of hydroxyl radical*”, Catalytic Oxidations with H₂O₂ as Oxidant: 97-151, 1992.
- El-Bestawy, E., El-Sokkary, I., Hussein, H. e Keela, A., “*Pollution control in pulp and paper industrial effluents using integrated chemical–biological treatment sequences*”, Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 35: 1517–1529, 2008.

- Eskelinen, K., Särkkä, H., Kurniawan, T. e Sillanpää, M., “*Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: A comparative study*”, *Desalination*, 255: 179-187, 2010.
- Fadil, K., Chahlaouia, A., Ouahbib, A., Zaida, A. e Borjac, R., “*Aerobic biodegradation and detoxification of wastewaters from the olive oil industry*”, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 51: 37 – 41, 2003.
- Freitas, A., “*Utilização de processos oxidativos avançados para a remediação de águas contaminadas por toxinas produzidas por cianobactérias*”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2008.
- Grainger, S., Yuzhu, G e Hall, E., “*Biosorption of colour-impairing substances in biologically treated pulp mill effluent using Aspergillus niger fungal biomass*”, *Water, Air and Soil Pollution*, 2010.
- Gonder, Z., Arayici, S. e Barlas; H., “*Advanced treatment of pulp and paper mill wastewater by nanofiltration process: Effects of operating conditions on membrane fouling*”, *Separation and Purification Technology*, 76: 192-302; 2011.
- Huston, P.L. e Pignatello, J.J., “*Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction*”, *Water Research*, 33: 1238-1246, 1999.
- Jamil, T., Ghaly, M., El-Seesy, I., Souaya, E. e Nasr, R., “*A comparative study among different photochemical oxidation process to enhance the biodegradability of paper mill wastewater*”, *Journal of Hazardous Materials*, 185: 353-358, 2010.
- Kang, Y.W. e Hwang, K.Y., “*Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process*”, *Water Research*, 34: 2786–2790, 2000.
- Kirkwood, A.E., Nalewajko, C., Fulthorpe, R.R., “*The occurrence of cyanobacteria in pulp and paper waste treatment*”, *Canadian Journal of Microbiology*, 47: 761e766, 2001.
- Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N. e Yoon, J. “*Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton’s reagent*”, *Water Research*, 33: 2110–2118, 1999.

- Lange, L., Alves, J., Amaral, M. e Junior, W. “*Tratamento de lixiviados de aterro sanitário por processos oxidativos avançados empregando reagente de Fenton*”, Engenharia Sanitária Ambiental, 11 (2): 175-183, 2006.
- Libra, J., Borchert, M. e Banit, S. “*Competition Strategies for the Decolorization of a textile-reactive dye with the white-rot fungi Trametes versicolor under nonsterile conditions*”, Biotechnology and Bioengineering, 82: 736–744, 2003.
- Lin, S.H., Lin, C.M. e Leu, H.G., “*Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation*”, Water Research, 33: 1735–1741, 1999.
- Litter, M., “*Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment*”, Handbook of Environmental Chemistry, 2: 325-366, 2005.
- Liu, T., He, Z., Hu, H. e Yonghao, N., “*Treatment of APMP pulping effluent based on aerobic fermentation with Aspergillus niger and post-coagulation/flocculation*”, Bioresource Technology, 102: 4712-4717, 2011.
- Lucas, M., “*Application of advanced oxidation processes to wastewater treatment*”, Tese de Doutorado, UTAD, 2009.
- Lucas, M. e Peres, J.A., “*Decolorization of the azo dyes reactive black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation*”, Dyes and Pigments, 71: 236-244, 2006.
- Malato, S., Blanco, J., Vidal, A. e Richter, Applied Catalysis B, 37(1), 1-15, 2002.
- Manttari, M., Viitikko, K. e Nystroma, M., “*Nanofiltration of biologically treated effluents from the pulp and paper industry*”, Journal of Membrane Science, 272: 152–160, 2006.
- Martins, D., “*Avaliação ecotoxicológica de efluentes de celulose branqueada de eucalipto ao longo do tratamento biológico*”, Dissertação de Mestrado, Universidade de Minas Gerais, 2008.
- Martins, R., Rossi, A., Castro-Silva, S. e Quinta-Ferreira, R., “*Fenton’s Process for Post-Biologically Treated Cheese Production Wastewaters Final Remediation. Toxicity Assessment*”, International Journal of Chemical Reactor Engineering, 8, 2010.

- Méndez, A., Barriga, S., Fidalgo, J.M. e Gascó, G., “*Adsorbent materials from paper industry and their use in Cu(II) removal from water*”, *Journal of Hazardous Materials*, 165: 736-743, 2009.
- Mishra, M. e Thakur, I., “*Isolation and characterization of alkalotolerant bacteria and optimization of process parameters for decolorization and detoxification of pulp and paper mill effluent by Taguchi approach*”, *Biodegradation*, 21: 967–978, 2010.
- Mohajerani, M., Mehrvar, M. e Ein-Mozaffari, F., “*An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment*”, *International Journal of Engineering*, 3 (2), 2009.
- Momenti, T., “*Processo anaeróbio conjugado de Processos de Oxidação Avançada (POA) no tratamento dos efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica*”, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2006.
- Munõz, V., “*Coupled advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment*”, Tese de Doutorado, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003.
- Neves, L., “*Anaerobic co-digestion of organic wastes*”, Tese de Doutorado, Universidade do Minho, 2009.
- Nie, A., “*Characterization of recovered black liquor and isolated lignin from oil palm empty fruit bunch soda pulping for semichemical and chemical pulps*”, Dissertação de Mestrado, 2008.
- Nogueira, R. F. P., Trovó, A.G., Silva, M.R.A. e Villa, R., “*Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton*”, *Química Nova*, 30-2: 400-408, 2007.
- Oliveros, E., Legrini, O., Hohl, M., Muller, M. e Braun, A.M., “*Industrial wastewater treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction*” *Chemical Engineering and Processing*, 36: 397-405, 1997.
- Oller, L., Malato, S. e Sánchez-Pérez, J.A., “*Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination- a review*”, *Science of a Total Environment*, 409: 4141-4166, 2011.

- Ordóñez, R., Hermosilla, D., Pio, I. e Blanco, A., “*Replacement of fresh water use by final effluent recovery in a highly optimized 100% recovered paper mill*”, *Water Science and Technology*, 62: 1694-1703, 2010.
- Pereira, A., Zêzere J. e Morgado, P., “*Os recursos naturais em Portugal: Inventariação e proposta de um modelo geográfico de avaliação*”, Centro de Estudos Geográficos, Universidade de Lisboa, 2005.
- Peres, J.A., “*Trabalhos práticos em Química Ambiental*”, Série Didáctica nº 398, Ciências Aplicadas, UTAD, 2009;
- Pérez, M., Torrades, F., Peral, J., Lizama, C., Bravo, C. e Casas, S., “*Multivariate approach to photocatalytic degradation of a cellulose bleaching effluent*”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 33:89–96, 2001.
- Pérez, M., Torrades, F., García-Hortal, J., Domènech, X. e Peral, J., “*Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions*”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 36:63–74, 2002.
- Pires, O., “*Sistemas inteligentes para monitorização e controlo de processos integrados de tratamento biológico de efluentes*”, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, 2007.
- Prigione, V., Tigini, V., Pezzela, C., Anastasi, A., Sannia, G. e Varese, G., “*Decolourisation and detoxification of textile effluents by fungal biosorption*”, *Water Research*, 42: 2911-2920, 2008.
- Proclira- Clima e Ambienta, Recursos Hídricos e Clima, Módulo 16, 2007.
- Razali, M., Ahmad, Z., Ahmad, M. e Ariffin, A., “*Treatment of pulp and paper mill wastewater with various molecular weight of polyDADMAC induced flocculation*”, *Chemical Engineering Journal*, 166: 529-535, 2011.
- Ribeiro, P., Albuquerque, A., Quinta-Nova, L. e Cavaleiro, V., “*Recycling pulp mill sludge to improve soil fertility using GIS tools*”, *Resources, Conservation and Recycling*, 54: 1303–1311, 2010.

- Rodrigues, C., “*Tratamento de efluentes têxteis por processos combinados de oxidação química e biológica*”, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia de Universidade do Porto, 2007.
- Ruas, D., “*Aplicação do processo oxidativo avançado H₂O₂/UV como pós-tratamento de reactor anaeróbio em efluentes de indústrias de celulose kraft branqueada*”, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2008.
- Saritha, V., Maruthi, A. e Mukkanti, K., “*Potential fungi for bioremediation of industrial effluents*”, BioResources, 5 (1): 8-22, 2010.
- Selvam, K., Swaminathan, K., Song, M. e Chae, K., “*Biological treatment of a pulp and paper industry effluent by *Fomes lividus* and *Trametes versicolor**”, World Journal of Microbiology and Biotechnology, 18: 523-526, 2002.
- Silva, T., “*Tratamento de efluentes de indústria de celulose por combinação de processos biológicos e químicos*”, Dissertação de Licenciatura, UTAD, 2011.
- Silva, T., “*Processos oxidativos avançados para tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, 2007.
- Simstich, B. e Oeller, H., “*Membrane technology for the future treatment of paper mill effluents: chances and challenges of further system closure*”, Water Science and Technology, 62: 2190-2197, 2010.
- Soloman, P.A., Ahmed Basha, C., Velan, M., Balasubramanian, N. e Marimuthu, P., “*Augmentation of biodegradability of pulp and paper industry wastewater by electrochemical pre-treatment and optimization by RSM*”, Separation and Purification Technology, 69: 109–117, 2009.
- Souza, J., Silva, É., Silva, F. e Paiva, T., “*Fungal treatment of a delignification effluent from a nitrocellulose industry*”, Bioresource Technology, 96: 1936-1942, 2006.
- Stanko, J.P. e Angus, R.A., “*Paper manufacture and its impact on the aquatic environment*”, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 185: 67-92, 2006.

- Stephenson, R. e Duff, S., “*Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent- removal of carbon, colour and turbidity*”, *Water Research*, 30: 781-792, 1996.
- Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C. e Kaul, S.N., “*A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent*”, *Water Research*, 35: 2129-2136, 2001.
- Teixeira, C. e Jardim, W., “*Processos Oxidativos Avançados*”, Caderno Temático (Volume 3), Universidade Estadual de Campinas, 2004.
- Terrazas E., Vásquez, A., Briones, R. e Rodriguez, I., “*EC treatment for reuse of tissue paper wastewater: Aspects that affect energy consumption*”, *Journal of Hazardous Materials*, 181: 809-816, 2010.
- Tiku, D., Kumar, A., Chaturvedi, R., Makhijani, S., D., Manoharan, A. e Kumara, R., “*Holistic bioremediation of pulp mill effluents using autochthonous bacteria*”, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 64: 173e183, 2010.
- Toh, Y., Yen, J., Obbard, J. e Ting, Y. “*Decolourisation of azo dyes by white rot fungi (WRF) isolated in Singapore*”, *Enzyme and Microbial Technology*, 33: 569-575, 2003.
- Trindade, T. e Manuel, R., “*Protocolo Experimental-ensaios de tratabilidade em águas residuais (Tratamentos Físico-Químicos: coagulação/floculação)*”, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Departamento de Engenharia Química, 22 pp, 2006.
- Walling C., “*Intermediates in the reactions of Fenton type reagents*”, *Accounts of Chemical Research*, 31(4): 155-157, 1998.
- Wingate, K., Stuthridge, T. e Mansfield, D., “*Colour remediation of pulp mill effluent using purified fungal cellobiose dehydrogenase: reaction optimisation and mechanism of degradation*”, *Biotechnology and Bioengineering*, 90, 2005.
- Wood, Nicholas, “*Pretreatment of pulp mill wastewater treatment residues to improve their anaerobic digestion*”, Dissertação de Mestrado, Universidade de Toronto, 2008.

- Xu, M., Wang, Q. e Hao, Y., “*Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process*”, *Journal of Hazardous Materials*, 148: 103-109, 2007.
- Zheng, H., Zhu, G., Jiang, S., Tshukudu, T., Xiang, X., Zang, P. e He, Q., “*Investigations of coagulation-flocculation process by performance optimization, model prediction and fractal structure of flocs*”, *Desalination*, 269: 148-156, 2011.



Anexo I. Composição dos meios selectivos secundários.

Meio PDA- “Potato Dextrose Agar” (sólido)

Composto	Concentração (g/L)
Extracto de batata	4,0
Glucose	20,0
Agar	15,0

Meio LB- “Luria Bertani” (sólido)

Composto	Concentração (g/L)
Triptona	10,0
Extracto de levedura	5,0
NaCl	10,0
Agar	15,0

