

## II-325 - OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO DE EFLUENTE LÍQUIDO DE INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL PELO PROCESSO DE OXIDAÇÃO COM REAGENTE FENTON

**Ana Lucia Pereira de Araujo<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Católica de Pernambuco. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá. Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá. Pesquisadora Colaboradora na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas.

**Célia Regina Granhen Tavares<sup>(2)</sup>**

Engenharia Química pela Universidade de São Paulo. Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Pós-doutorado na Université de Montpellier II (Scienc. Et Tech Du Languedoc), U.M. II – França. Professora no departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

**Eneida Sala Cossich<sup>(2)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Estadual de Maringá. Mestre em Ciências de Alimentos pela Universidade Estadual de Londrina. Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas. Professora no departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Albert Einstein, 500 – bloco A, 1º andar, cidade universitária Zeferino Vaz, Barão Geraldo - Campinas - SP - CEP: 13083-852 - Brasil - Tel: (19) 35213895 - e-mail: [alparaujo@feq.unicamp.br](mailto:alparaujo@feq.unicamp.br)

**(2):** Av. Colombo, 5790 - Bloco E-46 Sala 09 - Maringá - PR - CEP: 87020-900 - Brasil - Tel: (44) 3011-4745

### RESUMO

A indústria de celulose e papel produz um grande volume de efluentes cujas características variam dependendo do processo de fabricação utilizado. Particularmente, a prática intensiva do processo de branqueamento, o qual emprega reagentes à base de cloro, produz uma variedade de compostos organoclorados, muitos dos quais conhecidos por suas características bio-acumulativas e/ou mutanogênicas. O tipo de tratamento de efluente mais utilizado na indústria de celulose é processo biológico, entretanto os requisitos para o reuso das águas servidas, muitas vezes, não são alcançados apenas com a aplicação do tratamento biológico, sendo necessária a combinação de diferentes tipos de tratamento. Dentre as tecnologias promissoras, os processos oxidativos avançados apresentam um excelente potencial de utilização, não só pela facilidade de operação como pela qualidade dos efluentes resultantes destes processos. Este trabalho teve como objetivo a utilização de um planejamento experimental fatorial completo para otimização do processo de tratamento de efluente de indústria de celulose e papel por meio da utilização do reagente Fenton. Os resultados indicam que a razão  $[DQO]:[H_2O_2]$  é o fator mais importante no processo, seguido pela razão  $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$  e que o tempo de reação não foi uma variável significativa do processo para a variável de saída analisada (DQO). A melhor condição para remoção de DQO, nas condições estudadas é: razão  $[DQO]:[H_2O_2]=1:7,5$ ; razão  $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]=4,0:1$ ; pH=5,0 e tempo=1,0 hora, com remoções de DQO na ordem de 95%.

**PALAVRAS-CHAVE:** Efluente industrial, reagente Fenton, planejamento experimental.

### INTRODUÇÃO

Vários setores da fábrica de celulose e papel geram efluentes, tais como licor da polpação, água de lavagem da polpa, efluente da planta de branqueamento e efluentes da máquina de papel. Normalmente, o fluxo individual de cada efluente setorial é misturado antes do tratamento, produzindo o efluente geral ou efluente combinado. A maioria das fábricas tem suas próprias estações de tratamento, sendo o efluente tratado lançado em corpos de água receptores.

O volume e as características dos efluentes gerados em uma indústria de celulose e papel dependem do tipo de processo (seqüência de branqueamento, agentes químicos utilizados no branqueamento), tipo de madeira, grau de deslignificação, quantidade de água usada no processo, grau de recirculação interna do efluente, perdas durante a lavagem da matéria prima (Pokhrel & Viraraghavan 2004).

A planta de branqueamento é considerada a maior fonte de poluição de água da indústria de celulose, contribuindo com 85% da cor total e 50% da DQO. A presença de cloretos e materiais orgânicos, aliada ao baixo teor de sólidos, torna inviável o envio deste efluente ao ciclo de recuperação (D'Almeida, 1988).

O desenvolvimento de seqüências de branqueamento para celulose isentas de gás cloro (ECF, “elementally chlorine free”) e de reagentes à base de cloro (TCF, “totally chlorine free”), tem sido uma das principais tecnologias adotadas em larga escala para melhorar a qualidade dos efluentes (Mounteer et al., 2001).

A oxidação por reagente Fenton consiste em um processo de tratamento catalítico, o qual utiliza íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) para reagir com o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), subsequentemente produzindo radicais hidroxila ( $\text{OH}\bullet$ ), poderosos agentes oxidantes capazes de degradar certos contaminantes tóxicos.

O reagente Fenton tem sido empregado para o tratamento de efluentes têxtil (Xu et al., 2004), contaminantes em soluções aquosas (Oturán et al., 2001), efluente farmacêuticos (Martínez et al., 2003), degradação de reveladores fotográficos (Stalikas et al., 2001), degradação de herbicidas (Bensalah et al., 2011) e o tratamento de efluentes da fabricação de polpa e papel (Jamil et al., 2011).

Este trabalho teve como objetivo a utilização de um planejamento experimental fatorial completo para otimização do processo de tratamento de efluente de indústria de celulose e papel por meio da utilização do reagente Fenton.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Efluente

O efluente utilizado neste trabalho foi coletado numa indústria de celulose e papel localizada no estado de São Paulo e armazenado sob refrigeração a 4 °C. Este efluente é a soma de todas as correntes de efluente da fábrica, coletado na indústria após o sistema de tratamento primário e antes da entrada do tratamento biológico.

### Oxidação com reagente Fenton

Os experimentos de oxidação do efluente pelo reagente Fenton foram realizados em aparelho “jar-test”, em béquer de vidro de 250 mL com volume útil de 150 mL, à temperatura ambiente ( $25\pm 2^\circ\text{C}$ ), sob agitação constante (100 rpm). Primeiramente, o pH do efluente foi ajustado para o valor desejado, conforme as condições determinadas pela combinação dos níveis das variáveis consideradas no planejamento, apresentadas na tabela 1, utilizando-se solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; após o ajuste de pH, as amostras foram centrifugadas a 2500 rpm por 5 minutos e a DQO do sobrenadante ( $\text{DQO}_0$ ) foi determinada. As quantidades de reagentes foram calculadas a partir do valor da DQO inicial (tabela 1).

**Tabela 1 – Fatores e Níveis para o Planejamento Experimental.**

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

Um volume de solução de sulfato ferroso (de acordo com a relação [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ]:[ $\text{Fe}^{2+}$ ], tabela 1) foi adicionado ao béquer contendo o efluente a ser oxidado para se obter a concentração desejada de íons ferro. A oxidação pelo reagente Fenton era então iniciada com a adição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O pH do meio reacional era ajustado utilizando soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou NaOH ao longo de todo experimento. Após o tempo de reação, o pH era elevado para 8,0 para ocorrer a coagulação/floculação. Aguardou-se a decantação do precipitado por aproximadamente 15 horas e o sobrenadante foi analisado em relação à DQO.

### Otimização do processo de oxidação pelo reagente Fenton

O processo de oxidação pelo reagente Fenton foi otimizado por meio da metodologia de superfície de respostas, descrita por Werkema e Aguiar (1996). Experimentos para observar a influência dos fatores razão [DQO]:[ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] m/m, razão [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ]:[ $\text{Fe}^{2+}$ ] m/m, pH e tempo no processo de oxidação com reagente Fenton foram realizados aleatoriamente, com três réplicas para cada experimento, conforme um planejamento

experimental fatorial completo  $2^4$ , acrescido de 4 experimentos nos níveis centrais das variáveis de entrada. O planejamento completo está apresentado na tabela 2. A percentagem de remoção de DQO foi a variável resposta observada.

**Tabela 2 – Matriz dos Experimentos.**

Expto N <sub>0</sub> .	Variável natural			
	[DQO]:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[Fe <sup>2+</sup> ]	pH	Tempo (h)
1	1:2	2:1	2	1
2	1:9	2:1	2	1
3	1:2	8:1	2	1
4	1:9	8:1	2	1
5	1:2	2:1	5	1
6	1:9	2:1	5	1
7	1:2	8:1	5	1
8	1:9	8:1	5	1
9	1:2	2:1	2	4
10	1:9	2:1	2	4
11	1:2	8:1	2	4
12	1:9	8:1	2	4
13	1:2	2:1	5	4
14	1:9	2:1	5	4
15	1:2	8:1	5	4
16	1:9	8:1	5	4
17	1:5,5	5:1	3,5	2,5
18	1:5,5	5:1	3,5	2,5
19	1:5,5	5:1	3,5	2,5
20	1:5,5	5:1	3,5	2,5

A partir da análise dos resultados obtidos foi possível a identificação dos fatores influentes e não influentes sobre as variáveis respostas e ajustar um modelo que representasse a relação entre os fatores significativos e as variáveis respostas. Tal modelo permitiu a determinação da condição ótima de operação do processo em análise. De posse dos resultados observados realizou-se uma análise de variância com base no modelo fatorial, análise dos resíduos para verificar as suposições de normalidade, homogeneidade de variâncias necessárias e independência dos erros experimentais para a validação do modelo obtido. A análise de variância permite verificar se os efeitos principais dos fatores e os efeitos das interações são de fato significativos. Assim, para os fatores considerados significativos na análise de variância, testes de comparação múltipla foram realizados para relacionar as médias e determinar qual o nível mais significativo dos fatores. Para validar os resultados obtidos por meio da análise de variância e a análise dos resíduos, utilizou-se o modelo de regressão apresentado na equação 1.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad \text{equação}$$

(1)

em que:  $x_i$  e  $x_j$  são variáveis que representam os fatores;  $\beta_i$  e  $\beta_{ij}$  são os coeficientes de regressão;  $\varepsilon$  é o erro aleatório.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Otimização do processo de oxidação pelo reagente Fenton

Os resultados obtidos na realização do planejamento experimental estão apresentados na tabela 3. Estes resultados são uma média dos experimentos realizados em cada condição de operação em três réplicas.

**Tabela 3 - Oxidação do Efluente da Indústria de Celulose e Papel pelo Reagente Fenton.**

Expto No.	Final da etapa de oxidação	Final da etapa de precipitação
	% remoção de DQO	% remoção de DQO
1	92	93
2	85	86
3	90	91
4	94	95
5	80	90
6	92	93
7	80	83
8	91	92
9	87	89
10	94	94
11	87	87
12	87	90
13	89	90
14	95	95
15	87	88
16	90	92
17	90	90
18	91	90
19	90	90
20	91	91

#### **Análise da variância**

A influência dos fatores na variável resposta remoção de DQO foi avaliada por meio da análise de variância apresentada na tabela 4. Pode se observar que a razão  $[DQO]:[H_2O_2]$ , a razão  $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$  e o pH, e os efeitos de interação entre eles ( $[DQO]:[H_2O_2]*pH$ ,  $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]*pH$ ,  $pH*tempo$ ), afetaram de maneira significativa a remoção de DQO, com um nível de significância de 5% ( $P\text{-valor} < \alpha = 0,05$ ), e que o fator principal tempo não foi significativo para o processo estudado.

Os efeitos estimados dos fatores principais e de suas interações na porcentagem de remoção de DQO estão apresentados na tabela 5. Os valores dos efeitos mostram que a razão  $[DQO]:[H_2O_2]$  é o fator mais importante no processo, seguido pela razão  $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ . As porcentagens médias de remoção de DQO para os níveis dos fatores estão apresentadas na tabela 6.

**Tabela 4 - Análise de Variância para a variável resposta remoção de DQO.**

Fatores	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F	P-valor
$DQO]:[H_2O_2]$	1	247,5208	247,5208	51,12	<0,0001
$[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$	1	96,9008	96,9008	20,01	<0,0001
pH	1	3,4133	3,4133	0,70	0,0001
Tempo	1	8,8408	8,8408	1,83	0,1827
$[DQO]:[H_2O_2]*pH$	1	45,2408	45,2408	9,34	0,0036
$[H_2O_2]:[Fe^{2+}]*pH$	1	22,6875	22,6875	4,69	0,0352
$pH*tempo$	1	24,9408	24,9408	5,15	0,0276
Resíduo	50	242,0881	4,8417		
Total corrigido pela média	59	766,0365			

$$R^2 = 0,7839$$

$$\% \text{ Média de Remoção de DQO} = 78,4\%$$

Tabela 5 - Estimativa dos efeitos principais dos fatores e dos efeitos de Interações na remoção de DQO.

Fatores	Efeito estimado $\pm$ erro padrão
[DQO]:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	2,2708 $\pm$ 0,3176
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[Fe <sup>2+</sup> ]	-1,4208 $\pm$ 1,3176
pH	0,2666 $\pm$ 1,3176
Tempo	-0,4291 $\pm$ 1,3176
[DQO]:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]*pH	0,9708 $\pm$ 1,3176
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[Fe <sup>2+</sup> ]*pH	-0,6875 $\pm$ 1,3176
pH*tempo	0,7208 $\pm$ 1,3176

Tabela 6 – Média das percentagens de remoção de DQO para os níveis dos fatores ( $\alpha = 0,05$ ).

Níveis	Fatores		
	[DQO]:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[Fe <sup>2+</sup> ]	pH
-1	89,3	93,0	91,2
1	93,8	90,0	93,1

No planejamento de experimentos fatorial é útil considerar a relação da variável resposta em termos de um modelo matemático, tal como uma função resposta. Assim, considerando os efeitos dos fatores principais e de interações, ajustou-se aos dados experimentais um modelo linear (equação 1) obtendo-se assim uma equação polinomial de primeira ordem para que a resposta, em níveis intermediários dos fatores, possa ser predita (equação 2).

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

Este modelo representa cerca de 79% ( $R^2=0,7839$ ) da variabilidade na porcentagem de remoção de DQO. Os valores medidos e os valores preditos obtidos a partir da equação 2 estão representados na figura 1, pode se observar que os pontos estão localizados, de forma aproximada, ao longo da reta indicando que os componentes de erro do modelo seguem uma distribuição normal e que o modelo proposto é adequado para prever a remoção de DQO.

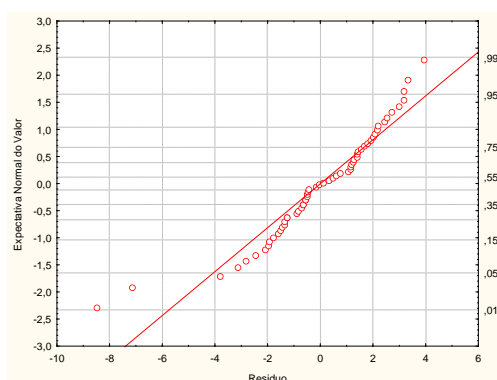


Figura 1 – Gráfico da probabilidade normal para os resíduos

### Combinação dos Níveis dos Fatores para a variável estudada

A tabela 7 apresenta as condições nas quais se alcançou a melhor resposta individualmente. Pode se observar que em relação aos fatores [DQO]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] pH a melhor condição é a do nível mais alto. Para o fator [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:[Fe<sup>2+</sup>] a melhor condição é a do nível mais baixo. E para o tempo, que não se mostrou significativo para a resposta estudada, pode-se escolher seu valor de acordo com a conveniência, sendo escolhido o nível mais baixo, pois um menor tempo de tratamento pode ser economicamente mais viável.

**Tabela 7 - Condições para cada Variável Resposta.**

Variável Resposta	Fatores			
	[DQO]:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[Fe <sup>2+</sup> ]	pH	Tempo
DQO	1	-1	1	-1

A partir das direções apontadas na tabela 7, conduziu-se uma série de experimentos tendo como base o método de busca do ponto de máximo proposto por Werkema e Aguiar (1996). Partindo do ponto central do modelo, foram atribuídos incrementos sequenciais  $\Delta x$ [DQO]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>],  $\Delta x$ [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:[Fe<sup>2+</sup>],  $\Delta x$ pH e  $\Delta x$ tempo aos fatores [DQO]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:[Fe<sup>2+</sup>], pH e tempo, respectivamente, indicados na tabela 8, até que fosse encontrada uma região na qual não se observasse nenhum aumento da variável resposta. Inicialmente, os ensaios foram realizados até o ponto com o sexto incremento, sendo que o valor do pH foi limitado ao valor máximo admitido inicialmente e mantendo o tempo igual a uma hora, até que fosse encontrada uma região na qual não se observasse nenhum aumento das variáveis resposta.

Os passos foram dados ao longo da direção de máxima inclinação, de modo que fosse possível uma aproximação eficiente do ponto ótimo. Esses passos foram obtidos por meio da promoção, nos fatores do processo, de acréscimos proporcionais aos coeficientes de regressão. Os resultados obtidos nestes ensaios estão apresentados na tabela 9.

**Tabela 8 – Matriz dos Experimentos Realizados na Busca do Ponto de Máximo (Tempo = 1,0 h).**

Passos	[DQO]:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[Fe <sup>2+</sup> ]	pH
Origem	1:5,5	5:1	3,5
$\Delta$	+0,5	-0,25	+0,5
Origem + $\Delta$	1:6,0	4,75:1	4,0
Origem + 2 $\Delta$	1:6,5	4,5:1	4,5
Origem + 3 $\Delta$	1:7,0	4,25:1	5,0
Origem + 4 $\Delta$	1:7,5	4,0:1	5,0
Origem + 5 $\Delta$	1:8,0	3,75:1	5,0
Origem + 6 $\Delta$	1:8,5	3,5:1	5,0

**Tabela 9 - Resultados Obtidos na Direção de Máxima Inclinação Ascendente.**

Passos	[DQO]:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[Fe <sup>2+</sup> ]	pH	Tempo (h)	% Rem. DQO
Origem	1:5,5	5:1	3,5	1,0	-
$\Delta$	+0,5	-0,25	+0,5	1,0	-
Origem + $\Delta$	1:6,0	4,75:1	4,0	1,0	90
Origem + 2 $\Delta$	1:6,5	4,5:1	4,5	1,0	89
Origem + 3 $\Delta$	1:7,0	4,25:1	5,0	1,0	93
Origem + 4 $\Delta$	<b>1:7,5</b>	<b>4,0:1</b>	<b>5,0</b>	<b>1,0</b>	<b>95</b>
Origem + 5 $\Delta$	1:8,0	3,75:1	5,0	1,0	90
Origem + 6 $\Delta$	1:8,5	3,5:1	5,0	1,0	89

Analisando os resultados encontrados, em função da variável resposta, verifica-se que a melhor condição para remoção de DQO é: razão [DQO]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=1:7,5; razão [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:[Fe<sup>2+</sup>]=4,0:1; pH=5,0 e tempo=1,0 hora, com remoções de DQO na ordem de 95%.

A razão [DQO]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] na qual foram obtidas os melhores resultados para a eficiência média de remoção de DQO (1:7,5) foi maior do que a faixa recomendada por Torrades et al. (2003), que indicam uma razão de 1:6 no tratamento de efluente de branqueamento, e por Lin e Kiang (2003), que indicou uma razão de 1:5,5.

A razão [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:[Fe<sup>2+</sup>] na qual foram obtidos os melhores resultados para a eficiência média de remoção de DQO (4,0:1) ficou próxima da faixa recomendada por Gogate e Pandit (2004) e Castro e Faria (2001), que indicaram uma razão mássica de 5:1.

O processo Fenton tem sua eficiência altamente dependente do pH. As condições ótimas de pH durante a etapa de coagulação que conduzem à melhor remoção de DQO devem ser exploradas para cada tipo de efluente (Kang et al., 2002; Neyens e Baeyens, 2003). O pH encontrado como ótimo neste estudo (pH=5,0), foi superior àquele encontrado por Neyens e Baeyens (2003), que obtiveram melhores resultados em pH 3,5.



Neste estudo, foi observado que o pH não se manteve constante ao longo do tempo reacional. Após a adição de peróxido de hidrogênio foram efetuadas medidas do pH que mostraram que o pH variou entre 1,5 e 2,5 para os experimentos com o pH inicial 2, e entre 2,5 e 4,7 para os experimentos com pH inicial 5, sendo corrigido imediatamente para o pH inicial. Este fato também foi observado por Chamarro et al. (2001) e Millioli (2001). A diminuição do pH é atribuída à fragmentação do material orgânico em ácidos orgânicos (US PEROXIDE, 2005).

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

## CONCLUSÕES

Para as condições estudadas e de acordo com o teste de significância para os fatores principais pode-se concluir que o tempo não afeta de maneira significativa ( $P\text{-valor}<\alpha=0,05$ ) a remoção de DQO no processo de tratamento de efluente de indústria de celulose e papel e a adequação do modelo ajustado verificada por meio da análise de resíduos, em que se pode verificar que os componentes de erro do modelo seguem uma distribuição normal, e este modelo representa cerca de 79% da variabilidade na porcentagem de remoção de DQO no processo de tratamento de efluente de indústria de celulose e papel. A melhor condição para remoção de DQO, nas condições estudadas é: razão  $[DQO]:[H_2O_2]=1:7,5$ ; razão  $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]=4,0:1$ ;  $pH=5,0$  e tempo=1,0 hora, com remoções de DQO na ordem de 95%.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BENSALAH, N.; KHODARY, A.; ABDEL-WAHAB, A. Kinetic and mechanistic investigations of mesotriene degradation in aqueous medium by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 189, pp. 479-485. 2011.
2. CASTRO, J.P., FARIA, P. Oxidação Química com Reagente de Fenton. Projeto de Investigação, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal. 2001.
3. CHAMARRO, E., MARCO, A., ESPLUGAS, S. Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability. *Water Research*, v. 35, n. 4, pp. 1047-1051. 2001.
4. D'ALMEIDA, M.L.O. Celulose e Papel – Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica - IPT, 2ª edição, Volumes 1 e 2, São Paulo. Brasil. 1988.
5. GOGATE, P.R., PANDIT, A.B. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions. *Advances in Environmental Research*, v. 8, pp. 501-551. 2004.
6. JAMIL, T.S.; GHALY, M.Y.; EL-SEESY, I.E.; SOUAYA, E.R.; NASR, R.A. A Comparative study among different photochemical oxidation processes to enhance the biodegradability of paper mill wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, pp. 353-358. 2011.
7. KANG, S.F., LIAO, C.H., MON-CHUN CHEN, M.C. Pre-Oxidation and Coagulation of Textile Wastewater by the Fenton Process. *Chemosphere*, v. 46, pp. 923-928. 2002.
8. LIN, S.H., KIANG, C.D. Combined Physical, Chemical and Biological Treatments of Wastewater Containing Organics from a Semiconductor Plant. *Journal of Hazardous Materials*, v. B p7, pp. 159-171. 2003.
9. MARTÍNEZ, N.S.S., FERNÁNDEZ, J.F., SEGURA, X.F. Pre-Oxidation of an Extremely Polluted Industrial Wastewater by the Fenton's Reagent. *Journal of Hazardous Materials*, B101, pp. 315-322. 2003.
10. MILLIOLI, V.S. Tratamento de solo arenoso contaminado com petróleo por meio de oxidação química. Tese de M. Sc., Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2001.
11. MOUNTEER, A.H., SILVA, D.O. Impacto da Adaptação do Lodo Biológico na Eficiência do Tratamento de Efluentes de Branqueamento ECF e TCF. In: *Proceedings do 34º Congresso Anual de Celulose e Papel*, São Paulo, SP, Brasil. Outubro. 2001.
12. NEYENS, E., BAEYENS, J. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique, *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, n. 1-3, pp. 33-50. 2003.
13. OTURAN, M.A., OTURAN, N., LAHITTE, C. Production of Hydroxyl Radicals by Electrochemically Assisted Fenton's Reagent Application to the Mineralization of an Organic Micropollutant, Pentachlorophenol, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 507, pp. 96-102. 2001.
14. POKHREL, D., VIRARAGHAVAN, T. Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater – a Review, *Science of the Total Environment*, v. 333, pp. 37-58. 2004.

15. STALIKAS, C.D., LUNAR, L., RUBIO, S. Degradation of Medical X-Ray Film Developing Wastewater by Advanced Oxidation Process, *Water Research*, v. 35, n. 16, pp. 3845-3856. 2001.
16. TORRADES, F., PÉREZ, M., MANSILLA. Experimental Design of Fenton and Photo-Fenton Reactions for the Treatment of Cellulose Bleaching effluents. *Chemosphere*, v. 53, pp. 1211-1220. 2003.
17. US PEROXIDE. Peroxide Applications, Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.h2o2.com>. Arquivo capturado em: 4 de maio de 2005.
18. WERKEMA, M.C.C., AGUIAR, S. Otimização Estatística de Processos: Como Determinar a Condição de Operação de um Processo que Leva ao Alcance de uma Meta de Melhora. Vol. 9, Belo Horizonte, Fundação Christiano Ottoni, Universidade Federal de Minas Gerais. 1996.
19. XU, X.R., LI, H.B., WANG. Degradation of Dyes in Aqueous Solutions by the Fenton Process. *Chemosphere*, v. 57, pp. 595-600. 2004.