



EVANDRO SILVA DOS SANTOS

**OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE EM EFLUENTES INDUSTRIAIS  
POR MEIO DO REAGENTE FENTON**

CANOAS, 2021

**Dados Internacionais  
de Catalogação na Publicação (CIP)**

S237o Santos, Evandro Silva dos.

Oxidação de compostos de enxofre em efluentes industriais por meio do reagente Fenton [manuscrito] / Evandro Silva dos Santos – 2021.  
55 f.; 30 cm.

Dissertação (mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Universidade La Salle, Canoas, 2021.

“Orientação: Prof<sup>a</sup>. Dra. Fernanda Siqueira Souza”.

1. Impacto ambiental. 2. Fenton. 3. Sulfetos. 4. Oxidação. 5. Odor. 6. Eficiência. I. Souza, Fernanda Siqueira. II. Título.

CDU:504.06

EVANDRO SILVA DOS SANTOS

OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE EM EFLUENTES INDUSTRIAIS  
POR MEIO DO REAGENTE FENTON

Dissertação submetida à banca examinadora do Curso de Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais da Universidade La Salle, como exigência parcial para obtenção do título de mestre em Avaliação de Impactos Ambientais.

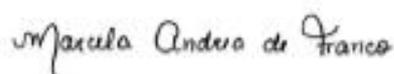
Orientação da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fernanda Siqueira Souza

CANOAS, 2021

EVANDRO SILVA DOS SANTOS

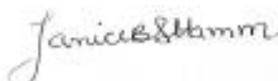
Dissertação aprovada para obtenção do título de mestre, pelo Programa de Pós-Graduação Avaliação de Impactos Ambientais, da Universidade La Salle.

**BANCA EXAMINADORA**



---

Prof.ª Dr.ª Marcela Andrea de Franco  
Faculdade Estácio



---

Prof.ª Dr.ª Janice Botelho Souza Hamm  
Universidade La Salle



---

Prof.ª Dr.ª Fernanda Rabaioli da Silva  
Universidade La Salle



---

Prof. Dr. Mauricio Pereira Almerão  
Presidente da Banca - Universidade La Salle



---

Prof.ª Dr.ª Fernanda Siqueira Souza  
Orientadora - Universidade La Salle

Área de concentração: Avaliação de Impactos Ambientais  
Curso: Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais

Canoas, 18 de março de 2021.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Pai, por permitir que façamos um novo início a cada passo.

À minha esposa Mara e meus filhos Rhamaí, Khael e Tháryk, pelo apoio nesta caminhada.

Aos meus pais Leone e Eunice. Ao meu irmão Cassius.

À professora Dra. Fernanda Siqueira Souza, pelo trabalho e orientação neste projeto.

Aos professores do PPG AIA desta universidade pelo compartilhar do conhecimento.

Aos colegas que o curso propiciou, lhes sou grato pela parceria.

Aos colegas Jeferson Lucimar, Clovis Zimmer e Bianca Garcia pelo suporte e apoio.

Ao Unilasalle e à CAPES pela bolsa de estudos.

*“Milhares de velas podem ser acessas de uma única vela,  
e a vida da vela não será encurtada.”  
(Sidarta Gautama)*

## RESUMO

A preocupação com o uso adequado dos recursos hídricos faz parte do dia a dia, discussões envolvendo tecnologias que garantam a preservação e o tratamento deste recurso são cada vez mais presentes nos diversos meios, contudo os processos utilizados no tratamento dos efluentes podem contaminar o ar pela emissão de odores. Este projeto consistiu em avaliar a eficiência dos POA's - Processos Oxidativos Avançados, na oxidação de sulfetos, considerados como principais responsáveis na geração de odores, tendo como base a variável sulfetos totais, em uma matriz de efluente secundário de uma empresa de papel e celulose, submetido a tratamento com reagente de Fenton. O trabalho foi realizado em 03 etapas, a etapa 1 foi de caracterização e experimentos preliminares, etapa 2 de planejamento experimental inicial e na etapa 3 ocorreu o planejamento experimental final. Foram tratadas alíquotas das amostras, com o ajuste do pH para as faixas desejadas, os testes avaliaram a eficiência do sistema após o período de reação planejado em cada etapa, conforme planejamento de experimento  $2^K$ , com 3 fatores, 7 ensaios e triplicata no ponto central. Foi utilizado o software Minitab<sup>®</sup> 19 para este planejamento, sendo as variáveis de trabalho a concentração de peróxido de hidrogênio, de íon ferroso, pH e tempo de reação. A etapa 1 consistiu em teste preliminar, com alterações propositais inseridas nas variáveis de entrada, com o objetivo de identificar a potencialidade e viabilidade do projeto. Na etapa 2 foi realizado o planejamento fatorial, com um maior nível de detalhamento considerando a relação com os fatores de concentração de peróxido de hidrogênio, íon ferroso e tempo de reação. A etapa 3 consistiu na consolidação das informações relevantes da etapa 2, tendo como foco a utilização otimizada dos reagentes. Como resultados se verificou que na etapa 1 houve uma redução de sulfetos de até 76%, validando o citado na literatura e indicando a continuidade do projeto. Na etapa 2 foi possível verificar que 99,3% da variação de sulfetos pode ser explicada pelo modelo proposto no experimento, com a maior redução obtida de sulfetos de 78%. Na etapa 3 se verificou que 97,06% pode ser explicado pelo modelo proposto no experimento, com um  $R^2$  de 0,971, e a maior redução obtida de sulfetos de 45%, em 22 horas de tempo reacional. O projeto atingiu os objetivos propostos, sendo possível identificar a eficiência do reagente de Fenton na oxidação de sulfetos totais, responsáveis na maioria dos casos pela geração de odor nos efluentes, com baixas concentrações de reagentes adicionados neste sistema.

Palavras-chave: Fenton. Oxidação. Odor. Sulfetos. Eficiência.

## ABSTRACT

The concern with the proper use of water resources is part of the day-to-day, discussions involving technologies that ensure the preservation and treatment of this resource are increasingly present in the various groups, however the processes used in the treatment of effluents can contaminate the air by the emission of odors. This project consisted of evaluating the efficiency of POA's - Advanced Oxidative Processes, in the oxidation of sulfides, considered as main responsible in the generation of odors, based on the variable total sulfides, in a secondary effluent matrix of a pulp and paper mill, submitted to Fenton's reagent treatment. The project was carried out in 03 stages, step 1 was characterization and preliminary experiments, step 2 of initial experimental planning and in step 3 the final experimental planning occurred. The tests evaluated the efficiency of the system after the planned reaction period in each stage, according to the  $2^K$  experiment planning, with 3 factors, 7 tests and triplicate at the central point, were treated. The software Minitab<sup>®</sup> 19 was used for this planning, and the working rods were the concentration of hydrogen peroxide, ferrous ion, pH and reaction time. Step 1 consisted of a preliminary test, with purposeful changes inserted in the input variables, with the objective of identifying the potential and feasibility of the project. In step 2, factorial planning was carried out, with a higher level of detail considering the relationship with the concentration factors of hydrogen peroxide, ferrous ion and reaction time. Step 3 consisted of the consolidation of the relevant information from step 2, focusing on the optimized use of the reagents. As results, it was verified that in step 1 there was a reduction of Sulfides of up to 76%, validating what was mentioned in the literature and indicating the continuity of the project. In step 2 its was possible to verify that 99.3% of the sulfide variation can be explained by the model proposed in the experiment, with the highest reduction obtained from sulfides of 78%. In step 3, it was verified that 97.06% can be explained by the model proposed in the experiment, with an  $R^2$  of 0.971, and the greatest reduction obtained from sulfides of 45% in 22 hours of reaction time. The project achieved the proposed objectives, being possible to identify the efficiency of fenton reagent in the oxidation of total sulfides, responsible in most cases for the generation of odor in effluents, with low concentrations of reagents added in this system.

Keywords: Fenton. Oxidation. Odor. Sulphides. Efficiency.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Percentual de reclamações por odor, considerados procedentes, tendo com fonte geradora do odor a área de tratamento de efluentes de 2017 a 2019.....	15
Figura 2 – Ocorrências na literatura sobre o processo Fenton e com recorte especial para as publicações que abordam a oxidação de compostos contendo enxofre.....	16
Figura 3 - Fluxograma do tratamento de efluentes em produção de papel e celulose.....	19
Figura 4 – Fluxograma com o planejamento do trabalho detalhando as atividades a serem realizadas dentro de cada uma das três etapas.....	33
Figura 5 - Bancada de ensaios para os experimentos planejados para etapa 3.....	37
Figura 6 – Aspecto visual das amostras com tratamento realizado conforme planejamento realizado na etapa 1 do experimento. ....	39
Figura 7 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados, considerando sulfetos como varável de saída, para um nível de significância de 90% – Etapa 2.....	41
Figura 8 - Gráfico de superfície da etapa 2 considerando sulfetos como a varável de resposta (z) e a concentração de peróxido no eixo x e o pH no eixo y.....	42
Figura 9 - Gráfico de contorno com resultados da etapa 2, com sulfetos a variável de resposta e a concentração de peróxido no eixo y e o pH no eixo x. ....	42
Figura 10 - Gráfico de superfície da etapa 2 considerando sulfetos como a varável de resposta (z) e a concentração de peróxido no eixo x e o íon ferroso no eixo y. ....	43
Figura 11 - Gráfico de superfície – Etapa 2, sulfetos como variável de resposta e a concentração de peróxido no eixo y e o íon ferroso no eixo x .....	43
Figura 12 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados, considerando sulfetos como varável de saída, para um nível de significância 90% – Etapa 3.....	45
Figura 13 - Gráfico de superfície da etapa 3, considerando sulfetos como a varável de resposta (z) e a concentração de peróxido no eixo x e pH no eixo y.....	46
Figura 14 - Gráfico de contorno com resultados da etapa 3, com sulfetos a variável de resposta e a concentração de peróxido no eixo y e o pH no eixo x. ....	46
Figura 15 - Gráfico de superfície da etapa 3, considerando sulfetos como a varável de resposta (z) e a concentração de peróxido no eixo x e íon ferroso no eixo y .....	47
Figura 16 - Gráfico de contorno com resultados da etapa 3, com sulfetos a variável de resposta e a concentração de peróxido no eixo y e íon ferroso no eixo x. ....	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Poder oxidante de algumas espécies químicas	21
Tabela 2 - Nível de detecção olfativa dos compostos de enxofre	29
Tabela 3 – Ensaio iniciais realizados durante a etapa 1 de avaliação preliminar.	34
Tabela 4 - Matriz de planejamento fatorial $2^K$ - Etapa 2	35
Tabela 5 - Matriz de planejamento fatorial $2^k$ - Etapa 3	36
Tabela 6 - Caracterização da amostra de efluente neutralizado	38
Tabela 7 - Resultados preliminares do sistema Fenton	39
Tabela 8 - Resultados do planejamento experimental da etapa 2	40
Tabela 9 – Resultados do planejamento experimental da etapa 3	44

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Áreas de aplicação dos POA's, considerando os tipos de substâncias mais prováveis nos respectivos tipos de processos ou de indústrias.....	22
Quadro 2 - Principais processos oxidativos avançados .....	24
Quadro 3 - Vantagens e desvantagens do uso do reagente de Fenton.....	27
Quadro 4 - Equipamentos utilizados para execução das análises.....	33
Quadro 5 - Resultados compilados.....	48

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
1.1 Tema.....	14
1.2 Problema.....	14
1.3 Objetivos .....	14
1.3.1 Objetivo geral .....	<b>14</b>
1.3.2 Objetivos específicos .....	<b>14</b>
1.4 Justificativa.....	15
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
2.1 Produção de celulose .....	17
2.2 Tratamento de efluentes .....	18
<b>3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....</b>	<b>21</b>
3.1 Principais tipos de POA's.....	23
3.2 Processo Fenton.....	25
<b>4. COMPOSTOS CAUSADORES DE ODOR .....</b>	<b>28</b>
4.1 Compostos de enxofre e sua relação com odor .....	28
4.2 Uso de POA's para remoção de sulfetos .....	29
<b>5. METODOLOGIA .....</b>	<b>32</b>
5.1. Materiais e métodos.....	33
5.2. Etapa 1 - Caracterização inicial.....	34
5.3. Etapa 2 - Planejamento experimental inicial .....	35
5.4. Etapa 3 - Planejamento experimental final.....	36
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>38</b>
6.1. Resultados e discussão da etapa 1 - Caracterização inicial .....	38
6.2. Resultados e discussão da etapa 2 - Planejamento experimental inicial .....	40
6.3. Resultados e discussão da etapa 3 - Planejamento experimental final.....	44
<b>7. CONCLUSÃO .....</b>	<b>49</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>51</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A preocupação com o uso adequado dos recursos hídricos é um fator crescente. Discussões envolvendo formas e tecnologias que garantam a preservação da água são cada vez mais frequentes nos diversos meios, sejam sociais, profissionais ou acadêmicos (ANA, 2018; TUNDISI, 2008).

Conforme Queiroz (2018), estima-se que 71% da superfície do planeta seja coberta por água, desse total, aproximadamente, 97,5% é salgada e 1,8% é inacessível nas geleiras, apenas 0,8% consistem em água doce disponível. Brião (2014) aponta que, com o advento da revolução industrial, o aumento das cidades, a contaminação dos reservatórios e a distribuição irregular fizeram e fazem com que várias regiões sofram com problemas de água potável no Brasil e no mundo. Além disso, o lançamento de efluentes não tratados nos recursos hídricos podem causar diversos impactos ambientais. Assim, tem-se notado uma tendência crescente em buscar alternativas que levem a soluções eficazes no que se refere às tecnologias utilizadas para tratamento dos efluentes líquidos (TAMBOSI, 2005).

De acordo com Giordano (2004), os processos utilizados nos efluentes líquidos podem contaminar o ar pela emissão de odores, principalmente o ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) e outros ácidos voláteis, pela presença de micro-organismos e por meio da emissão dos compostos voláteis orgânicos ou inorgânicos. Fernandes e Grande (2000), afirmam que os incômodos causados pelos odores industriais constituem um problema frequente, sendo classificado como um dos mais complexos e não criterioso pela Agência Americana de Proteção Ambiental (*Environmental Protection Agency – EPA*). Além disso, existe a possibilidade da toxicidade inerente a cada substância emitida. A poluição ambiental por compostos geradores de odor constitui um grave problema devido ao seu caráter subjetivo, considerando que pessoas percebem e reagem de formas diversas a odores, e a falta de leis a nível federal que estipulem limites quantitativos para esse tipo de emissão. Essas trazem problemas para a saúde da população que variam desde sintomas psicológicos até físicos (SCWHAB, 2003).

Neste contexto, o controle de odor em estações de tratamento de efluentes é um dos pontos mais importantes, e, mais desafiadores deste processo. Odores fortes e desagradáveis se tornam fonte de queixas, tanto de operadores nas estações, como da vizinhança. Silva (2007) comenta que, a partir de levantamento realizado com a vizinhança da estação de tratamento de efluentes Lago Paranoá, em Brasília - DF, identificou que 78% dos entrevistados queixaram-se dos maus odores provocados pelo tratamento de efluentes na cidade. Com relação ao nível de

incômodo os entrevistados, 22% disseram que o odor não incomoda, 6% que incomoda pouco, 33% afirmaram que incomoda e 39% afirmaram que incomoda muito. As concentrações de compostos odorantes podem ser detectadas pelo olfato humano sob várias ordens de magnitude, até mesmo em concentrações muito baixas.

Portanto propostas para diminuir os odores gerados pelas estações de tratamento é um assunto relevante, considerando o fato de que a implantação de medidas nesse sentido possibilitará a melhoria das condições de trabalho das pessoas diretamente envolvidas na operação das instalações e possibilitará uma melhor relação das comunidades vizinhas, o que impacta na reputação das empresas.

## 1.1 Tema

Poluição por odor decorrente das etapas de uma estação de tratamento de efluentes industriais.

## 1.2 Problema

Como eliminar uma parcela dos compostos contendo enxofre presentes nas etapas de estação de tratamento de efluentes industriais.

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência do sistema Fenton para oxidação de compostos contendo enxofre em uma estação de tratamento de efluentes industriais na área de papel e celulose.

### 1.3.2 Objetivos específicos

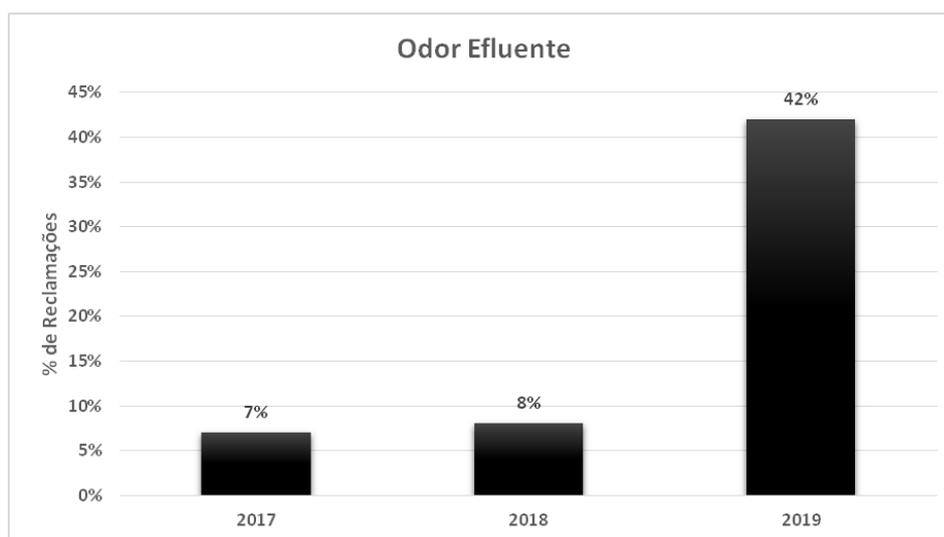
- Avaliar a influência das variáveis sobre o processo oxidativo usando reagente de Fenton, variando as concentrações de peróxido de hidrogênio, íon ferroso, pH e tempo de reação.
- Estudar as variáveis que são significativas no processo Fenton, utilizando o planejamento fatorial para solucionar essas questões.
- Avaliar as condições mais adequadas de operação do processo Fenton, visando aplicação em escala industrial.

#### 1.4 Justificativa

De acordo com Giordano (2004), o odor nos efluentes industriais pode ser devido à exalação de substâncias orgânicas ou inorgânicas decorrentes de reações de fermentação relativas à mistura com o esgoto, aromas, solventes e amônia dos sistemas de remoção de lodo, que geram uma espécie de chorume.

O presente trabalho é um estudo aplicado a partir de um problema de uma indústria do segmento de papel e celulose, o qual avalia a viabilidade de um processo simples e de baixo custo, que seja eficiente na degradação de compostos contendo enxofre presentes em efluentes líquidos, minimizando eventuais impactos ambientais. Dessa forma o estudo justifica-se, por meio da análise das informações disponibilizadas, na qual é possível identificar um crescimento no volume de reclamações específicas por odor da comunidade vizinha à empresa nos últimos 03 anos, conforme evidenciado na Figura 1.

Figura 1- Percentual de reclamações por odor, considerados procedentes, tendo com fonte geradora do odor a área de tratamento de efluentes de 2017 a 2019.



Fonte: Autoria própria (2020).

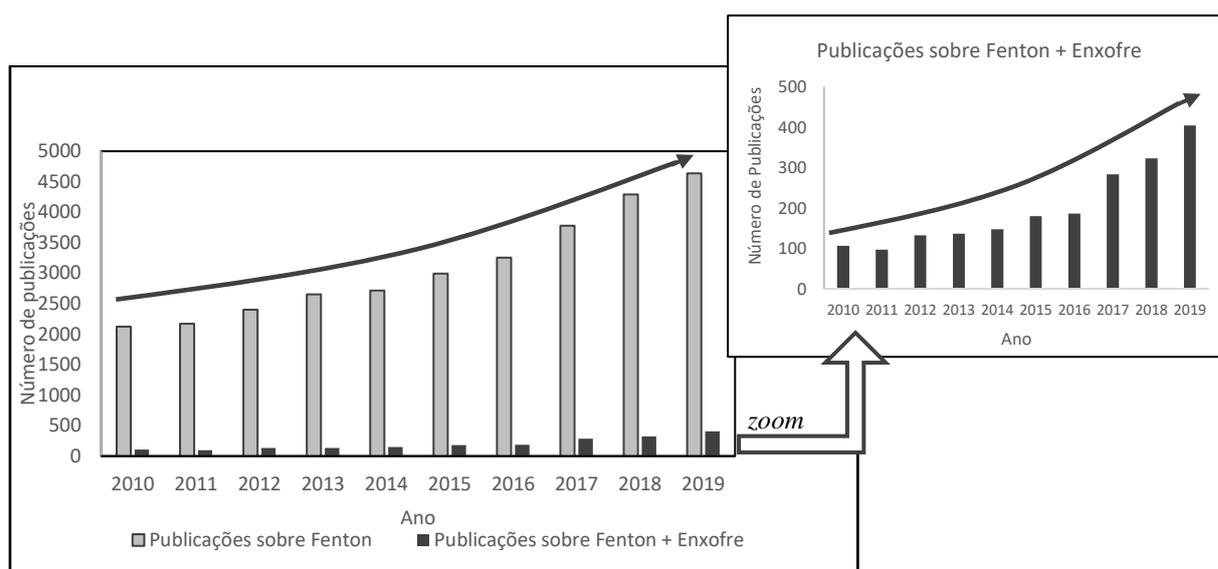
Observa-se na Figura 1 que em 2017, 2018 e 2019, ocorreram 7%, 8% e 42% de reclamações frente ao total recebido nestes anos, atribuídas ao odor do efluente.

Além disso, através de uma pesquisa no site *Science Direct*, observou-se um número de publicações crescente utilizando o processo Fenton no período entre 2010 e julho de 2019, conforme Figura 2. No entanto, apenas cerca de 6% das publicações abordam o uso na remoção

de compostos contendo sulfetos. Foram pesquisadas as palavras-chave: “Fenton” e “Fenton and Sulfide”.

Os resultados apresentados na Figura 2 ressaltam o interesse científico pelo assunto, sendo que o tema abordado no presente trabalho ainda necessita de maiores estudos. A partir das publicações na área, observa-se que o presente trabalho aplicado poderá ser utilizado em diversos tipos de empreendimentos, não somente industriais.

Figura 2– Ocorrências na literatura sobre o processo Fenton e com recorte especial para as publicações que abordam a oxidação de compostos contendo enxofre.



Fonte: Autoria própria (2019).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Produção de celulose

O processo de fabricação de celulose consiste basicamente na transformação da madeira em material fibroso, que é denominado pasta, polpa ou celulose. A celulose é um polímero de cadeia longa, composto de um só monômero, carboidratado, classificado como polissacarídeo, cuja fórmula molecular é  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . A celulose pode ser encontrada em toda planta na combinação de lignina com qualquer hemicelulose (SILVA, 2007).

Uma das formas para a produção de celulose é o processo kraft de cozimento, que é realizado em um digestor contínuo, este processo ocorre em uma linha constituída de processos mecânicos, químicos e térmicos, através das etapas: pátio de madeira, seleção de cavacos, cozimento, lavagem e depuração, deslignificação com oxigênio, branqueamento, depuração branqueada, secagem e enfardamento.

O início do processo se dá na área de manuseio de madeira, onde a matéria-prima é recebida. As toras são conduzidas aos picadores, onde são transformadas em cavacos, esses são transportados por correias até os silos de estocagem, para posteriormente serem adicionados ao cozimento.

O cozimento ocorre no digestor, e consiste em submeter os cavacos a uma ação química do licor branco e do vapor d'água, a fim de dissociar a lignina existente entre a fibra e a madeira, resultando na polpa de celulose.

O digestor é um vaso de pressão, com altura aproximada de 50 metros, onde os cavacos e licor branco são introduzidos continuamente pela parte superior. O tempo total do cozimento da madeira é de aproximadamente 130 minutos, e realiza-se do topo até o centro do digestor. Do centro até a parte inferior, realiza-se uma operação de lavagem, a fim de se retirar a solução residual - o licor preto fraco, resultante do uso do licor branco forte no cozimento com a lignina dissociada da madeira, que depois é utilizado como combustível na caldeira de recuperação.

Após a lavagem, a celulose é retirada do digestor, sendo em seguida submetida a outra operação de lavagem nos difusores, para então ser depurada. A depuração consiste em submeter a celulose à ação de peneiramento, pois durante a lavagem, as impurezas solúveis são removidas, mas para obter uma celulose de alta qualidade deve ser removidas também as impurezas sólidas.

Na sequência, a celulose, agora livre de impurezas, é submetida a um processo de branqueamento, que consiste em tratá-la com peróxido de hidrogênio, dióxido de cloro, oxigênio e soda cáustica em cinco estágios diferentes, com seus respectivos filtros lavadores.

Após o branqueamento, a celulose é depurada novamente e enviada para a secagem. Nesta operação a água é retirada da celulose, até que esta atinja o ponto de equilíbrio com a umidade relativa do ambiente (90% de fibras e 10% de água).

A máquina de secagem é constituída de três elementos: mesa plana, prensas e uma máquina secadora. Na parte final da máquina secadora fica a cortadeira, que reduz a folha contínua em outras menores, de formato padrão, essas folhas formam os fardos.

## 2.2 Tratamento de efluentes

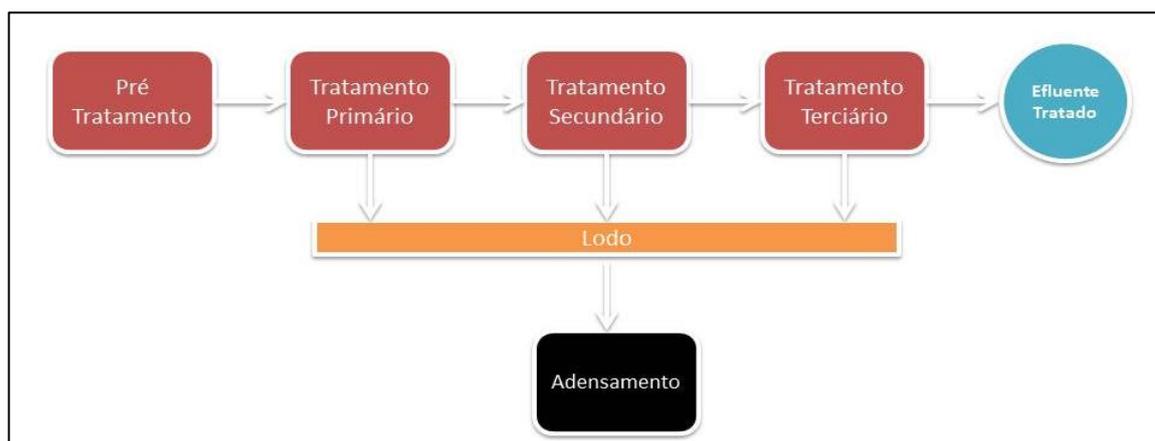
Os efluentes necessitam de tratamento prévio antes retornarem aos corpos receptores, se lançados diretamente, o impacto ambiental gerado e os custos para recuperação poderão ser consideráveis. De acordo com Silva (2019), o tipo de tratamento é indicado de acordo com a carga poluidora e a presença de contaminantes. As descargas de efluentes industriais em corpos receptores hídricos devem ser continuamente investigadas, uma vez que, podem afetar a sobrevivência, o comportamento ou a genética dos organismos aquáticos, bem como a saúde da população, que busca nestes, seu suprimento de água potável (FRIZZO et. al., 1996).

Assim, o conhecimento mais profundo das possíveis consequências do despejo de efluentes industriais em mananciais hídricos, em particular, tem motivado as empresas a investirem em programas com o fim de mitigar impactos ambientais aos ecossistemas. O tratamento dos efluentes líquidos industriais geralmente é realizado em instalações específicas para esse fim. De acordo com Amaral e Santos (2018), os processos de tratamento utilizados são classificados de acordo com princípios físicos, químicos e biológicos:

- processos físicos, dependem das propriedades físicas do contaminante, tais como tamanho, peso específico, viscosidade, entre outros.
- processos químicos, dependem das propriedades químicas dos contaminantes ou dos reagentes incorporados.
- processos biológicos, utilizam reações bioquímicas para a eliminação dos contaminantes solúveis ou coloidais. Podem ser anaeróbicos ou aeróbicos.

Na maior parte dos casos, o tratamento de efluentes de um processo de produção de papel e celulose é dividido em cinco grandes subsistemas: pré-tratamento, tratamento primário, tratamento secundário, tratamento terciário e manuseio do lodo, apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Fluxograma do tratamento de efluentes em produção de papel e celulose



Fonte: Autoria própria (2020).

No pré-tratamento, os efluentes passam por um processo de remoção de sólidos grosseiros por gradeamento sendo, em seguida, neutralizados e bombeados ao tratamento primário. O pré-tratamento do efluente antes do processo de tratamento biológico, consiste em seleção e clarificação primária, o efluente livre de fibras é combinado com o efluente com fibras no tanque de neutralização (FARIAS, 2017).

O tratamento primário é geralmente constituído por equalização, floculação e sedimentação, podendo haver variáveis dentro delas, ajustado a cada processo de acordo o tipo de efluente. Os sólidos suspensos remanescentes do pré-tratamento são removidos neste subsistema em quase sua totalidade, por meio de decantação, após a qual são resfriados, homogeneizados e encaminhados ao tratamento secundário (COSTA, 2016). Os lodos gerados na decantação primária são extraídos e bombeados ao manuseio de lodos.

Já no tratamento secundário, o lodo gerado passa por sedimentação em decantadores secundários e o material decantado fica sendo continuamente recirculado à montante do reator, sendo o excesso de lodo extraído e bombeado ao sistema de manuseio de lodos. Costa (2016) comenta que o tratamento secundário basicamente compõe-se de processos oxidativos e degradativos biológicos e decantação para remoção do lodo formado na atividade biológica.

O tratamento terciário visa reduzir a cor dos efluentes do tratamento secundário, através da remoção parcial das substâncias. Essa fase também reduz a demanda de oxigênio do efluente. O lodo gerado no tratamento terciário é bombeado para o sistema de manuseio de lodos. O efluente tratado, após correção final de pH, é disposto no corpo receptor.

A etapa de adensamento de lodo é simples, sendo que o mesmo oriundo dos decantadores é recebido no tanque de adensamento. Um defletor circular central dirige o fluxo do lodo para

baixo já forçando a sua deposição no fundo. O clarificado é recolhido na canaleta periférica do tanque e retorna para o tratamento primário. O raspador direciona o lodo decantado para o poço central, onde o mesmo é acumulado e concentrado para ser removido por carga hidráulica para o processo de desidratação. Geralmente, neste sistema, os lodos gerados passam por um processo de desaguamento e são estocados nos silos (FLÁVIO, 2017).

Muitos compostos que geram odor presentes nos efluentes são pouco solúveis em água, resistindo à degradação por atividade biológica, e tendo ainda potencial de apresentar toxicidade às comunidades microbianas (RODRIGUES et. al., 2000).

Conforme Scwhab (2003), a exposição a determinadas substâncias odoríferas pode causar efeitos de natureza psicofisiológica, demonstrando que essas geram outros efeitos além da sensação olfativa, seja ela incômoda ou não. Neste contexto, os processos oxidativos avançados vêm se destacando como uma poderosa ferramenta utilizada na degradação de compostos que geram odor, podendo ser aplicada em diferentes etapas do tratamento de efluentes (CUNHA et. al., 2007).

Os processos oxidativos avançados (POA's) se fundamentam na geração do radical hidroxila, de características fortemente oxidante. As vantagens mais significativas destes estão representadas pela grande eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos e persistentes (PERALTA-ZAMORA et. al., 1997).

### 3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

De acordo com Morais (2005), os POA's foram definidos como processos que envolvem a geração de espécies transitórias de elevado poder oxidante, dentre as quais se destaca o radical<sup>1</sup> hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Esse radical apresenta alto poder oxidante e baixa seletividade, possibilitando a transformação de um grande número de contaminantes tóxicos, em tempos relativamente curtos (PERALTA-ZAMORA et. al., 1997). A literatura apresenta um número de processos que podem ser utilizadas para geração “*in situ*” deste radical.

Os POA's, fundamentados na geração destes radicais, são capazes de reagir com diversas categorias de compostos orgânicos, resultando em sua mineralização, obtendo-se como produtos  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , ou ainda em compostos de maior biodegradabilidade (MOTA et. al., 2005). Assim, de acordo com a Tabela 1, a eficiência dos POA's pode ser atribuída a fatores termodinâmicos, representados pelo elevado potencial de redução do radical hidroxila e cinéticos, favorecidos pelas reações radicalares (HASSEMER, 2006).

Tabela 1 - Poder oxidante de algumas espécies químicas

Oxidante	Potencial padrão de oxidação E (V, 25 °C)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Radical Hidroperoxila	1,70
Permanganato de Potássio	1,68
Ácido Hipobromoso	1,59
Dióxido de Cloro	1,57
Ácido Hipocloroso	1,49
Ácido Hipoiódoso	1,45
Cloro	1,36
Bromo	1,09

Fonte: adaptado SILVA (2016)

<sup>1</sup> Um radical é formado através da remoção de um átomo de hidrogênio a partir de quaisquer hidretos mononucleares. Esta condição favorece a recepção de outras moléculas, o que torna os radicais extremamente reativos, inclusive com moléculas orgânicas.

Os POA's são considerados alternativas promissoras frente às limitações dos processos convencionais de oxidação química devido à alta eficiência e versatilidade (CORDEIRO, 2018). O Quadro 1 apresenta um panorama das áreas de aplicação dos POA's. Na avaliação das possibilidades de aplicação, é preciso considerar se há necessidade de um tratamento preliminar ou posterior, ou de uma combinação com outros processos.

Quadro 1 – Áreas de aplicação dos POA's, considerando os tipos de substâncias mais prováveis nos respectivos tipos de processos ou de indústrias.

Tipos de substâncias	Tipos de processos ou de indústrias
Compostos orgânicos halogenados voláteis, adsorventes de organo-halogenados BTEX - aromáticos	Indústria química, metalúrgica, elétrica, gráfica, de tintas. Indústria em geral
Carvão ativado pulverizado, fenol	Usinas de gás, refinação de carvão
TNT	Fábricas de munição
Defensivos agrícolas	Indústria Química
Formadores de complexos, cianetos	Indústria Química, metalúrgicas e eletro-eletrônicas
Tintas	Indústria Têxtil, papel e celulose, couro, cosméticos
Odor, ar e efluentes	Indústria de couro, papel e celulose, água proveniente de lavadores de gases.

Fonte: Adaptado de HASSAMER (2006).

Dentre as principais vantagens na aplicação ao uso de tecnologias baseadas nos processos oxidativos avançados, cabe destacar as seguintes:

- Podem ser aplicados para reduzir a concentração de compostos formados em etapas de pré-tratamento. Por exemplo, aromáticos halogenados formados durante desinfecção convencional (TABRIZI e MEHRVAR, 2004);
- São aplicáveis no tratamento de contaminantes em concentrações muito baixas (por exemplo, microgramas por litro) (DOMÉNECH et al., 2001);
- Com exceção de alguns processos que podem envolver precipitação de óxidos férricos, por exemplo, os processos avançados não geram resíduos. Trata-se de um fator relevante, uma vez que, evita a execução de processos complementares de tratamento e disposição.

Conforme cita Morais (2005), dentre as limitações da aplicabilidade destes, cabe comentar os seguintes:

- Nem todos os processos estão disponíveis em escalas apropriadas;

- Os custos podem ser elevados, principalmente considerando um processo com consumo significativo de energia;
- Existe a possibilidade de formação de subprodutos de reação que, em alguns casos podem ser tóxicos, isso torna necessário o acompanhamento do processo através da realização de testes de toxicidade;
- Apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração de poluentes;
- O fato de não ser uma reação seletiva, de acordo com a composição da matriz de trabalho, poderá favorecer a oxidação de outros compostos, em detrimento daqueles desejados.

Os POA's são indicados para teores de DQO – Demanda Química de Oxigênio, de até 5 g/L, uma vez que, concentrações acima dessa requerem quantidades elevadas de reagentes. Nesses casos, é conveniente o emprego de outro processo de tratamento, ou de um pré-tratamento (ANDREOZZI et al., 1999).

Conforme Schrank (2003), os métodos baseados na destruição química, adequadamente desenvolvidos, fornecem a completa destruição dos poluentes encontrados no meio a ser trabalhado. Entretanto, deve-se considerar eventuais problemas decorrentes dos processos que envolvam somente uma etapa de separação, no que se refere à disposição final de resíduos gerados. O pré-tratamento através de um processo oxidativo avançado pode resultar em aumento da biodegradabilidade para um tratamento biológico complementar (SCHRANK, 2003), sendo possível alcançar bons níveis de degradação a custos operacionais compatíveis com as alternativas disponíveis no mercado

### 3.1 Principais tipos de POA's

Os métodos químicos baseados nos POA's são uma alternativa para o tratamento de locais contaminados com compostos recalcitrantes, devido ao fato de gerarem, no meio reacional, um agente oxidante capaz de degradar os contaminantes, em um curto intervalo de tempo. Os principais processos oxidativos avançados são apresentados no Quadro 2, onde observa-se ainda que os POA's podem ser utilizados com ou sem radiação e com ou sem catalisador sólido (sistema heterogêneo).

Dentre os POA's, os sistemas reacionais mais utilizados são: fotocatalise heterogênea, sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sistema Fenton, ozonização, ozonização catalítica, sistema ozônio/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e sistema O<sub>3</sub>/ UV (RIBEIRO, 2004) – apresentados no Quadro 2. Nos POA's, a degradação dos

compostos tem como fator inicial a utilização de espécies químicas moleculares ou radicalares altamente reativas, como o ozônio e o radical hidroxila, o qual, apresenta potencial de oxidação 2,07 V, sendo inferior somente ao do íon fluoreto (SOARES, 2019).

Quadro 2 - Principais processos oxidativos avançados

Sistemas homogêneos		Sistemas heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
UV	Ultra Som (US)	TiO <sub>2</sub> / UV	Eletro-Fenton
VUV	O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> / O <sub>3</sub> / UV	
US/UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / US	TiO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV	
O <sub>3</sub> /UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / O <sub>3</sub>		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup>		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / O <sub>3</sub> / UV			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup> / UV			

Fonte: Junior (2007).

A fotocatalise heterogênea consiste na geração de pares elétrons-lacuna ( $e^-/h^+$ ), quando materiais semicondutores são iluminados com radiação de energia maior ou igual à do seu *bandgap*. Este conjunto representa sítios reativos com capacidade para reduzir ou oxidar substratos de interesse, a principal via de reação é mediada por radical hidroxila (MORAIS, 2006). De acordo com Teran (2014), normalmente, os fotocatalisadores utilizados neste tipo de processos correspondem a óxidos semicondutores como: TiO<sub>2</sub>, ZnO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entretanto, a natureza heterogênea do processo e a necessidade de fontes artificiais de radiação dificultam bastante a elaboração de sistemas contínuos em grande escala.

O sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tem se mostrado eficiente na degradação de diversos poluentes. Podem-se destacar aplicações bem-sucedidas desse sistema para o tratamento de pigmentos, águas subterrâneas contaminadas por gasolina, compostos fenólicos, compostos nitroaromáticos, benzeno, cloroetano, pesticidas e cetonas (SUBTIL, et. al., 2009).

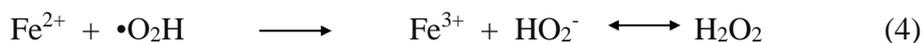
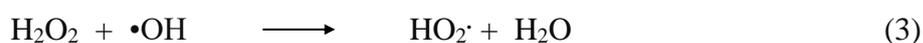
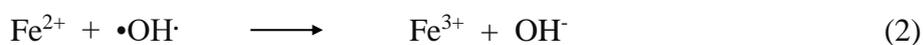
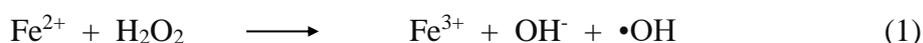
A ozonização em fase aquosa, decompõe-se rapidamente a oxigênio e espécies radicalares. Devido a esse poder oxidante, o ozônio tem sido largamente empregado em processos de degradação de compostos orgânicos recalcitrantes. A ozonização é um processo de oxidação química que decompõe moléculas complexas e de difícil degradação em moléculas mais simples (COELHO, et al., 2009). O ozônio pode ser combinado ao peróxido de hidrogênio, radiação UV ou catalisadores.

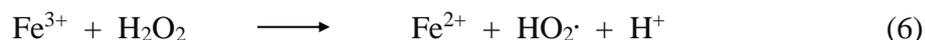
De acordo com Melo (2009), no sistema  $O_3/H_2O_2$  o radical hidroxila é gerado através de um mecanismo de cadeia radicalar devido a interação entre ozônio e peróxido de hidrogênio. A eficiência deste processo pode ser ampliada com a adição de radiação ultravioleta. No Sistema  $O_3/UV$  o radical hidroxil é gerado a partir da irradiação UV sobre o ozônio, na presença de água. Outras espécies oxidantes também são geradas, as quais podem conduzir à oxidação de substratos orgânicos via ataque indireto (MELO, 2009). A seguir abordaremos de forma mais detalhada as considerações a respeito do processo Fenton, que é objetivo principal deste projeto.

### 3.2 Processo Fenton

Em 1876, H.J.H. Fenton observou pela primeira vez as propriedades oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogênio e íons  $Fe^{2+}$  (CASTRO, 2001). Utilizando este reagente, muitas moléculas de caráter orgânico podem ser oxidadas facilmente sem recorrer a altas pressões e temperaturas elevadas ou ainda equipamentos complexos. Em 1894, o mesmo pesquisador reportou que íons ferrosos promovem a oxidação de ácido maléico na presença de peróxido de hidrogênio. Seus trabalhos posteriores mostraram que a combinação entre ferro II e peróxido de hidrogênio são eficientes processos para oxidação de compostos orgânicos (BRITO, 2012). Assim, este processo consiste na geração de radical hidroxila a partir de uma mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos. As limitações de pH e a formação de precipitados coloidais de hidróxido férrico representam as maiores dificuldades de aplicação do método.

Brito (2012) comenta que Haber e Weiss em 1898, propuseram o desenvolvimento de radicais hidroxil, entretanto, o verdadeiro mecanismo somente foi desvendado na década de 40 por Merz e Waters que propuseram a decomposição do  $H_2O_2$  catalisada por  $Fe^{3+}$ . Esta reação descrita na Equação (1) é favorecida cineticamente, tendo uma constante cinética  $k = 76 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  a  $30^\circ\text{C}$  e pH igual a 3,0. O mecanismo de geração catalítica de radicais hidroxil, provado e aceito desde 1971, é descrito pelas Equações (1) a (6) (ROCHA, et. al., 2018).





O estudo das reações (1) a (6) possibilitou identificar que o excesso de íons  $\text{Fe}^{2+}$  ocorrem preferencialmente as Equações (1) e (2). Com o excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio ácido ocorrem preferencialmente as Equações (1), (3) e (4) e as Equações (5) e (6) são pouco expressivas ou passíveis de serem desconsideradas. Nas situações em que são empregadas concentrações semelhantes de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocorrem as reações (1), (2), (3) e (4) (CASTRO, 2001).

Baseado no princípio de que o radical hidroxila produzido, apresentado na Equação (1), reage rapidamente com substâncias orgânicas, este tem provado ser reativo com uma variedade de compostos como álcoois, éteres, fenóis clorados, pesticidas, entre outros, presentes em soluções aquosas de águas residuais. A reação de Fenton, definida como a geração catalítica de radicais hidroxila a partir da reação em cadeia entre o íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), em meio ácido, tem demonstrado ser efetiva na oxidação de compostos orgânicos tóxicos e não biodegradáveis (RODRIGUES et. al., 2000).

Conforme Schrank (2003), a dosagem do reagente Fenton é um importante fator da operação da oxidação proposta neste sistema. Em geral, a velocidade de degradação aumenta com a concentração de íons ferrosos. Há que se observar, que uma grande quantidade de ferro no meio reacional acarretará um aumento na quantidade de sais de ferro inutilizáveis. Além disso, a presença de compostos orgânicos afeta principalmente o comportamento do íon ferroso pois estes competem com os íons ferrosos pelo radical hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ) (ANDREOZI, 1999).

Ao final do tratamento é necessário neutralizar a mistura reacional, que apresenta um pH ácido. Devido à existência de ferro na solução, a elevação do pH provoca a formação de hidróxidos de ferro, que precipitam. De acordo com Tambosi (2005), os fatores relevantes a serem observados no sistema Fenton são os seguintes:

- Concentração de peróxido de hidrogênio: Esta representa o papel crucial na eficiência total do processo de degradação. Geralmente tem sido observado que a eficiência de degradação aumenta com um aumento na dosagem de peróxido de hidrogênio. Entretanto, o peróxido de hidrogênio, se presente em grandes quantidades, atua como um sequestrador de radicais hidroxil, e, portanto, não é recomendado que se use peróxido de hidrogênio em excesso.
- Concentração inicial de poluente, normalmente efluentes com baixas cargas de poluentes são mais facilmente degradados (KWON et al., 1999).

- Temperatura de operação, condições ambientes podem ser usadas com boa eficiência no processo. Em geral a eficiência de degradação não é afetada, mesmo quando a temperatura aumenta de 10 para 40 ° C (LIN e LO, 1997).
- Coagulação química, a coagulação química é um passo recomendado após a oxidação Fenton para manter a concentração de ferro solúvel dentro dos limites permitidos (LIN e LO, 1997).

As principais vantagens e desvantagens do uso do reagente de Fenton, são descritas por Silveira (2017), conforme Quadro 3 a seguir:

Quadro 3 - Vantagens e desvantagens do uso do reagente de Fenton

Vantagens	Desvantagens
Baixo Custo	Ajuste do pH 3-5
Simplicidade na produção dos radicais hidroxila	Ineficiente em ambiente alcalino
Fácil aquisição dos reagentes	Possibilidade de explosão
Produtos da reação não danificam o meio ambiente	Liberação de calor por ser reação exotérmica
Aplicável a uma ampla variedade de compostos orgânicos	Contaminantes orgânicos absorvidos requerem alta concentração dos reagentes
Cinética rápida	-
Em matriz sólida, possibilidade do uso dos óxidos de ferro da matriz	-
Alto potencial de oxidação	-

Fonte: Adaptado Silveira (2017).

## 4. COMPOSTOS CAUSADORES DE ODOR

### 4.1 Compostos de enxofre e sua relação com odor

Compostos químicos orgânicos ou inorgânicos, resultado de atividade bacteriana ou originários de atividade industrial, quando lançados na rede de coleta, podem dar origem a mau cheiro no ambiente. Os desconfortos causados pelos odores trazem efeitos negativos para a indústria e para a qualidade de vida da população vizinha sendo, geralmente, definido pelos fatores frequência, intensidade, duração e gravidade.

A frequência refere-se ao número de vezes que um odor ocorreu, a intensidade refere-se à concentração de um odor, a duração refere-se ao período de tempo em que o odor é percebido e a gravidade refere-se ao caráter do odor (quanto agradável ou desagradável). A intensidade tem recebido a maior atenção por ser considerada a variável principal no controle do odor (SALES, 2014).

Pode-se citar como compostos mais comuns nos processos de tratamento, o gás sulfídrico ( $H_2S$ ), formado a partir da ação de microrganismos sobre sulfatos e outros compostos de enxofre em condições anaeróbias. Este composto é produzido em etapas de baixa circulação do efluente como nos decantadores primários, tanques de estabilização e adensadores de lodo (SNATURAL, 2015). Possui odor desagradável, sendo detectado pela maioria dos indivíduos em concentrações baixas como 2 - 4  $\mu g/L$ .

Isto é reforçado por Trupel (2002), que refere que os compostos de enxofre constituem a maioria das moléculas olfativas encontradas nas estações de tratamento e, sobretudo, o gás sulfídrico constituem-se em moléculas olfativas importantes na geração de maus odores. A liberação depende também do pH do meio sendo que, em condições ácidas, sulfetos e ácidos orgânicos são facilmente liberados para atmosfera.

Conforme Tambosi (2005), os compostos reduzidos de enxofre são representados por um grupo de substâncias como sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), metil-mercaptana ( $CH_3SH$ ), dimetil-sulfeto [ $(CH_3)_2S$ ] e dimetil-dissulfeto [ $(CH_3)_2S^2$ ]. O nível de detecção olfativa destes compostos é apresentado na Tabela 2.

Além dos compostos presentes na Tabela 2, pode ser citada a amônia que ( $NH_3$ ) é encontrada nos esgotos em concentrações relativamente baixas de até 100 mg/L, sendo que concentrações acima deste valor estão associadas a efluentes industriais com alta concentração de proteínas. A amônia também é produzida a partir da quebra dos compostos orgânicos nitrogenados durante o tratamento anaeróbio de lodos. A concentração de detecção é a mesma da concentração limite de exposição ocupacional, 5 mg/L, o que significa que quando presente

em concentrações perceptíveis a amônia já representa um risco potencial a saúde do operador (LUDOVICI, 1997). Já entre os compostos orgânicos que contém o grupo amina (R-NH<sub>2</sub>), o mais conhecido é a Trietilamina (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N, detectável em concentrações de 0,2 µg/L, e as mercaptanas que são compostos orgânicos de enxofre com cheiro desagradável e detectáveis também em baixas concentrações (TRUPEL, 2002).

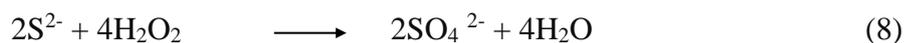
Tabela 2 - Nível de detecção olfativa dos compostos de enxofre

Compostos	Nível de detecção olfativa	
	mg/L	mg/m <sup>3</sup>
SO <sub>2</sub>	1,00 – 5,00	2,50 – 12,50
H <sub>2</sub> S	0,0009 – 0,0085	0,0013 – 0,0119
CH <sub>3</sub> SH	0,0006 – 0,0400	0,0012 – 0,0800
CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	0,0001 – 0,0036	0,00025 – 0,0090
CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub>	0,0001	0,00038

Fonte: adaptado Tambosi (2005).

#### 4.2 Uso de POA's para remoção de sulfetos

Tanto o oxigênio quanto o peróxido de hidrogênio podem ser utilizados na oxidação de sulfetos sendo que, a oxidação com o oxigênio pode ser muito mais lenta. O peróxido de hidrogênio oxida íons sulfeto produzindo enxofre elementar ou íons sulfato dependendo das condições de reação (TEIXEIRA, 2013). Em meio ácido a neutro, a reação ocorre conforme apresentado na Equação (7). Já em solução alcalina, a oxidação ocorre segundo a Equação (8).

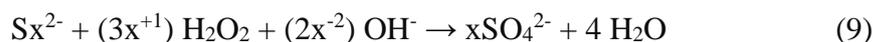


A Equação 8, dependendo da composição do efluente, pode ser lenta. Porém, a presença ou adição de 10 a 20 mg/L de íons Fe<sup>2+</sup> induz um efeito catalisador (reação de Fenton) resultando em tempos de reação da ordem de poucos minutos, a temperatura ambiente.

Em condições alcalinas (Equação 8), a reação é rápida, levando apenas alguns minutos para se completar, a temperatura ambiente, mesmo sem adição de catalisador. Importante considerar o que cita Ludovici (1997), na qual identifica que metais reagem quimicamente com

o sulfeto dissolvido formando sulfetos metálicos insolúveis. A relação estequiométrica da reação quando na presença de Ferro como catalisador é de 1,64 kg  $\text{Fe}^{2+}$ /kg de  $\text{S}^{2-}$ , existindo ligeira variação.

De acordo com Pereira (2006), os compostos de enxofre, em sua maioria, podem ser oxidados com peróxido de hidrogênio. O consumo de peróxido de hidrogênio pode ser previsto segundo as reações químicas, porém uma quantidade adicional pode ser necessária devido à presença de outros contaminantes oxidáveis. Devem ser consideradas também as condições de reação, como temperatura, pH e tempo. Os polissulfetos de fórmula geral  $\text{S}_x^{2-}$  reagem com o peróxido de hidrogênio em meio alcalino, resultando sulfatos e água, Equação (9).



Em meio ácido ou neutro os polissulfetos decompõem-se formando sulfetos e enxofre elementar (Equação 10):



O íon sulfito é totalmente oxidado a sulfato pelo peróxido de hidrogênio, de forma rápida em meio ácido e mais lentamente em meio alcalino (Equação 11).



O íon metabissulfito,  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ , reage de forma semelhante ao sulfito, pois em solução aquosa existe um equilíbrio entre:  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ ,  $\text{HSO}_5^-$  e  $\text{SO}_5^{2-}$ .

Em meio fracamente alcalino o tiosulfato é oxidado pelo peróxido de hidrogênio, sem a presença de catalisador, em alguns minutos. Em meio fortemente alcalino a oxidação é praticamente instantânea (Equação 12).



Em meio ácido, na presença de catalisadores metálicos, a oxidação leva à formação de tetrationato (Equação 13).



Em meio fortemente ácido, o tiosulfato se decompõe em enxofre e sulfito.

As mercaptanas à temperatura ambiente e sem catalisador, são oxidadas de forma lenta pelo peróxido de hidrogênio (Equação 14).



Conforme Silva e Azevedo (2019), a utilização de peróxido de hidrogênio pode ser uma alternativa à utilização de sais de ferro, pelo fato de oxidarem sulfeto à sulfato, não incrementarem matéria orgânica ao efluente e nem tão pouco causar danos estéticos ao mesmo, como aumento de cor ao efluente.

## 5. METODOLOGIA

O presente trabalho foi realizado em 03 etapas, a etapa 1 consistiu na realização dos testes preliminares para caracterização do efluente neutralizado a ser trabalhado, com intuito da verificação da composição do mesmo e identificação da presença eventual de interferentes; a descrição detalhada dos ensaios realizados é apresentada na Tabela 6. Foi definido como teste principal, a análise de sulfetos, com a finalidade de identificar se a proposta possuía condições mínimas de avanço, levando em consideração o planejamento inicial das concentrações dos reagentes, do pH e dos tempos reacionais baseados nos trabalhos publicados e nos testes realizados por Tambosi (2005) e Rabelo (2005).

Convém considerar que a etapa 1 do experimento é um teste preliminar, e neste, alterações propositais são inseridas nas variáveis de entrada ou de controle do sistema, com o objetivo de identificar variações de resposta ou de saída, sendo as características de interesse a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$ , o pH do meio reacional inicialmente neutro e o tempo total de reação de 4 horas (com 1 hora de agitação e 3 horas de repouso). Os testes de validação inicialmente sugeridos é o percentual de redução do teor de sulfetos em mg/L, sendo esta variável de respostas obtida a partir dos testes de sulfeto total.

Na etapa 2 foi realizado um planejamento fatorial de experimentos  $2^k$ , tendo como variável de resposta a redução da concentração de sulfetos, considerando a relação com os fatores de concentração de Peróxido de hidrogênio, íons ferrosos e tempo de reação.

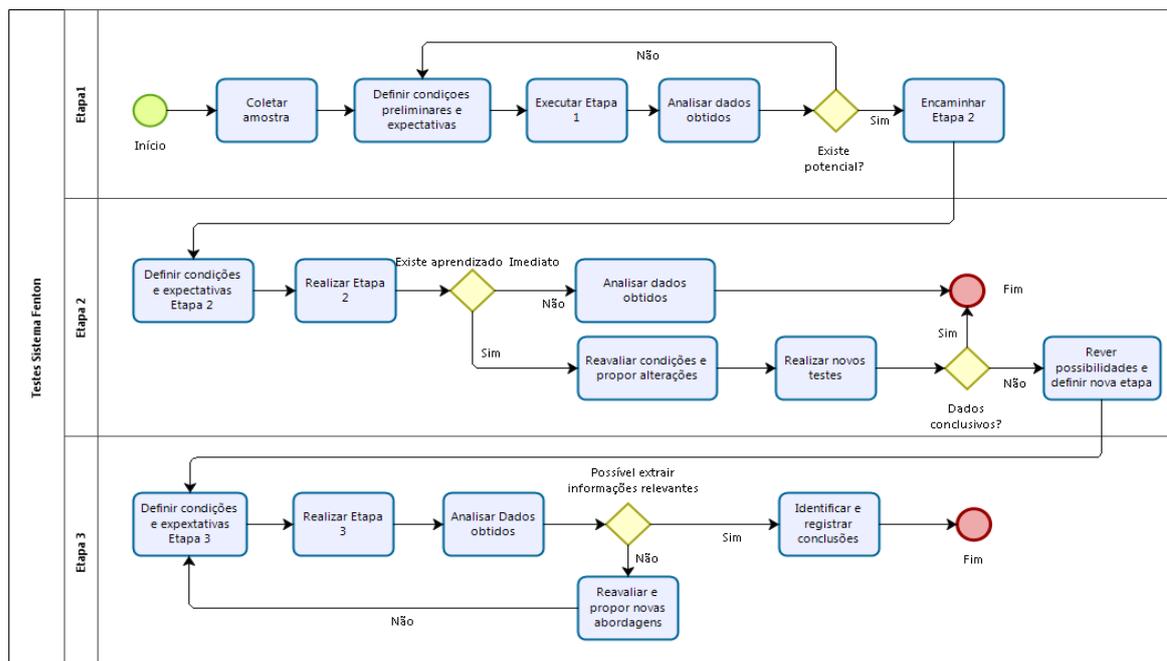
A etapa 3 consistiu na consolidação das informações relevantes obtidas durante a etapa 2, considerando os resultados obtidos de redução de sulfetos totais, a partir de experimento com planejamento fatorial  $2^k$ , tendo como objetivo a utilização com maior otimização na definição das concentrações dos reagentes tendo como objetivo a melhoria dos resultados obtido.

A análise da variável de controle – sulfetos totais, está fundamentada no método de azul de metileno, o qual é baseado na reação de sulfeto, cloreto férrico e dimetil-p-fenilendiamina para produzir azul de metileno, sendo fosfato de amônio adicionado após desenvolvimento de cor para remover a cor do cloreto férrico. O procedimento é aplicável a concentrações de sulfeto entre 0,1 e 20mg/L, conforme método 4500-S<sup>2-</sup> D. Método Azul de Metileno - *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition*.

A sistemática resumida está apresentada na Figura 4 abaixo.

- (i) Etapa 1 – Caracterização da amostra e experimentos preliminares;
- (ii) Etapa 2 – Planejamento experimental inicial;
- (iii) Etapa 3 – Planejamento experimental final.

Figura 4 – Fluxograma com o planejamento do trabalho detalhando as atividades a serem realizadas dentro de cada uma das três etapas.



Fonte: Autoria própria (2020).

Os testes das etapas 1, 2 e 3 foram realizados no laboratório de controle de processos e meio ambiente de uma empresa de papel e celulose localizada no estado do Rio Grande do Sul que forneceu as amostras de efluentes para este projeto e os testes experimentais. Cabe ainda citar que o laboratório é acreditado à norma ISO/IEC 17.025:2015

### 5.1. Materiais e métodos

Para a realização das análises, preparação e tratamento das amostras, em todas as três etapas do projeto foram utilizados os equipamentos devidamente calibrados e monitorados segundo critérios de verificação determinados pelas normas internas, descritos no Quadro 4.

Quadro 4 - Equipamentos utilizados para execução das análises

Análise	Equipamento	Marca	Modelo
Preparação	Agitador Magnético	Fisatom	502
Sulfetos	Fotocolorímetro	Metrohm	662
Sulfetos	pH-Metro	Mettler	Sevенеasy

Fonte: Autoria própria (2020).

Todos as condições de amostragem e preservação obedecem aos procedimentos definidos no *SMEWW - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition*.

## 5.2. Etapa 1 - Caracterização inicial

Em 25 de abril de 2019, foi coletada uma amostra de 5 litros de amostra do efluente de entrada da estação de tratamento de efluentes (efluente neutralizado) e inicialmente foram realizados os ensaios de DBO<sub>5</sub>, DQO, fenóis, sólidos sedimentáveis, sólidos suspensos totais, sulfeto, coliformes termotolerantes, fósforo total, mercúrio, nitrogênio total, óleos e graxas minerais, pH e cloretos. Estes parâmetros foram avaliados conforme as recomendações e comentários de Firak (2019), não sendo identificados resultados que inviabilizavam a sequência dos testes.

Foram coletados 5 litros de amostra do efluente neutralizado, em 06 de maio de 2019. A amostra foi levada a temperatura ambiente para realização dos testes e medido o pH da amostra “*In Natura*”. Após a preparação inicial, a amostra teve seu pH ajustado para 6,8 utilizando solução de HCl 2M (Merck) e 500 mL foram transferidos para 04 béqueres previamente limpos. Após, foram adicionadas as concentrações definidas de soluções de peróxido de hidrogênio (Quimesp) e de sulfato ferroso (Merck), conforme Tabela 3. As referências para esta definição inicial basearam-se nos trabalhos publicados e nos testes realizados por Tambosi (2005) e Rabelo (2005).

Tabela 3 – Ensaios iniciais realizados durante a etapa 1 de avaliação preliminar.

Experimento	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)
1	50	40
2	100	40
3	300	60
4	500	60

Fonte: autoria própria (2019).

As condições estipuladas foram de agitação moderada, com tempo de agitação máximo de 1 h, com tempo de repouso de 3 horas após agitação. Após, foram realizadas as análises de sulfetos totais, verificando os resultados da amostra inicial sem tratamento (*In Natura*) e dos testes mencionados, conforme Tabela 3, avaliando o percentual de remoção destes parâmetros.

### 5.3. Etapa 2 - Planejamento experimental inicial

Nesta etapa, as concentrações de peróxido ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) em 50 e 500 mg/L e as do íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) foram definidas em 10 e 50 mg/L, as variações de pH em neutro (aproximadamente pH 6,8) e ácido (aproximadamente pH 4,0). Essas proporções e quantidades foram estabelecidas com base em testes preliminares e nas informações obtidas na literatura consultada (TAMBOSI, 2005; ARAÚJO et.al., 2009; ERTUGAY e ACAR, 2017; ALVES 2006).

A amostra de efluente neutralizado foi coletada em 06 de junho de 2019, com base nos resultados e no descrito pelos autores mencionados foi realizado o planejamento do experimento fatorial com o MINITAB® 19 e formatado o experimento na seguinte modelagem: Planejamento experimental do tipo fatorial, com 3 fatores e triplicata no ponto central, apresentado na Tabela 4. Neste estudo, o planejamento fatorial considera 2 níveis e 3 fatores, sendo a variável de resposta a concentração de sulfetos.

Tabela 4 - Matriz de planejamento fatorial  $2^k$  - Etapa 2

Experimento	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mg/L)	$\text{Fe}^{2+}$ (mg/L)	pH
1	50	10	4,00
2	50	50	4,00
3	50	10	7,00
4	50	50	7,00
5	275	30	5,50
6	275	30	5,50
7	275	30	5,50
8	500	10	4,00
9	500	50	4,00
10	500	10	7,00
11	500	50	7,00

Fonte: autoria própria (2019).

Foram utilizados 10 litros de amostra do efluente neutralizado sem adição de reagentes para preservação, considerando que análise foi realizada na mesma data da coleta, após estabilização da temperatura com ambiente, na sequência foi separada uma amostra “*in natura*” do efluente neutralizado e na continuidade, foram realizados os ensaios de sulfetos. Os ajustes do pH foram realizados utilizando solução de HCl 2M (Merck). As concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  (a partir de sulfato ferroso Merck) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Quimesp) adicionadas sob agitação, mantendo a reação de 22 horas, após este período, coletaram-se alíquotas para as análises anteriormente mencionadas.

#### 5.4. Etapa 3 - Planejamento experimental final

Ao analisar os resultados obtidos na etapa 2 e considerando as observações feitas por Brito (2015), o que comenta que quando há excesso de peróxido de hidrogênio, pode ocorrer a reação deste com o radical hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ), gerando o radical hidropoxila ( $\text{OH}_2\bullet$ ), o qual possui um potencial de redução menor que o  $\bullet\text{OH}$ , causando prejuízo ao processo de degradação e ainda de acordo com Souza (2011) o radical hidroxil pode oxidar o íon Ferroso, prejudicando o processo de reação do  $\bullet\text{OH}$  com os compostos alvo.

Para concentrações altas  $\text{Fe}^{2+}$  há um decréscimo da constante cinética. Essa redução na taxa de reação sob condições de excesso de  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{H}_2\text{O}_2$  que é rapidamente convertido em radicais hidroxil e estes, por sua vez, podem se combinar com outros radicais hidroxil produzindo  $\text{H}_2\text{O}_2$ . (TORRES, 2019). Geralmente pH acima de 5,0 íons de ferro se precipitam na forma de hidróxidos insolúveis ( $\text{FeOH}_3$ ), o que diminui a interação com peróxido de hidrogênio e que por outro lado, em pH abaixo de 2,5, as altas concentrações de íons hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) podem sequestrar os radicais hidroxil, o que diminui a velocidade de degradação, e que a aplicabilidade ideal em termos de pH para o processo Fenton é de aproximadamente 3,5 a 4,0 (SILVEIRA, 2017).

Com base exposto acima e que esta etapa tem como finalidade adequar as concentrações dos reagentes, buscando além de evitar possíveis desperdícios dos mesmos e verificar condições em que a relação de redução seja benéfica foi planejado o experimento da etapa 3, definindo as concentrações de peróxido de hidrogênio, íon ferroso e pH, para um tempo de reação de 24 horas, conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Matriz de planejamento fatorial  $2^k$  - Etapa 3

Experimento	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mg/L)	$\text{Fe}^{2+}$ (mg/L)	pH
1	10,0	2,0	5,5
2	10,0	2,0	4,0
3	10,0	5,0	5,5
4	10,0	5,0	4,0
5	30,0	3,5	4,75
6	30,0	3,5	4,75
7	30,0	3,5	4,75
8	50,0	2,0	5,5
9	50,0	2,0	4,0
10	50,0	5,0	4,0
11	50,0	5,0	5,5

Fonte: autoria própria (2020).

Para amostra coletada em 21 de agosto de 2019, foram separados 10 litros de amostra de efluente neutralizado – Amostra *In Natura*. Com o cuidado de deixar amostra estabilizar à temperatura ambiente, evitando aeração ou agitação excessiva da amostra para preservar o máximo de sulfetos presentes. Da amostra *In Natura* foram separados 500 ml para cada sequência do teste e também tratadas as amostras para análises de sulfetos.

A preparação do experimento seguiu a seguinte ordem; ajuste do pH com solução de HCl 1M (Merck), adição do volume de  $\text{Fe}^{+2}$  (a partir de sulfato ferroso Merck) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Quimesp). Foram segregadas as alíquotas de 500 ml da amostra e adicionados os reagentes considerando adição de peróxido de hidrogênio e da solução de  $\text{Fe}^{+2}$ , mantidos sob agitação moderada, conforme Figura 5 abaixo.

Figura 5 - Bancada de ensaios para os experimentos planejados para etapa 3.



Fonte: autoria própria (2019).

Com base nos resultados e no descrito pelos autores já mencionados anteriormente, foi realizado o planejamento do experimento fatorial com o Minitab® 19 e formatado o experimento na seguinte modelagem: planejamento experimental do tipo fatorial, com 3 fatores e triplicata no ponto central, apresentado na Tabela 5. Ao final de 24 horas foram retiradas alíquotas das amostras de 01 até 11 para ensaio de sulfetos.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. Resultados e discussão da etapa 1 - Caracterização inicial

Inicialmente, foram realizados ensaios no efluente neutralizado coletado em 25 de maio de 2019, conforme observa-se na Tabela 6, com o propósito de identificar os valores das principais variáveis do projeto.

Foram ainda obtidas outras informações relevantes para o início das atividades, tais como a presença de contaminantes ou mesmo interferentes que inviabilizassem a execução do projeto ou da análise de controle, neste caso a determinação de sulfetos em valores abaixo de 1 mg/L.

Tabela 6 - Caracterização da amostra de efluente neutralizado

Parâmetros	Resultados
DBO <sub>5</sub> , mg (O <sub>2</sub> )/L	395
DQO, mg (O <sub>2</sub> )/L	1.059
Fenóis, mg/L	0,19
Sólidos sedimentáveis, mL/L	1,0
Sólidos Suspensos Totais, mg/L	42
Sulfeto, mg (S <sup>-2</sup> )/L	0,30
Coliformes Termotolerantes, NMP/100mL	<1
Fósforo Total, mg/L	2,6
Mercúrio, mg/L	<0,0005
Nitrogênio Total Kjeldahl, mg(N)/L	<5
Óleos e Graxas Minerais, mg/L	<10
pH	9,0
Cloreto como Cl <sup>-1</sup> , mg/L	607

Fonte: autoria própria (2019).

De acordo com Firak (2019), não se identifica nenhum resultado ou parâmetro que possa inicialmente ser considerado como adverso aos testes com o sistema Fenton. Especificamente, verificando o resultado de sulfetos de 0,30 mg S<sup>2-</sup>/L, o mesmo está dentro dos limites reacionais de 0,2 a 0,32 mg/L, referido por Ramos (2014) e o resultado da DQO de 1.059 mg O<sub>2</sub>/L também abaixo do limite máximo de 5 g/L a ser trabalhado dentro das condições normais para os POA's, conforme (ANDREOZZI et al., 1999). Com base os resultados da caracterização obtidos de para a amostra e suportado pelas informações disponíveis na literatura consultada foi mantida

a sequência de ensaios, sendo realizados os testes preliminares com base na remoção de sulfetos, conforme planejamento descrito anteriormente.

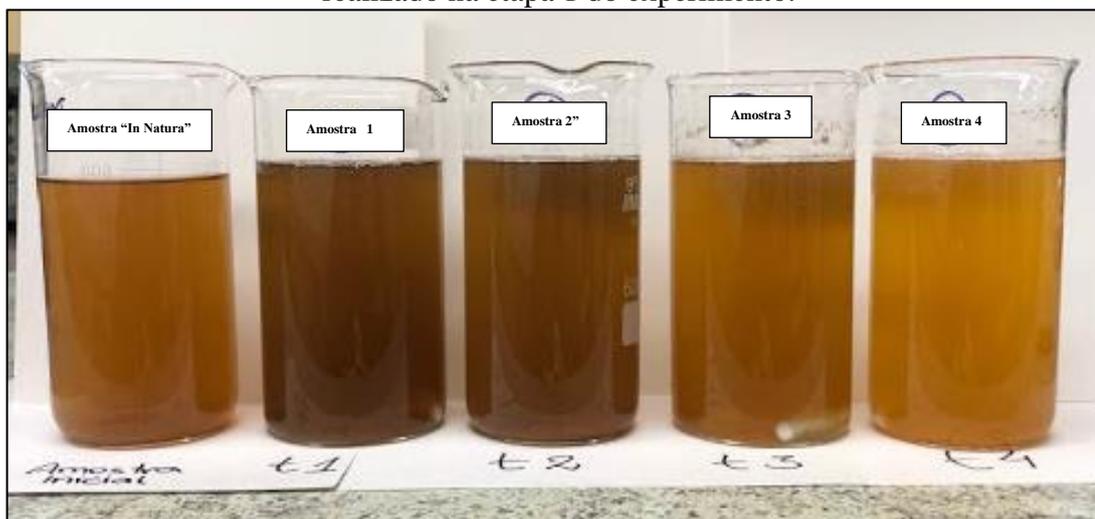
Para amostra coletada em 06 de maio de 2019, na qual para a mesma sem tratamento (*In Natura*) foram observados os resultados sulfetos de 0,67 mg S<sup>2-</sup>/L. O percentual de redução dos resultados de sulfetos é apresentado na Tabela 7 e na Figura 6 a diferença visual entre os diferentes níveis de adição dos reagentes. O tempo total de reação nesta etapa foi de 4 horas.

Tabela 7 - Resultados preliminares do sistema Fenton

Experimento	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	% de Redução
1	50	40	76
2	100	40	69
3	300	60	57
4	500	60	69

Fonte: autoria própria (2019)

Figura 6 – Aspecto visual das amostras com tratamento realizado conforme planejamento realizado na etapa 1 do experimento.



Fonte: autoria própria (2019).

É possível verificar uma redução nos valores de sulfetos de 57% até 76%, partindo-se de um resultado inicial de sulfetos de 0,67 mg/L na matriz estudada. Este potencial de redução é promissor, validando o citado na literatura sobre a capacidade de oxidação de compostos contendo sulfetos pelo sistema Fenton (TEIXEIRA, 2013). Com base nestas informações e na potencialidade identificada nesta etapa, optou-se pela continuidade do projeto.

## 6.2. Resultados e discussão da etapa 2 - Planejamento experimental inicial

As quantidades dos reagentes e pH foram estabelecidas com base em testes preliminares e nas informações obtidas na literatura consultada (TAMBOSI, 2005; ARAÚJO et.al., 2009; ERTUGAY e ACAR, 2017; ALVES 2006).

Para amostra coletada em 06 de junho de 2019, para a mesma sem tratamento (*In Natura*) foram observados os resultados sulfetos de 0,18 mg/L. O percentual de redução dos resultados de sulfetos após 22 horas de reação, são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados do planejamento experimental da etapa 2

Experimento	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	pH	% Redução
1	50	10	4,00	67%
2	50	50	4,00	72%
3	50	50	7,00	61%
4	50	10	7,00	74%
5	275	30	5,50	78%
6	275	30	5,50	78%
7	275	30	5,50	72%
8	500	50	7,00	-33%
9	500	10	7,00	-39%
10	500	10	4,00	78%
11	500	50	4,00	-17%

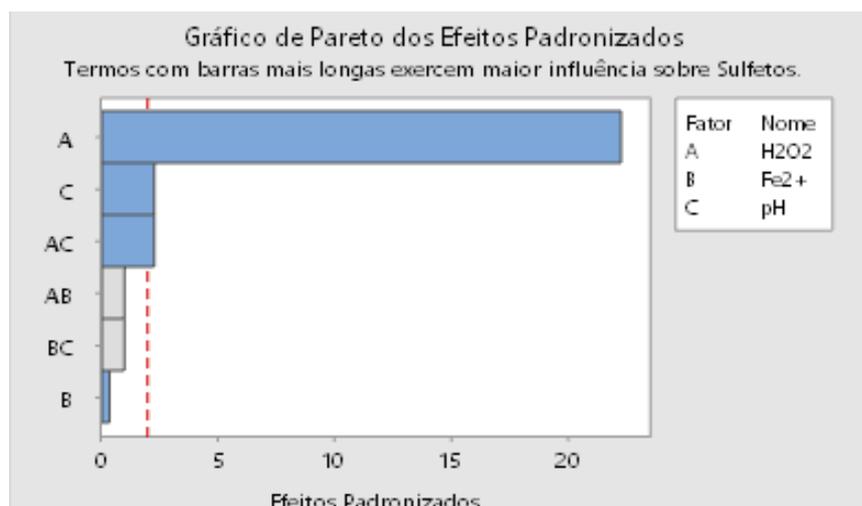
Fonte: autoria própria (2019).

Os percentuais negativos nas amostras 8, 9 e 11 indicam a ocorrência de contaminação ou reação em paralelo que gerou subproduto contendo enxofre que interferiu no resultado, pois o resultado foi superior ao valor inicial da amostra sem tratamento, conforme se identifica na Tabela 8, visto que em todos estes casos (amostras 8, 9 e 11) a concentração do peróxido de hidrogênio é a maior utilizada - 500 mg/l e no pH mais elevado, ou seja, o menos recomendado para esta reação.

Esse fato é descrito por Silveira (2017), observa que o peróxido de hidrogênio, quando utilizado em excesso, pode também atuar como sequestrador de radicais hidroxila, formando o radical hidroperoxila (HO<sub>2</sub>•), o qual possui menor potencial de oxidação e também tem o poder de consumir os radicais hidroxila. Tal fato acontece quando a concentração de Fe<sup>2+</sup> no meio é baixa em relação à do Fe<sup>3+</sup>, uma vez que a reação entre Fe<sup>3+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é muito mais lenta que a reação de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença de Fe<sup>2+</sup>.

Os resultados dos experimentos 5, 6 e 10 apresentaram redução de 78% dos teores de sulfetos, sendo estes os maiores valores individuais verificados nesta etapa. Através da análise de regressão múltipla para sulfetos (variável alvo) após 22 horas de reação com o auxílio do software Minitab® 19, construiu-se o gráfico de Pareto para avaliar os efeitos significativos, conforme Figura 7.

Figura 7- Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados, considerando sulfetos como varável de saída, para um nível de significância de 90% – Etapa 2



Fonte: autoria própria (2020)

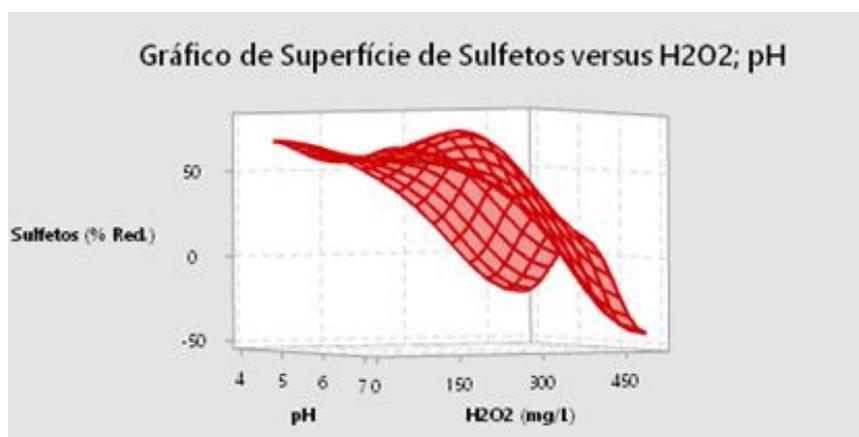
Segundo os cálculos realizados, verifica-se que 99,3% da variação de sulfetos em 22 horas de reação pode ser explicada pelo modelo proposto. A utilização da regressão múltipla para sulfetos, considerando a avaliação de significância de 90%, identifica que existe uma relação estatisticamente significativa entre a variável Y e as variáveis X, pois foi obtido um número  $p < 0,001$  indicando que o resultado é “altamente significativo”, isto significa que a correlação que está sendo testada é muito provavelmente verdadeira. O  $R^2$  obtido foi de 0,998 indicando que o modelo explica a variabilidade dos dados de resposta ao redor de sua média. A equação 15 a seguir foi obtida a partir do modelo proposto.

$$\text{Sulfetos (mg/L)} = 8,0 - 0,2255 \times [\text{H}_2\text{O}_2] + 8,603 \times [\text{Fe}^{2+}] - 0,1440 \times [\text{Fe}^{2+}]^2 \quad (15)$$

Conforme pode ser verificado no gráfico de superfície que exibe a relação tridimensional em duas dimensões, com as variáveis nos eixos x e y, e a variável resposta (z) temos nas concentrações mais baixas de peróxido e no pH mais ácido os valores mais baixos de sulfetos

(mg/L), indicando maior eficiência do experimento proposto nesta fase, conforme se verifica na Figura 8.

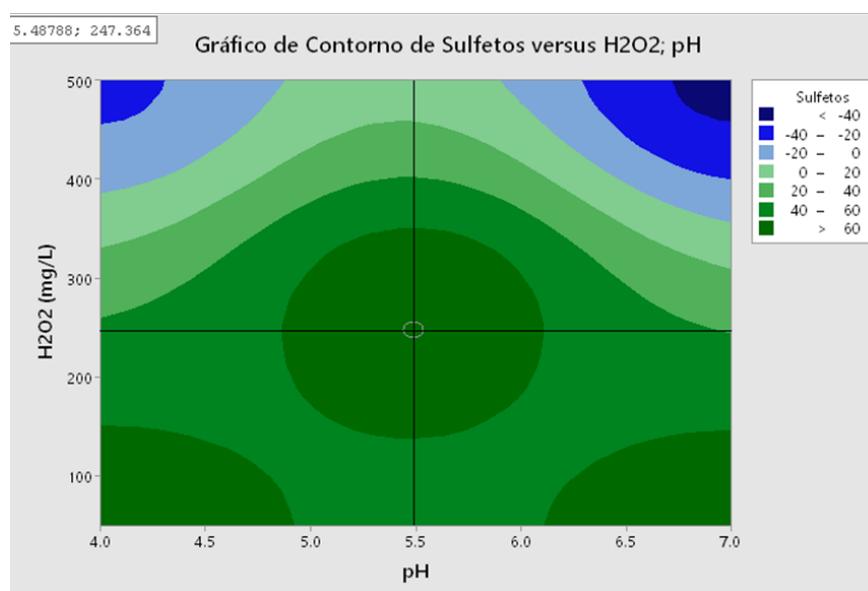
Figura 8 - Gráfico de superfície da etapa 2 considerando sulfetos como a variável de resposta (z) e a concentração de peróxido no eixo x e o pH no eixo y.



Fonte: autoria própria (2020)

É possível identificar na Figura 9 que o pH de máxima redução situa-se entre 5,0 e 6,0, para uma concentração de peróxido de hidrogênio de 150 mg/L a 310 mg/L, onde para este intervalo temos a estimativa de resultados de redução de sulfetos maiores que 60%.

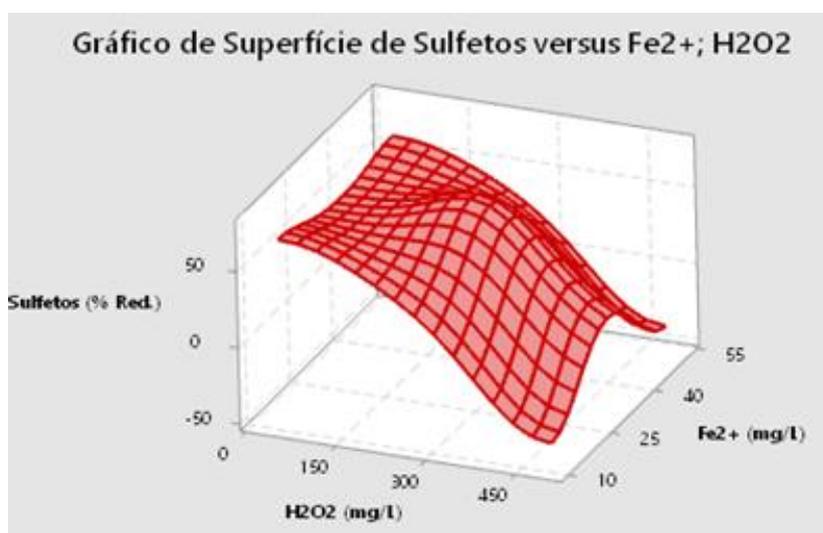
Figura 9 - Gráfico de contorno com resultados da etapa 2, com sulfetos a variável de resposta e a concentração de peróxido no eixo y e o pH no eixo x.



Fonte: autoria própria (2020)

De forma semelhante ao avaliar as relações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e íon ferroso temos nas concentrações menores de peróxido e de  $\text{Fe}^{2+}$  os resultados mais baixos de sulfetos (mg/L), indicando maior eficiência do experimente proposto nesta fase, conforme na Figura 10 a seguir.

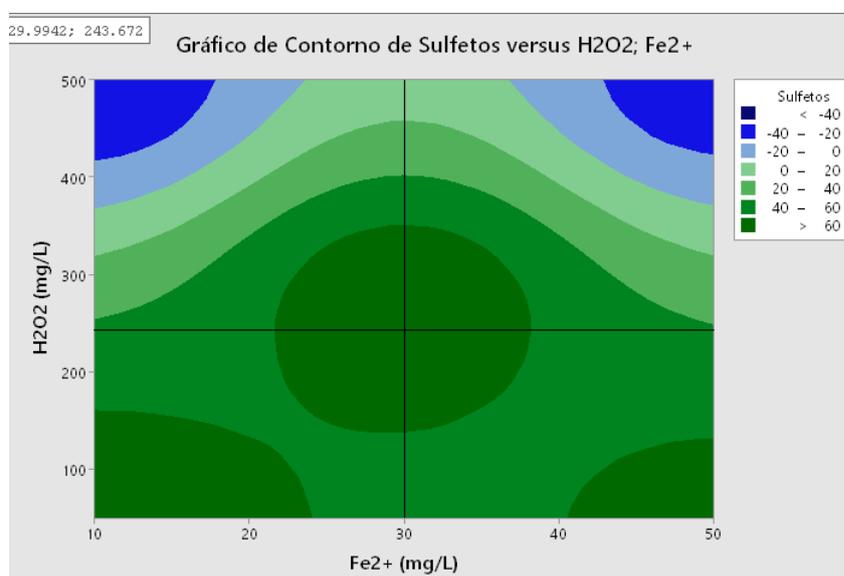
Figura 10 - Gráfico de superfície da etapa 2 considerando sulfetos como a varável de resposta (z) e a concentração de peróxido no eixo x e o íon ferroso no eixo y.



Fonte: autoria própria (2020).

A análise das informações através da Figura 11, permite identificar que a concentração de íon ferroso na faixa de aproximadamente 22 mg/L a 39 mg/L e de  $\text{H}_2\text{O}_2$  entre 150 mg/L e 310 mg/L, a estimativa de resultados de redução de sulfetos maiores que 60%.

Figura 11 - Gráfico de superfície – Etapa 2, sulfetos como variável de resposta e a concentração de peróxido no eixo y e o íon ferroso no eixo x



Fonte: autoria própria (2020).

Considerando os resultados obtidos nesta etapa, foi possível identificar condições para estipular as variáveis de concentração de peróxido, concentração do íon ferroso, pH e tempo de reação para etapa 3.

Mesmo observando reduções próximas a 78% dos teores de sulfetos, se identifica uma oportunidade na próxima etapa de pesquisa (etapa 3), de otimização das concentrações dos reagentes envolvidos, onde mesmo que os resultados não estejam em patamares idênticos aos da etapa 2, seja possível minimizar os efeitos já discutidos da dosagem excessiva de peróxido de hidrogênio. Conforme comenta Souza (2011), a avaliação da concentração otimizada nas reações de Fenton é fundamental para a produção de bons resultados e evitar o desperdício de  $H_2O_2$ . Além disso, em condições altamente oxidantes onde um excesso de  $H_2O_2$  está presente, o  $Fe^{2+}$  é rapidamente convertido a  $Fe^{3+}$  impactando na capacidade oxidativa (TORRES, 2019).

### 6.3. Resultados e discussão da etapa 3 - Planejamento experimental final

Considerando as razões já expostas no capítulo 5, foram estabelecidas as devidas concentrações dos reagentes a serem utilizadas nesta etapa. Para amostra coletada em 21 de agosto de 2019, para a mesma sem tratamento (*In Natura*) foram observados os resultados sulfetos de 0,22 mg/L. Os percentuais de redução dos teores de sulfetos nas amostras tratadas com reagente de Fenton são apresentados na Tabela 9. O tempo total de reação foi de 24 horas, incluindo o período de agitação de 1 hora.

Tabela 9 – Resultados do planejamento experimental da etapa 3

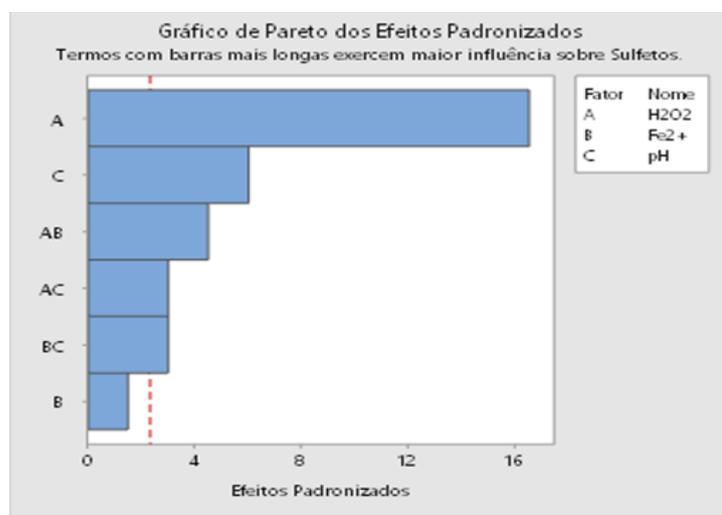
Experimento	$H_2O_2$ (mg/L)	$Fe^{2+}$ (mg/L)	pH	% de Redução
1	10	5,0	5,5	0%
2	10	2,0	5,5	0%
3	10	5,0	4,0	0%
4	10	2,0	4,0	9%
5	30	3,5	4,75	41%
6	30	3,5	4,75	41%
7	30	3,5	4,75	45%
8	50	5,0	4,0	36%
9	50	2,0	5,5	14%
10	50	2,0	4,0	32%
11	50	5,0	5,5	27%

Fonte: autoria própria (2020).

Foram obtidos nesta etapa, com a diminuição das concentrações dos reagentes e otimização do experimento resultados individuais superiores a 40% de redução dos teores de

sulfetos. Através da análise realizada de regressão múltipla para sulfetos após o tempo de reação, com o auxílio do Minitab® 19, se verifica que a linha vermelha é o tamanho do efeito do nível de significância de 90%, conforme Figura 12.

Figura 12 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados, considerando sulfetos como variável de saída, para um nível de significância 90% – Etapa 3



Fonte: autoria própria (2020).

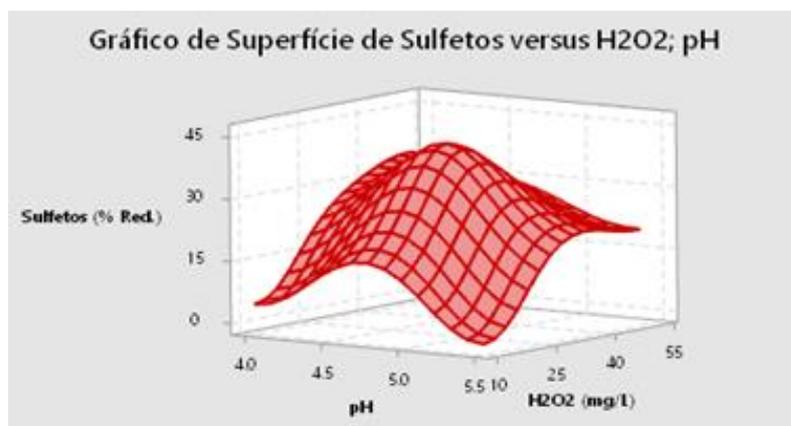
Segundo os cálculos realizados 97,06% ( $R^2$  de 0,971) da variação de sulfetos pode ser explicado pelo modelo proposto. Através da utilização da regressão múltipla para sulfetos, com a avaliação de significância de 90%, se identifica que existe uma relação estatisticamente significativa entre a variável Y e as variáveis X, pois foi obtido um número  $p < 0,001$  indicando que o resultado é “altamente significativo”, isto significa que a hipótese que está sendo testada é muito provavelmente verdadeira. A equação 16 a seguir foi obtida a partir do modelo proposto.

$$\text{Sulfetos} = -0,5 + 4,375 \times [\text{H}_2\text{O}_2] - 2,65 \times [\text{Fe}^{2+}] - 6,06 \times \text{pH} - 0,06913 \times [\text{H}_2\text{O}_2]^2 + 0,1136 \times [\text{H}_2\text{O}_2] \times [\text{Fe}^{2+}] \quad (16)$$

Mesmo que tenham sido obtidos na etapa 2 resultados de redução do teor de sulfetos de 61% a 78%, é fundamental destacar a importância dos resultados obtidos nesta etapa 3, na qual temos a diminuição significativa dos riscos de sobredosagem e desperdício de reagentes químicos, mitigando efeitos colaterais indesejáveis, pois com uma redução de aproximadamente 10 vezes a concentração de peróxido e íon ferroso, a eficiência do processo se manteve acima de 50% da capacidade identificada na etapa 2. Conforme pode ser verificado no gráfico de superfície na Figura 13, que exhibe a relação tridimensional em duas dimensões,

com as variáveis nos eixos x e y, e a variável resposta (z) temos nas concentrações mais baixas de peróxido (aproximadamente 30 mg/L) e no pH mais ácido (entre 4,5 e 5,0) os valores mais baixos de sulfetos (mg/L), indicando maior eficiência do experimente proposto nesta fase, conforme se verifica na Figura 13.

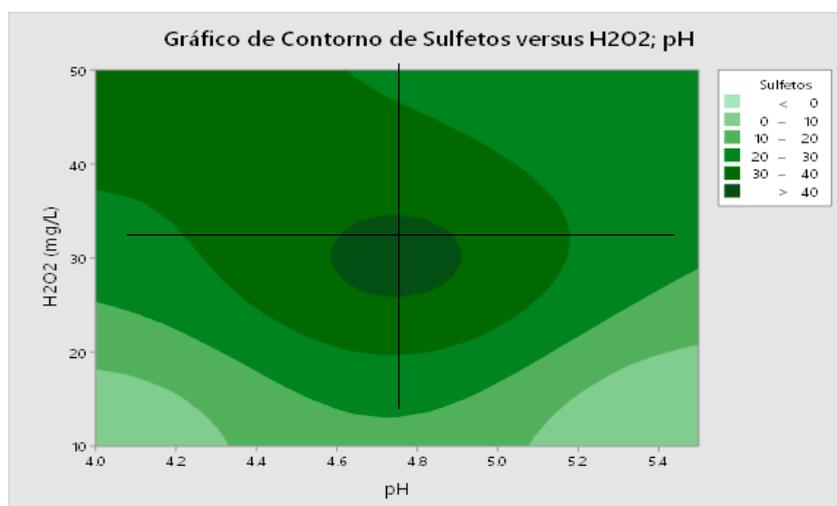
Figura 13 - Gráfico de superfície da etapa 3, considerando sulfetos como a variável de resposta (z) e a concentração de peróxido no eixo x e pH no eixo y.



Fonte: autoria própria (2020).

É possível identificar, conforme Figura 14, que o pH ideal nesta etapa situa-se entre 4,6 e 4,9 para uma concentração de peróxido de hidrogênio de 25 mg/L a 35 mg/L, e para este intervalo temos a estimativa de resultados de redução de sulfetos maiores que 40%.

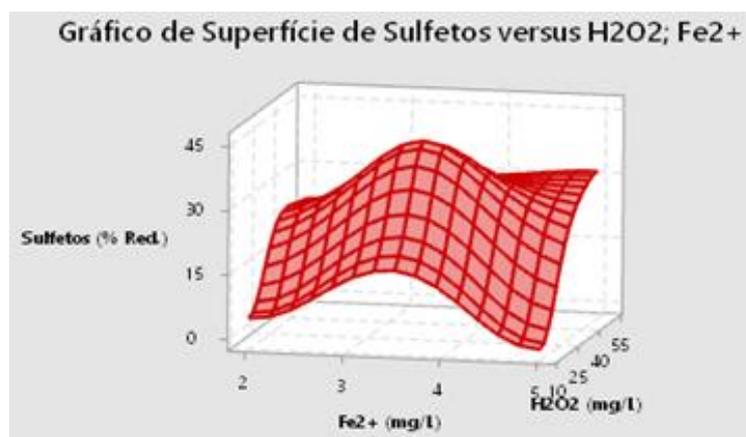
Figura 14 - Gráfico de contorno com resultados da etapa 3, com sulfetos a variável de resposta e a concentração de peróxido no eixo y e o pH no eixo x.



Fonte: autoria própria (2020).

Conforme pode ser verificado no gráfico de superfície que exibe a relação tridimensional em duas dimensões, com as variáveis nos eixos x e y, e a variável resposta (z) temos nas concentrações intermediárias de peróxido (aproximadamente 30 mg/L) e na concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de aproximadamente 3,5 mg/L os valores mais baixos de sulfetos (mg/L), indicando maior eficiência do experimento proposto nesta fase, conforme se verifica na Figura 15.

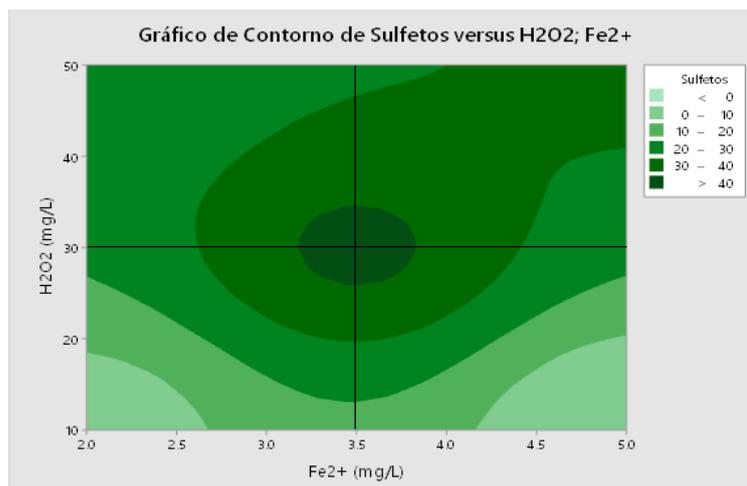
Figura 15 - Gráfico de superfície da etapa 3, considerando sulfetos como a variável de resposta (z) e a concentração de peróxido no eixo x e íon ferroso no eixo y



Fonte: autoria própria (2020).

Esta informação pode ser confirmada ao avaliar o gráfico de contorno abaixo, temos nas concentrações de peróxido no intervalo de 28 mg/L a 34 mg/L e nas concentrações de 3,2 a 3,8 mg/L de  $\text{Fe}^{2+}$  a estimativa dos resultados de redução sulfetos maior que 40%, indicando maior eficiência do experimento proposto nesta fase, de acordo com o apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Gráfico de contorno com resultados da etapa 3, com sulfetos a variável de resposta e a concentração de peróxido no eixo y e íon ferroso no eixo x.



Fonte: autoria própria (2020).

Os resultados obtidos na etapa 3 são satisfatórios, pois, a redução das concentrações dos reagentes foi significativa e mesmo assim os percentuais de redução de sulfetos atingiram patamares de até 45%. Os dados compilados com as informações mais relevantes obtidas durante as 3 etapas de experimentos realizados são apresentados no Quadro 5 a seguir.

Quadro 5 - Resultados compilados

Parâmetros	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
Maior redução obtida de sulfetos (%)	76%	78%	45%
Concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L)	50	275	30
Concentração de Fe <sup>+2</sup> (mg/L)	40	30	3,5
pH	6	5,5	4,75
Tempo (horas)	4	22	24

Fonte: Autoria própria (2020).

Foi possível verificar que a adição do reagente de Fenton ao efluente durante processo de tratamento, que oxidam ou precipitam os sulfetos em geral, ou ionizam o H<sub>2</sub>S(aq) (HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>) impedindo a sua liberação para a fase gasosa, como H<sub>2</sub>S (g), desta forma diminuindo significativamente a geração de gases mal odorosos. A principal vantagem da utilização do peróxido de hidrogênio é que, além de oxidar os sulfetos, ele se decompõe em H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub>.

Considerando os dados da etapa 3 a proposta apresenta-se adequada visto que foram observadas reduções das concentrações de sulfetos na amostra estudada, com otimização em relação ao uso de reagentes químicos e da identificação da melhor faixa de pH de trabalho, com resultado de até 45% de redução do teor de sulfetos.

## 7. CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a eficiência do processo Fenton, na oxidação de compostos contendo enxofre, contribuintes na poluição por odor nas atividades de tratamento de efluentes líquidos industriais na área de papel e celulose, com potencialidade de extrapolação do conhecimento e informações obtidas para outros sistemas de tratamento de efluentes onde problemas de poluição por odor possam ocorrer.

Os dados obtidos da etapa 1, apresentaram resultados de diminuição dos teores de sulfetos que indicaram a potencialidade do projeto e de que os objetivos específicos da proposta inicial poderiam ser alcançados, se mantido o aprimoramento do experimento nas etapas 2 e 3.

Na etapa 1, foram utilizadas concentrações mais elevadas de reagentes com o propósito de identificar a viabilidade da oxidação de compostos de sulfetos, nesta a maior redução identificada foi de 76%. Desta forma foi possível atender ao primeiro objetivo específico onde iniciou-se um planejamento de experimentos variando as concentrações de peróxido de hidrogênio, íon ferroso, pH e tempo de reação no processo Fenton, para identificar a potencialidade do projeto.

Confirmada a hipótese inicial, foi realizado o planejamento de experimentos da etapa 2 e nesta foi possível verificar que a maior redução da carga de sulfetos foi nas amostras 2, 7, 9, ambas com redução de 78% da concentração de sulfetos, sendo que a menor relação [9]:[1], entre os reagentes foi das amostras 2 e 9, convém considerar as questões de volumes e efeitos colaterais a partir das altas concentrações dos reagentes utilizados é importante nesta avaliação do experimento, conforme apresentado na tabela 10 e já comentado anteriormente através das referências consultadas na construção deste projeto.

Com base nestes resultados e validados através da análise estatística dos resultados pela análise de regressão múltipla com um  $R^2$  de 0,993, com base nos resultados obtidos considera-se que o segundo objetivo específico foi atendido, pois possível identificar os parâmetros significativos no processo Fenton para a remoção de sulfetos, sendo neste caso a concentração de  $H_2O_2$ , a concentração do íon ferroso, o pH e o tempo de reação.

Fundamentado nas informações obtidas nas etapas anteriores e orientado pelos objetivos propostos foi realizada a etapa 3, onde o melhor resultado individual identificado são as amostras 5, 6 e 7, com resultados de redução de 41 a 45% dos valores iniciais de sulfetos. Estes suportados e validados através da análise estatística dos resultados pela análise de regressão múltipla com um  $R^2$  de 0,971, permite afirmar que atendeu-se o terceiro objetivo específico proposto de avaliar as condições mais adequadas de operação do processo visando aplicação

em escala industrial, pois foi possível identificar que com uma utilização significativamente menor de reagentes, na relação aproximada de [9:1] de  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$  realizada, foi possível obter resultados expressivos no percentual de redução dos teores de sulfetos na amostra testada. A etapa 3, mesmo com as reduções de reagentes citadas obteve um rendimento de 69% se comparada a etapa 1 e de 73% se comparada com a etapa 2. O pH permanece como um fator de extrema importância no meio reacional, mantendo-se a condição ideal na faixa de 3,5 a 4,5 conforme já citado no decorrer deste trabalho.

Importante destacar que as conclusões aqui apresentadas fazem referência amostra em teste e a matriz estudada. Os resultados obtidos nos permitem entender que é viável a aplicação do reagente Fenton no tratamento dos efluentes para redução dos compostos de enxofre e consequente eliminação do odor gerado, mas é importante uso dos conhecimentos aqui apresentados a fim de caracterizar adequadamente as relações entre as variáveis relevantes desenvolvidas neste projeto e cabe destacar ainda que essas não são absolutas e também não são inalteráveis. É importante conhecer as variações que podem ocorrer em cada efluente a ser tratado, tal como se usa hoje o tratamento por polímeros, a fim de adequar continuamente as relações entre as principais variáveis de redução dos compostos oxidativos como forma de obter a melhor resolução o melhor tratamento do efluente desejado.

A continuidade dos estudos na adequação das concentrações dos reagentes utilizados frente uma condição adequada de redução de compostos alvos deve ser permanente elemento de pesquisa, pois através deste projeto foi possível identificar condições satisfatórias com níveis reduzidos de reagentes, além de que, como o oxidante não é seletivo para a reação com os sulfetos dissolvidos, em geral, a aplicação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  controlado pode aumentar a eficiência, sendo relevante que futuros projetos devem considerar é o tempo de reação dos experimentos, pois há possibilidade de consideração da relevância deste como uma variável tão importante quanto a concentração dos reagentes propriamente ditos.

Outra variável importante a ser estudada em projetos baseados nesse estudo, é a possibilidade de toxicidade decorrente do uso do peróxido de hidrogênio ou mesmo do íon ferroso, os quais em altas concentrações podem permanecer com residual ativo significativo, impactando nas condições de sobrevivência de organismos vivos no meio ou do efluente após o tratamento realizado.

## REFERÊNCIAS

ANA - Agência Nacional de Águas. **Revista Balanço das Águas, 2018** – Disponível em. <http://balancodasaguas.ana.gov.br/balanco/pt/home>

ANDREOZZI, R. et al. **Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery**. Catalysis Today. V.53, p. 51-59, 1999.

ALVES, Valderice Pereira. **Remoção de Sulfetos em uma estação de tratamento de efluentes de níquel por oxidação úmida**. Universidade Federal de Pernambuco – Depto. Engenharia Química - 2006

AMARAL, Laís Oliveira; SANTOS, Selma Souza Alves. **Proposta de tratamento e controle de efluentes de uma Indústria alimentícia**. Cientefico. V. 18, N. 38, Fortaleza, jul./dez. 2018 acessado em 03/07  
<https://cientefico.emnuvens.com.br/cientefico/article/view/183/382>

ARAUJO, A. L. P.; E.; COSSICH, S.; TAVARES, C. R. G. **Remoção de DQO de Efluente de Indústria de Celulose e Papel empregando Reagente Fenton**. Scientia Plena 5, 2009

BRANDT, E.M.F.; SOUZA, C.L.; CHERNICHARO, C.A.L. **Alternativas para o controle de odores e corrosão em sistemas de coleta e tratamento de esgoto**. Revista Eng Sanitária e Ambiental, v.22 n.4 - jul/ago 2017, pág 611-623.

BRITO, N. N. De.; SILVA, V. B. M. **Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental**. Revista Eletrônica de Engenharia Civil, n.3, v.1, p.36-47, 2012.

BRIÃO, V. B.; MAGOGA, J.; HEMKEMEIER, M.; BRIÃO, E. B.; GIRARDELLI, L.; SBEGHEN, L.; FAVARETTO, D. P. C. **Reverse osmosis for desalination of water from the Guarani Aquifer System to produce drinking water in southern Brazil, Desalination**, v. 344, pp. 402–411, 2014.

CASTRO, Pedro Joaquim; FARIA, Patrícia. **Projecto de investigação - oxidação química com reagente de Fenton**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química, julho de 2001. Disponível em:  
<<http://paginas.fe.up.pt/~pea01028/PI.htm>>. Acessado em 17 jul. 2019

CORDEIRO, Angela Cristina de Souza; SILVA, Dalton Marcondes. **Remoção de matéria orgânica natural em água para consumo humano por processo de Fenton homogêneo**. Revista Eletrônica Sistemas & Gestão Volume 13, Número 3, 2018, pp. 311-320

COSTA, Gabriela Fernanda Cangerana. **Estudo do processo oxidativo avançado como uma alternativa tecnológica e eficaz no tratamento de efluentes retc** - Revista Eletrônica de Tecnologia e Cultura Edição 19ª, Outubro de 2016 pg 63 a 83, acessado em 05/07/2-19.

CUNHA, Gabriela Miranda de Assis; NETO, Alcivan Almeida Evangelista; MEDEIROS, George Gonçalves Dantas de; SILVA, Douglas do Nascimento; MOTA, André Luís Novais;

CHIAVONE-FILHO, Osvaldo. **Uso do processo foto-Fenton no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo.** Anais... do 4º PDPETRO, Campinas, 2007.

ERTUGAY, Nese; ACAR, Filiz Nuran. **Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study.** Arabian Journal of Chemistry (2017) 10, S1158–S1163

FARIAS, Fernanda Vieira de. **Lignina proveniente da produção de papel e celulose aplicada como floculante no tratamento de efluentes.** 2017. 40 f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2017. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/156145>>.

FERNANDES, H.C.V; GRANDE, M. H. D. **Prevenção e controle de emissões de odor na indústria de celulose: O caso Bacell.** Escola Politécnica, Departamento Hidráulica e Saneamento. 2000

FLÁVIO, Gustavo Alves Louzada - **Aplicabilidade do lodo de estação de tratamento de efluentes de indústria no cultivo de eucalipto e comparação econômica com fertilizante mineral.** - Trabalho de Conclusão de Curso II do curso de Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Goiás, 2017.

FRIZZO, Sonia Maria Bitencourt; MEZZOMO, Maria Cládis da Silva; FOELKEL, Celso Edmundo B. - **Contribuição ao estudo de efluentes de indústrias de celulose e papel.** Ciência Florestal, Santa Maria, v.6, n.1, p. 129-136 -1996

FIRAK, Daniele Scheres. **Estudo dos mecanismos de reação em sistemas Fenton e Like-Fenton homogêneos.** Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química, Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. 2019.

GIORDANO, Gandhi - **Tratamento e controle de efluentes industriais.** Apost.EI-2004, ABES Mato Grosso-UFMT2

HASSEMER, Maria Eliza Nagel - Oxidação Fotoquímica - UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - **Degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil** - Universidade Federal De Santa Catarina Florianópolis Abril – 2006

KWON, B.G.; LEE, D.S.; KANG, N., YOON, J. . **Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent.** Water Res. 33, 2110. Ed. 1999

LUDUVICE, M. L.; PINTO, M. A. T. P.; NEDER, K. D. **Controle de odores em estações de tratamento de esgoto.** In: Congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental, 19º, 1997, Foz do Iguaçu. Anais... Rio de Janeiro: ABES, 1997

LIN, S.H.; LO, C.C. - **Fenton process for treatment desizing wastewater.** Water Research, 31, 2050-2056; Ed. 1997.

MORAIS, Josmaria Lopes de. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento**

**de chorume de aterro sanitário.** 2005. Tese de Doutorado no Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005

MOTA, André L. N.; MURANAKA, Cinthia Tiemi; MORAES, José E. F.; NASCIMENTO, Cláudio A. O.; FILHO, Osvaldo Chiavone. **Estudo do tratamento de efluentes de indústrias petroquímicas, contendo compostos fenólicos, pelo processo foto-fenton.** Revista Petro & Química, Petróleo – Gás – Petroquímica – Química, 278, 50-55, 2005.

NETO, B.B.; SCARMÍNIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos.** Campinas, São Paulo. Editora da Universidade Estadual de Campinas, 2007

MONTEIRO, Lídia Cruzetta; DI DOMENICO, Daniela; BARICHELLO, Rodrigo; MAZZIONI, Sady. **Análise do consumo de recursos hídricos das empresas do setor de papel e celulose listadas na bm&fbovespa.** Revista Livre de Sustentabilidade e Empreendedorismo, v. 3, n. 5, p. 78-109, set-out, 2018 ISSN: 2448-2889

QUEIROZ, Francisco Rubens Macedo de; NETO, José Theódulo Fernandes; SILVA NETO, Manoel Ferreira da; BEZARRA, João Utemberg Lucas; ALVES, Rodrigo Vieira; FRANÇAS, Kepler Borges - **Redução de nitrato em água doce de um poço artesiano da cidade de NATAL-RN por sistema de micro/ nanofiltração** - Journal of Biology & Pharmacy and Agricultural Management, v. 14., n. 1, jan/mar 2018

PERALTA-ZAMORA, P.; ESPOSITO, E.; REYES, J.; DURAN, N. **Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose: Tratamento biológico e fotocatalítico.** Quím. Nova [online]. 1997, vol.20, n.2, pp. 186-190. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid S0100](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100)>. Acesso em: 01 abr. 2019.

PEREIRA Alves, Valderice; ALVES Da Motta Sobrinho, Maurício. **Remoção de sulfeto em uma estação de tratamento de efluentes de níquel por oxidação úmida.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

RAMOS, Claudete Gindri; BOIT, Kátia da; LEÃO, Felipe B.; MELLO, Andréia G; OLIVEIRA, Marcos L. – **A reação de Fenton por oxidação de sulfeto em rejeitos de mineração de carvão: método de prevenção eficaz após o fechamento da mina.** ABES, IX Simpósio Nacional de Qualidade Ambiental – Porto Alegre, RS, 2014

RIBEIRO, Vanessa Monteiro; SANTOS, Ronaldo Luiz C. dos; MILLIOLI, Valéria Souza. **Processos oxidativos avançados: estudo da influência de alguns parâmetros no tratamento de solo contaminado com óleo cru.** [Comunicação Técnica]. XII JIC-CETEM, 7-8 de julho de 2004, Rio de Janeiro, RJ. 12p. Rio de Janeiro, 02 dezembro 2004.

ROCHA. R.S., A.A.G.F. Beati, R.B. Valim1, J.R. Steter, R. Bertazzoli, M.R. V. Lanza. **Avaliação dos subprodutos de degradação do herbicida ametrina obtidos via processos oxidativos avançados.** Brazilian Journal of Biosystems Engineering v. 12(1): 52-66, 2018

RODRIGUES, A. N. M.; BERGAMASCO, R.; RODRIGUES, E. R. **Estudo de um processo combinado para tratamento de águas residuárias da indústria de papel e celulose.** Arq. Ciênc. Saúde Unipar, 4(3): 251-258. Curitiba, 2000.

SALES, E. M., SANTOS J. C. M. , COSTA, A. B., LISBOA, V. N. F. e MEDEIROS, A. M. **Odores provenientes de graves problemas ambientais.** XX congresso brasileiro de Engenharia química, Florianópolis –SC 2014

SCHRANK, Silvia Gabriela. **Tratamento de efluentes da indústria de couros através de processos avançados de oxidação.** 2007. Tese doutorado em engenharia química. Pós-graduação da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

SCHAWB, F.C.C. **Odores incômodos em emissões industriais: aspectos teóricos, práticas atuais e um estudo de caso em fábrica agroquímica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

SILVA, Messias Borges. **Aplicação de um Projeto de Experimentos (DOE) na Soldagem de Tubos de Zircaloy-4.** Rev. Eletrônica Produção & Engenharia, v. 1, n. 1, p. 41-52, set./dez. 2008. Disponível em: <[http://www.revistaproducaowngenharia.org/artigos/68\\_21.pdf](http://www.revistaproducaowngenharia.org/artigos/68_21.pdf)> Acesso em: 01 maio 2019

SILVA, Teresa Cristina Fonseca da. **Processos oxidativos avançados para tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada.** 2007. Tese de mestrado apresentada na Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2007.

SILVA, Jader de Oliveira; AZEVEDO, Matheus Ezequiel. **Avaliação de diferentes químicos para atenuação de odores em efluentes anaeróbios.** 30º congresso da ABES. 2019. Acessado em 12/11/2020. Disponível em <<http://abes-dn.org.br/abeseventos/30cbesa-natal/>>

SILVA, A.B. **Avaliação da produção de odor na estação de tratamento de esgoto Paranoá e seus problemas associados.** Dissertação (Mestrado em engenharia civil e ambiental) – Faculdade de Tecnologia da Universidade de Brasília. Brasília, 2007.

SILVA, Elson Santos da. **Utilização da fotocatalise solar heterogênea no tratamento de efluentes industriais.** 2016. 91f. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

SILVA, Paulo - **Como funciona o tratamento de efluentes no Brasil - EOS CONSULTORES BLOG, ESGOTOS** Postado em: 13/09/2017. Acessado em 05/12/2020. Disponível em <<https://www.eosconsultores.com.br/tratamento-de-efluentes>>

SILVEIRA, Joyce Garcia - **Avaliação de processos oxidativos avançados (POA's) no tratamento de efluentes contendo biodiesel gerados no laboratório de pesquisa do NUCBIO/FEQUI.** Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia Química. Uberlândia – MG. 2017

SOARES, Andressa da Cunha. **Estudo da degradação do fármaco norfloxacino pela reação de foto-fenton.** Universidade Federal da Paraíba. Jun-2019

SOUZA, Danilo Rodrigues **Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton na degradação de glifosato comercial.** Doutorado em Química. Universidade Federal de Uberlândia. 2011.

SNATURAL, <http://www.snatural.com.br/controlado-odores-estacoes-tratamento-esgoto-ete/>Controle de Odores em Estações de Tratamento de Esgotos (ETE's). Acessado em 05/07/2019

TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, M. **Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances**. Journal of Environmental Science And Health. Part A. V. 39, (11-12), p.3029-3081, 2004.

TAMBOSI, José Luiz - **Remediação de efluente da indústria de papel e celulose por processos oxidativos avançados e coagulação férrica**. Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, agosto de 2005.

TEIXEIRA, Luiz Alberto Cesar; PATRIARCA, Pércia; BONFATTI, José Mariano; MONDONI, Moacir - **Tratamento de águas e efluentes com peróxido de hidrogênio: possibilidades interessantes para a indústria de celulose e papel**. The 46th ABTCP International Pulp and Paper Congress, October, 8-10. 2013, São Paulo.

TRUPPEL, A. **Redução de Odores de uma Lagoa de Estabilização de Esgoto Sanitário e Avaliação de Qualidade de seu Efluente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

TUNDISI, José Galizia - **Recursos hídricos no futuro: problemas e soluções**, Estudos Avançados v.22, n.63, p.7-16, 2008.