



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS**

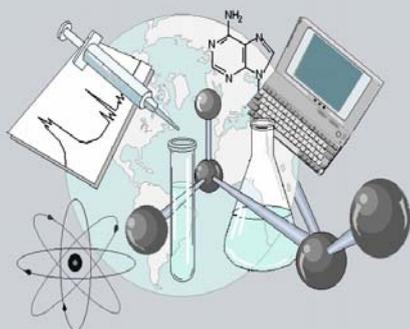
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“Estudo combinado de eletrocoagulação – flotação seguido de fotocatalise em efluentes de indústria de papel e celulose, e de indústria de fármacos e cosméticos”**

Dissertação apresentada por **Marcela Boroski** ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química

**CEE**



**Centro de  
Ciências Exatas**

**MARINGÁ, MARÇO/2007**

Marcela Boroski

**Estudo combinado de eletrocoagulação –  
flotação seguido de fotocátalise em efluentes de  
indústria de papel e celulose, e de indústria de  
fármacos e cosméticos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós –  
Graduação em Química, da Universidade  
Estadual de Maringá, como requisito parcial à  
obtenção do título de Mestre.

Orientadores: Prof. Dr. Noboru Hioka e Prof.  
Dr. Jorge Nozaki (*in memoriam*).

**Maringá - 2007**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

B736e	<p>Boroski, Marcela</p> <p>Estudo combinado de eletrocoagulação : flotação seguido de fotocátalise em efluentes de indústria de papel e celulose, e de indústria de fármacos e cosméticos / Marcela Boroski. -- Maringá : [s.n.], 2007. 72 f. : il. grafs., tabs.</p> <p>Orientadores : Prof. Dr. Noboru Hioka. Prof. Dr. Jorge Nozaki (in memoriam). Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Química, 2007.</p> <p>1. Eletrocoagulação - Química. 2. Efluentes industriais - Descontaminação. 3. Indústria de papel e celulose - Tratamento de efluentes. 4. Indústria farmacêutica - Tratamento de efluentes. 5. Fotocatálise - Dióxido de titânio. I. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Química. II. Título.</p> <p>CDD 21.ed. 541.395</p>
-------	--

**Comissão Examinadora**

Prof. Dr. Noboru Hioka

Prof. Dr. Edivaldo Egea Garcia

Profa. Dra. Sônia Giancoli Barreto

Maringá, 23 de março de 2007.

---

## *Dedicatória*

---

*“O homem que venceu na vida foi aquele que viveu bem, riu e amou muito, que conquistou o respeito dos inteligentes e o amor das crianças, que preencheu um lugar e cumpriu uma missão, que deixou o mundo melhor que o encontrou, seja com uma flor, um poema ou um exemplo de vida, que procurou o melhor nos outros e deu aos outros o melhor de si.”*

*(Autor desconhecido)*

*Dedico o meu trabalho de mestrado ao professor Jorge Nozaki.*

---

## *Agradecimentos*

---

Ao professor Jorge Nozaki pela sabedoria demonstrada para ajudar-me nos momentos difíceis, pela orientação no mestrado e principalmente, tornando-se, um exemplo de humildade e bom humor para mim e para todos que o cercava.

Ao professor Noboru Hioka que por princípios e amizade ao professor Jorge aceitou me orientar, sem mesmo ter conhecimento do meu trabalho de mestrado, e o fez com dedicação.

A todos os amigos e colegas do departamento de química que se mostraram solidários com a perda do nosso querido professor Jorge.

Aos funcionários da secretaria da Pós – Graduação pela paciência que sempre tiveram em atender-me.

Aos professores do Departamento de Química e em especial, ao corpo docente do Programa de Pós – Graduação em Química, pela amizade e pelos importantes conhecimentos acadêmicos e profissionais que me ensinaram.

Ao professor Edivaldo Egea Garcia que nos auxiliou no envio dos artigos.

Aos químicos Edson Marques dos Reis, André V. G. Dias e Teresa de J. Souza pelo auxílio no desenvolvimento de experimentos e disponibilização de materiais.

As amigas Juliana C. Garcia e Angela C. Rodrigues pelo auxílio no desenvolvimento dos experimentos e pela grande amizade.

As amigas do programa de pós – graduação em química Adriana N. Oliveira, Elidia Ferri, Julliana Simionato, Lídia Brizola, Sueli Sanches e Solange M. Cottica pela amizade, carinho e disponibilidade para me ajudar em momentos difíceis do mestrado.

Aos amigos de laboratório Alessandra E. C. da Silva, Alexandre Manolo, Aline A. Nishida, Cristina S. Saito, Janaína L. de Oliveira e Natália S. Shimada, os quais tornaram o trabalho mais divertido e propiciaram belas demonstrações de amizade.

Aos meus pais, minhas irmãs, minha madrinha e meus queridos sobrinhos que estiveram presentes em todos os momentos, conquistas e derrotas, e sempre demonstraram orgulho de mim.

Ao meu marido Evandro pelo carinho e incentivo, por tornar minha vida mais feliz, o que refletiu no meu trabalho de mestrado.

E finalmente A Deus por iluminar minha vida e os meus caminhos levando-me sempre ao lugar certo.

#### Agradecimentos técnicos

- ✓ Ao Luciano que trabalha na funilaria da UEM o qual gentilmente nos cedeu os eletrodos de ferro.
- ✓ À Solabia Indústria tecnológica representada pelo Sr. Luiz Carlos Sampaio, o qual sempre me atendeu prontamente quando precisei de amostras.
- ✓ À Klabin - Indústria de papel e celulose pelas amostras de efluentes.
- ✓ À Degussa pela doação do dióxido de titânio.
- ✓ À Adriana Passarella Gerola pelos testes de toxicidade em *Artemia salina*.
- ✓ À CAPES pela bolsa de estudos.

# Sumário

Lista de figuras.....	i
Lista de tabelas.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
<b>Capítulo I – Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1 Indústria de papel e celulose.....	2
1.2 Indústria de fármacos e cosméticos. ....	4
1.3 Legislação Ambiental.....	5
1.4 Tratamentos de efluentes.....	7
1.4.1 Processos biológicos.....	8
1.4.2 Processos físico –químicos.....	8
1.4.2.1 Eletrocoagulação - flotação (EF).....	8
1.4.2.2 Processos Oxidativos Avançados (POA's).....	10
1.5 Estudo da toxicidade do efluente.....	14
1.6 Biodegradabilidade do efluente.....	15
<b>Capítulo II – Objetivos</b>	<b>16</b>
2.1 Objetivos Gerais.....	16
2.2 Objetivos Específicos .....	16
<b>Capítulo III – Procedimento experimental</b>	<b>17</b>
3.1 Amostragem.....	17
3.2 Reagentes e solventes.....	17
3.3 Equipamentos.....	18
3.4 Determinações analíticas.....	18
3.5 Efluente da indústria de papel e celulose.....	27
3.5.1 Estudo de eletrocoagulação – flotação.....	27
3.5.2 Estudo de fotocatalise.....	27
3.5.2.1 Reator.....	27
3.5.2.2 Estudo de pH.....	28

3.5.2.3 Estudo da concentração de $TiO_2$ .....	28
3.5.2.4 Estudo da concentração de $H_2O_2$ .....	28
3.5.2.5 Experimentos de controle.....	28
3.5.2.6 Estudo do tempo de fotocátalise.....	29
3.5.3 Efeito da concentração de NaCl na EF.....	29
3.5.4 Estudo da biodegradabilidade do efluente após os tratamentos.....	29
3.5.5 Ensaio com <i>Artemia salina</i> .....	29
3.6 Efluente da indústria de fármacos e cosméticos.....	30
3.6.1 Estudo de eletrocoagulação – flotação (EF).....	30
3.6.2 Estudo de fotocátalise.....	30
3.6.2.1 Estudo de pH.....	30
3.6.2.2 Estudo da concentração de $TiO_2$ .....	30
3.6.2.3 Estudo da concentração de $H_2O_2$ .....	30
3.6.2.4 Experimentos de controle.....	31
3.6.2.5 Estudo do tempo de fotocátalise.....	31
3.7 Tratamento estatístico dos dados.....	31
<b>Capítulo IV – Resultados e discussão.....</b>	<b>32</b>
4.1 Efluente de indústria de papel e celulose.....	32
4.1.1 Características físico – químicas.....	32
4.1.2 Estudo de eletrocoagulação – flotação (EF) .....	33
4.1.3 Estudo de Fotocatálise.....	39
4.1.3.1 Estudo de pH.....	39
4.1.3.2 Estudo da concentração de $TiO_2$ .....	42
4.1.3.3 Estudo da concentração de $H_2O_2$ .....	43
4.1.3.4 Efeito do tempo de irradiação e experimentos de controle.....	44
4.1.3.5 Avaliações cinéticas no processo de fotocátalise.....	46
4.1.4 Efeito da concentração de NaCl na eletrocoagulação – flotação.....	47
4.1.5 Estudo da biodegradabilidade do efluente.....	48
4.1.6 Estudo de bio-toxicidade no efluente através de <i>Artemia salina</i> .....	49
4.2 Efluente de indústria de fármacos e cosméticos.....	51
4.2.1 Características físico – químicas.....	51
4.2.2 Estudo de Eletrocoagulação – flotação (EF).....	52

4.2.3 Estudo de fotocatalise.....	56
4.2.3.1 Estudo do pH.....	56
4.2.3.2 Estudo da concentração $TiO_2$ .....	59
4.2.3.3 Estudo da concentração de $H_2O_2$ .....	60
4.2.3.4 Efeito do tempo de irradiação e experimentos de controle.....	63
<b>Capítulo VI – Conclusão.....</b>	<b>66</b>
<b>Capítulo V – Referências Bibliográficas.....</b>	<b>67</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b>	Etapas da produção de papel e celulose.....	03
<b>Figura 2.</b>	Estrutura proposta para lignina.....	04
<b>Figura 3.</b>	Reações eletroquímicas que ocorrem na EF.....	09
<b>Figura 4.</b>	Reator eletroquímico empregado na eletrocoagulação – flotação.....	10
<b>Figura 5.</b>	Relação entre energia e comprimento de onda.....	11
<b>Figura 6.</b>	Processos de oxidação e de redução em uma partícula de TiO <sub>2</sub> .....	12
<b>Figura 7.</b>	Formação de espécies oxidativas na superfície de TiO <sub>2</sub> irradiada.....	13
<b>Figura 8.</b>	Espectro da lâmpada de vapor de mercúrio.....	14
<b>Figura 9.</b>	Reator fotoquímico.....	28
<b>Figura 10.</b>	Estudo da redução da absorvância em função do pH após 30 min de EF utilizando eletrodos de Al em efluente da indústria papelreira...	33
<b>Figura 11.</b>	Estudo do decaimento da absorvância após diversos tempos de EF utilizando eletrodos de Fe em efluente de indústria de papel.....	36
<b>Figura 12.</b>	Redução de DQO e turbidez utilizando eletrodos de Fe e Al, a diversos tempos de EF em efluente de indústria de papel.....	37
<b>Figura 13.</b>	Redução de DQO e íons inorgânicos após 30 min de EF utilizando eletrodos de Fe em efluentes de indústria de papel.....	38
<b>Figura 14.</b>	Variação de pH em função do tempo de EF utilizando-se eletrodos de Fe a pH inicial 6,0 em efluente de indústria de papel.....	39
<b>Figura 15.</b>	Influência do pH na redução da absorvância, após 4 h de irradiação no efluente <i>in natura</i> da indústria de papel.....	40
<b>Figura 16.</b>	Absorvância residual após diversos tempos de fotocatalise utilizando-se diferentes concentrações de TiO <sub>2</sub> em 350 nm, em efluente de indústria de papel após EF.....	42
<b>Figura 17.</b>	Decaimento da absorvância após diversos tempos de fotocatalise nas condições otimizadas, em efluente de indústria de papel.....	44

<b>Figura 18.</b>	Estudo da concentração de íons sulfato na amostra <i>in natura</i> e após os tratamentos no efluente da indústria de papel e celulose.....	45
<b>Figura 19.</b>	Efeito da concentração de NaCl na redução de absorvância após 10 min de EF em efluente da indústria de papel.....	47
<b>Figura 20.</b>	Mortalidade percentual média de <i>Artemia salina</i> no efluente <i>in natura</i> e após os tratamentos de EF e EF/fotocatálise.....	49
<b>Figura 21.</b>	Estudo da influência do pH inicial na EF após 30 min de reação utilizando-se eletrodos de Fe em efluente de fármacos e cosméticos	52
<b>Figura 22.</b>	Estudo da redução da absorvância em função do tempo de EF (eletrodos de Fe) a pH 6,0 em efluente de fármacos e cosméticos....	54
<b>Figura 23.</b>	Estudo da influência do tempo de reação na EF utilizando-se eletrodos de Fe a pH 6,0 em efluente de fármacos e cosméticos.....	54
<b>Figura 24.</b>	Valores de condutividade e pH final após diversos tempos de EF em efluente de fármacos e cosméticos.....	56
<b>Figura 25.</b>	Estudo do pH na fotodegradação do efluente da indústria de fármacos.....	57
<b>Figura 26.</b>	Decaimento fotocatalítico da absorvância do efluente de indústria de fármacos e cosméticos (eletrocoagulado) a pH 3,0.....	59
<b>Figura 27.</b>	Estudo da influência do peróxido de hidrogênio no decaimento da absorvância em efluente da indústria de fármacos.....	60
<b>Figura 28.</b>	Redução da absorvância do efluente da indústria de fármacos (a) em função de diversos comprimentos de onda variando-se as concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; (b) diversos tempos de irradiação utilizando 10 mmol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	62
<b>Figura 29.</b>	Absorvância em função do tempo de fotocatalise a diversos comprimentos de onda nas condições otimizadas em efluente de indústria de fármacos e cosméticos.....	63
<b>Figura 30.</b>	Experimentos de controle para os estudos de fotocatalise realizados em efluente da indústria de fármacos e cosméticos.....	64

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b>	Padrões de lançamentos de efluentes.....	06
<b>Tabela 2.</b>	Limites de lançamento da carga orgânica, SSMA – RS.....	07
<b>Tabela 3.</b>	Características físico-químicas do efluente <i>in natura</i> da indústria papeleira.....	32
<b>Tabela 4.</b>	Estudo da redução de DQO e turbidez em função de diferentes pHs utilizando-se eletrodos de Al em efluente da indústria papeleira.....	34
<b>Tabela 5.</b>	Estudo da redução da DQO após diversos tempos de EF utilizando eletrodos de Al em efluente de indústria de papel e celulose, pH 5,0.	35
<b>Tabela 6.</b>	Estudo da redução de absorvância após 60 min de EF a diferentes pHs utilizando-se eletrodos de Fe em efluente de indústria de papel.	35
<b>Tabela 7.</b>	Estudo da redução de absorvância a diferentes pHs utilizando-se eletrodos de Fe em efluente de indústria papeleira.....	36
<b>Tabela 8.</b>	Estudo da redução da DQO após diversos tempos de EF a pH 6,0 utilizando eletrodos de Fe em efluente de indústria de papel.....	37
<b>Tabela 9.</b>	Influência do pH na redução de DQO após irradiação utilizando TiO <sub>2</sub> no efluente <i>in natura</i> da indústria de papel.....	40
<b>Tabela 10.</b>	Efeito da concentração de TiO <sub>2</sub> na eficiência do fotocátalise após 4h de irradiação em efluente da indústria de papel (pós EF).....	42
<b>Tabela 11.</b>	Fotocatálise a diferentes concentrações de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> após 4 h de irradiação, pH 3,0, em efluente de indústria de papel (pós EF).....	43
<b>Tabela 12.</b>	Estudo do decaimento da DQO após diversos tempos de fotocatálise . em efluente de indústria de papel.....	45
<b>Tabela 13.</b>	Constantes de velocidade e linearidade de curvas cinéticas após estudo de fotocátalise em efluente da indústria de papel.....	47
<b>Tabela 14</b>	Estudo da influência da concentração NaCl na redução de DQO após 10 min de EF em efluentes de indústria de papel e celulose.....	48

<b>Tabela 15.</b>	Estudo da biodegradabilidade do efluente da indústria de papel <i>in natura</i> e após os tratamentos.....	48
<b>Tabela 16.</b>	Porcentagem de morte de <i>Artemia salina</i> em função do teor de efluente.....	50
<b>Tabela 17.</b>	Características físico – químicas do efluente de indústria de fármacos.....	51
<b>Tabela 18.</b>	Redução da turbidez após 30 min de reação em diferentes pHs utilizando-se eletrodos de Fe em efluentes da indústria de fármacos.	53
<b>Tabela 19.</b>	Estudo da influência do tempo de reação (EF, pH= 6,0) na redução de DQO utilizando-se eletrodos de Fe.....	55
<b>Tabela 20.</b>	Porcentagem de redução de espécies de nitrogênio (em %) após EF em efluentes de indústria de fármacos e cosméticos.....	55
<b>Tabela 21.</b>	Efeito da concentração de TiO <sub>2</sub> , na redução de DQO em relação à amostra EF e ao tratamento combinado em efluente de indústria de fármacos.....	59
<b>Tabela 22.</b>	Constantes de velocidade e linearidade de curvas cinéticas após estudo de fotocatalise em efluente da indústria de fármacos.....	61
<b>Tabela 23.</b>	Estudo do tempo de fotocatalise nas condições otimizadas em efluente da indústria de fármacos.....	63

BOROSKI, Marcela. “Estudo combinado de eletrocoagulação – flotação seguido de fotocatalise em efluentes de indústria de papel e celulose, e de indústria de fármacos e cosméticos”. 2007. Dissertação de mestrado do Programa de Pós – Graduação em Química, *Universidade Estadual de Maringá*.

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo tratar duas distintas matrizes de efluentes poluidores em águas: (1) a proveniente de indústria de papel e celulose e (2) a de indústria de fármacos e cosméticos. Nesses efluentes foram aplicados dois tratamentos combinados: a eletrocoagulação - flotação (EF) seguida de fotocatalise heterogênea. No caso da indústria de papel as amostras foram coletadas após a etapa de branqueamento das fibras, enquanto que na indústria de fármacos, coletaram-se amostras da última lagoa de tratamento biológico da empresa. Na EF estudaram-se os efeitos de pH inicial e tempo de reação empregando-se eletrodos de ferro (ânodo e cátodo), sendo que para o efluente de indústria de papel usaram-se, adicionalmente, eletrodos de alumínio (ânodo e cátodo). Nos estudos de fotocatalise heterogênea empregou-se o sistema UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> variando-se pH, concentrações de TiO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e tempo de reação. Para avaliar o grau de eficiência dos tratamentos, efetuaram-se determinações analíticas das espécies presentes sendo que para a análise estatística dos dados utilizou-se o programa Statistica<sup>®</sup> 5.0 (teste Tuckey P<0,05). Aplicando-se a EF/Fe (eletrocoagulação com eletrodos de Fe) por 30 min e pH inicial 6,0 no efluente da indústria de papel, a redução de turbidez foi maior do que a obtida com eletrodos de Al no mesmo intervalo de tempo; adicionalmente com os eletrodos de Fe a DQO foi reduzida de 50 a 60% em relação ao efluente *in natura*, e para valores acima de 60% de redução para íons inorgânicos como sulfatos e espécies nitrogenadas. Para o efluente da indústria de fármacos, após 90 minutos de reação utilizando EF/Fe, a redução de DQO foi de 80 a 90% em relação ao efluente *in natura*, além de diminuir significativamente a quantidade de espécies nitrogenadas e íons sulfato. Na seqüência, após o tratamento por EF em ambos os rejeitos industriais, aplicou-se a fotocatalise heterogênea. Para o efluente da indústria papeleira utilizou-se 0,25 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>, 50 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 3,0 obtendo-se, após 4 h de fotocatalise, redução de DQO superior a 80% em relação ao *in natura*. Dados de mineralização, bem como a redução de DQO e formação de 26% de íons sulfato indicam que a fotocatalise conduz a uma boa degradação dos contaminantes orgânicos. Para o efluente da indústria farmacêutica as condições otimizadas foram 0,25 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>, 10 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH 3,0. A DQO da amostra, por exemplo, após 90 minutos de EF foi de 97 mg L<sup>-1</sup> e, na seqüência ao submeter essa amostra à 5h de fotocatalise, esta foi reduzida a 50 mg L<sup>-1</sup>. Assim o tratamento combinado proposto mostrou-se bastante eficiente na redução da carga orgânica e de compostos biorefratários presentes nos efluentes aquosos das duas indústrias estudadas. Após os tratamentos realizados nos efluentes da indústria de papel e celulose o índice de biodegradabilidade aumentou de 0,15 (amostra *in natura*) para 0,48 após a EF e 0,89 após 4 h de fotocatalise; testes de bio-toxicidade utilizando *Artemia salina* reafirmaram a eficiência dos tratamentos reduzindo a mortalidade percentual da população de micro-crustáceos, sendo de: 97 % o valor obtido para o efluente *in natura*; 33 % após a EF e 19 % de mortalidade na água submetida ao tratamento combinado. Neste efluente da indústria de papel estudou-se também o efeito da concentração de cloreto de sódio no tempo de EF, sendo este reduzido de 30 min para 10 min após a adição de 5 g L<sup>-1</sup> do sal. Assim demonstrou-se que a associação dos dois tratamentos, EF seguida por fotocatalise nos dois efluentes investigados, pode vir a ser um excelente método industrial em benefício do meio ambiente.

**Palavras chaves:** eletrocoagulação – flotação, fotocatalise heterogênea, indústria de papel e celulose, indústria de fármacos e cosméticos, efluente.

BOROSKI, Marcela. “Combination of electrocoagulation – flotation and photocatalysis processes in treatment of wastewater from paper and pulp industry, and pharmaceutical and cosmetic industry”. 2007. Dissertação de mestrado do Programa de Pós – Graduação em Química, *Universidade Estadual de Maringá*.

### ABSTRACT

The aim of the present work is to treat two distinct matrices effluent whose wastewater usually promote natural water pollution: effluent proceeding from an industry of paper and pulp, and from industry of pharmaceutical and cosmetics, through two combined methods, the electrocoagulation - flotation (EF) followed by heterogeneous photo-catalysis. To the paper industry the samples were collected after the fibers bleaching step, while in the pharmaceutical industry, the samples were withdraw from the last lagoon of the biological treatment system. In EF the effect of the initial pH and reaction time were studied using iron electrodes (anode and cathode), represented as EF/Fe, however for the paper industry effluent, additionally aluminum electrodes was employed (anode and cathode), both EF/Fe and EF/Al. In the studies of heterogeneous photo-catalysis the UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system was employed varying pH, reaction time, TiO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations. To evaluate the treatments efficiency level analytical determinations were performed and for the statistical data analysis the software Statistica<sup>®</sup> 5.0 was used (Tuckey test P<0.05). To the wastewater of paper industry, after 30 min of EF/Fe at initial pH 6.0 the turbidity reduction was greater than that with EF/Al; additionally the COD was reduced to 50 - 60 % (in comparison on *in natura* sample) and for inorganic compounds like sulphates and nitro-compounds the reduction was higher than 60 %. For the pharmaceutical industry wastewater, after 90 minutes of reaction employing EF/Fe, the COD reduction was 80 - 90 % (compared to *in natura*) and was observed a high reduction of nitro-compounds percentage. In the sequence after the EF treatment, for both industrial effluents was applied the heterogeneous photo-catalysis process using UV/TiO<sub>2</sub>.

For the effluent from the paper industry was applied 0.25 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>, pH 3.0, 50 mmol L<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 4 h of irradiation, which resulted in 80 % of COD reduction. The diminution of contaminants levels based on COD values and a formation of 26 % of sulphate suggests that the photo-catalysis is a good method to led organic substances to mineralization. For the wastewater of pharmaceutical industry, the optimized experimental conditions were 0.25 g L<sup>-1</sup> of TiO<sub>2</sub>, pH= 3.0 and 10 mmol L<sup>-1</sup> of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. For example, the COD of the sample after 90 minutes of EC was 97 mg L<sup>-1</sup> and in this sample submitted to the combined treatment the COD was reduced to 50 mg L<sup>-1</sup>. Therefore the combination of these two aqueous effluent treatments demonstrated high efficacy to diminish organic substances and bio-refractive compounds of wastewater from both industries. To the effluent of paper industry the biodegradability index increased from 0.15 (sample *in natura*) to 0.48 after EF and 0.89 after the combined treatments; bioassays of water toxicity with *Artemia salina* micro-crustaceous reinforced that the treated effluent became less polluted/toxic, reducing the percentage of crustaceous death, which were: 97 % (value for effluent *in natura*), 33 % after EF and 19 % after 6 h of photo-catalysis. For effluents of industry of paper it was also investigated the effect of the sodium chloride concentration in the EF process; to reach the same treatment level the time of EF was reduced from 30 min to 10 min after addition of 5 g L<sup>-1</sup> of salt. This work shows that the association of these two processes, EF followed by photo-catalysis, is an interesting methodology to treat wastewater effluent from both industries.

**Keywords:** electrocoagulation – flotation, heterogeneus photocatalysis, paper industry, pharmaceutical industry, effluent.

## I. INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural essencial para o ser humano e todas as formas de vida, sendo parte predominante na constituição dos seres vivos e do planeta. Sua proteção é respaldada pela Legislação Brasileira, entretanto, a falta de fiscalização e de monitoramento da emissão de efluentes, resíduos e esgotos pode comprometer a disponibilidade de água para as futuras gerações, assim como já ocorre em alguns países.

O desenvolvimento sustentável tem por definição, o progresso da sociedade atual para suprir suas necessidades sem comprometer a disponibilidade dos recursos naturais para as próximas gerações (Kirchhoff, 2005; Malhadas, 2001). Assim, novas políticas de prevenção da poluição e o desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de efluentes e resíduos são necessárias para se obter uma sociedade ambientalmente sustentável (Hjeresen *et al.*, 2002).

Diferentes e complexas, as matrizes dos efluentes necessitam de tratamentos que removam contaminantes a custos viáveis para as fontes poluidoras, sendo estas formadas principalmente por indústrias.

Nas indústrias, políticas de gestões ambientais estão sendo implementadas à medida que assumem sua responsabilidade com o meio ambiente e visualizem novos mercados consumidores que exijam essa postura.

A variedade de produtos que visam atender o consumismo exacerbado das populações tem gerado efluentes diversificados, que necessitam de tratamentos ou a combinação de tratamentos que removam de forma eficiente os poluentes tóxicos para o meio ambiente. O tratamento de efluentes deve ser incluído nas etapas de produção industrial, sendo sempre preferível a redução de resíduos, à sua remediação.

Estudos mostram a viabilidade e as vantagens quando são associadas diferentes técnicas de tratamentos, como por exemplo, a combinação da fotocatalise heterogênea como pré ou pós-tratamento ao biológico em efluentes têxteis (Chen *et al.*, 2005); a diminuição da toxicidade do efluente de indústria de papel e celulose ao aplicar-se a ozonização como pré-tratamento ao biológico (Thompson *et al.*, 2001); e a combinação de tratamento biológico e membranas de filtração para o tratamento de efluentes de indústria de papel e celulose (Lacorte *et al.*, 2003).

Devido à crescente preocupação com a destinação correta dos efluentes, neste trabalho são propostos tratamentos alternativos, que tem como objetivo amenizar e solucionar problemas gerados por dois tipos de rejeitos industriais, o proveniente de indústria de papel e celulose, e o de indústria de fármacos e cosméticos.

### **1.1 Indústria de papel e celulose**

Na indústria papeleira grandes volumes de água são utilizados a cada tonelada de papel produzido, sendo introduzidos contaminantes durante os processos de fabricação (Fontanier *et al.*, 2006). A Associação Brasileira de Celulose e Papel (BRACELPA) estima que 155 milhões de toneladas de polpa de madeira são produzidos por ano e prevê um aumento de 67% sobre esse valor até 2010 (Cruz *et al.*, 2006).

A madeira, além das fibras de celulose e outras substâncias, é composta por ligninas, as quais atuam como substâncias adesivas para as fibras de celulose (Thompson *et al.*, 2001). A polpa produzida corresponde à cerca de 40 - 45 % da massa original da madeira gerando grande quantidade de resíduos, os quais, quando lançados nos corpos receptores aquosos sem tratamento adequado causam consideráveis danos, pois possuem altas cargas orgânicas, correspondentes às altas demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), compostos halogenados, sólidos suspensos, taninos, resinas ácidas, ligninas e seus derivados, compostos sulfurados, entre outros (Fontanier *et al.*, 2006 ; Ali & Sreekrishnan, 2001).

Alguns destes compostos são extraídos da madeira durante as etapas de processamento (taninos, ligninas e resinas) e outros são compostos xenobióticos<sup>1</sup> formados durante as etapas de polpação e produção de papel (ligninas cloradas, resinas ácidas, fenóis, dioxinas e furanos). Alguns dos poluentes listados, notadamente, dibenzodioxinas policloradas e dibenzofuranos (dioxinas e furanos), são recalcitrantes à degradação e tendem a ser persistente na natureza, sendo classificados como poluentes orgânicos persistentes (POP's) (Ali & Sreekrishnan, 2001).

O processo de branqueamento adotado pela indústria que cedeu o efluente com o qual se realizou o estudo apresentado a seguir emprega ozônio na etapa de branqueamento. Assim, foram coletadas amostras desta etapa, a qual é a potencialmente mais poluidora, pois é nela que se encontra cerca de 10 % da lignina, visto que os outros 90 % presentes no licor negro são aproveitados para geração de energia na indústria.

---

<sup>1</sup>Compostos químicos encontrados em sistemas biológicos, mas de origem sintética.

A figura 1 apresenta as etapas envolvidas no processo industrial de fabricação de papel e celulose, e seus respectivos rejeitos (Adaptado de Pokhrel & Viraraghavan, 2004).

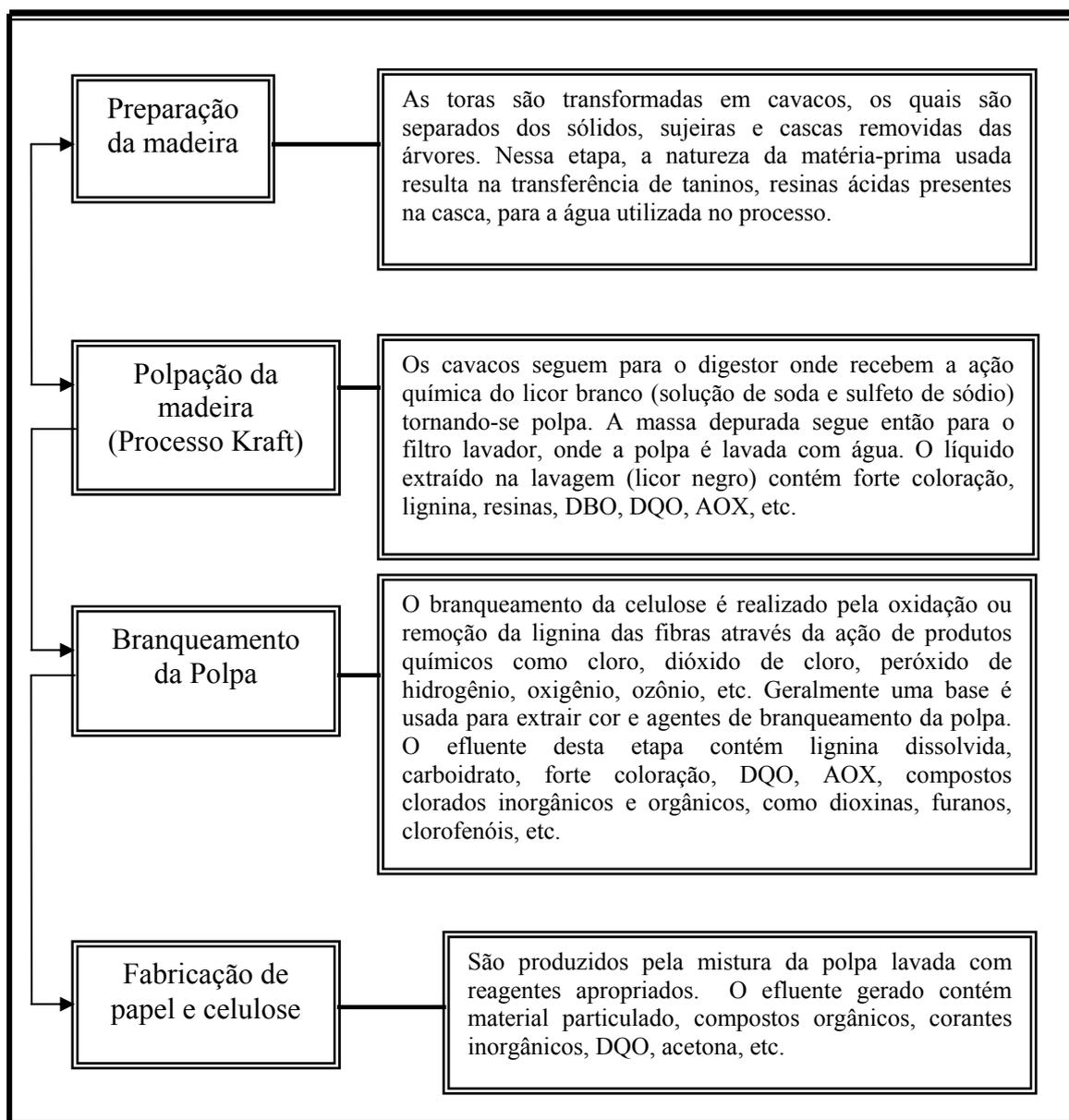


Figura 1. Etapas da produção de papel e celulose e os respectivos poluentes gerados.

A coloração marrom existente na pasta de celulose se deve à lignina (figura 2) e para que se faça a sua remoção, alguns processos de branqueamento foram desenvolvidos no decorrer dos anos. Inicialmente empregou-se o cloro elementar, largamente utilizado em vários países (Thompson *et al.*, 2001). A reação de cloro elementar com lignina ou outras matérias orgânicas presentes na polpação pode gerar subprodutos tóxicos como dioxinas e furanos, entre outros. Assim desenvolveram-se outros produtos para substituí-lo, como o dióxido de cloro, oxigênio, ozônio e peróxido de hidrogênio (Lacorte *et al.*, 2003).

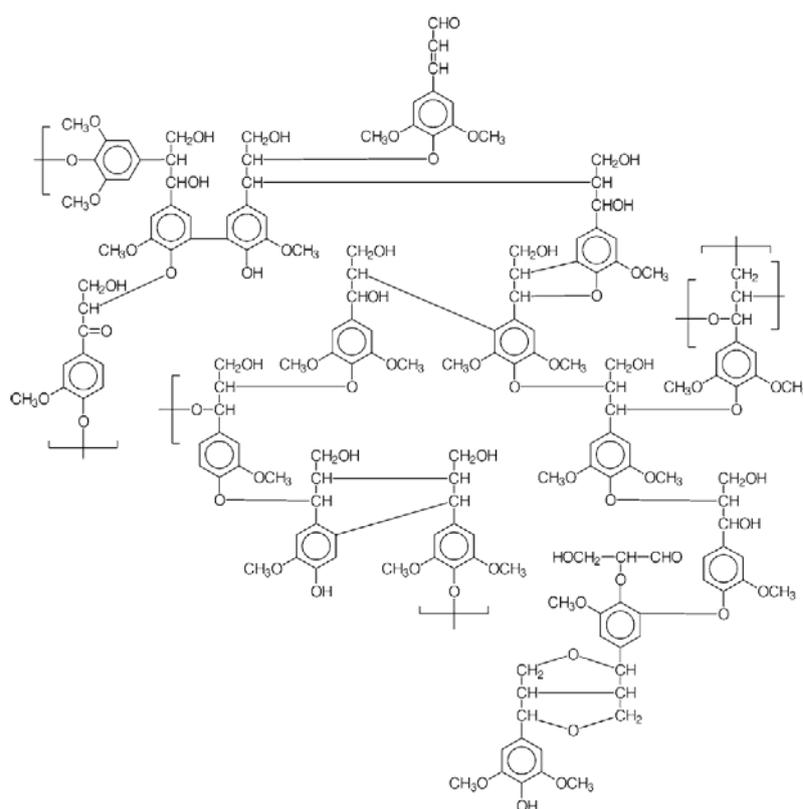


Figura 2. Estrutura proposta para lignina de madeira moída do *Eucalyptus grandis*.

## 1.2 Indústria de fármacos e cosméticos

O processo enzimático utilizado pela indústria para a obtenção do sulfato de condroitina, medicamento utilizado contra doença de artrite e artrose, tem como meio de cultura a peptona, a qual consiste de um conjunto de proteínas solúveis em água, obtidas pela hidrólise enzimática de proteínas, e são largamente empregadas nas indústrias.

Quando lançada na lagoa de equalização da indústria (primeira etapa do tratamento), a peptona constitui a maior fração do resíduo gerado. Uma parte deste material é biodegradável, sendo realizado o tratamento biológico após a lagoa de equalização. Além da peptona, o efluente é composto por agentes surfactantes e cloretos, entre outros compostos químicos. As amostras utilizadas neste trabalho foram coletadas da última lagoa do tratamento biológico por lodo ativado.

Na Legislação não há nenhuma citação sobre este tipo de efluente, entretanto através das análises físico-químicas observou-se que este contém alta carga de matéria orgânica, sendo uma pequena fração tratada por microorganismos aeróbicos, e a remanescente deste tratamento secundário é de difícil biodegradabilidade.

### 1.3 Legislação ambiental

A legislação ambiental prevê que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direto ou indiretamente, nos corpos receptores, após o devido tratamento, sendo seus parâmetros adequados ao que estabelece a legislação.

Apesar de o número de substâncias e espécies químicas potencialmente impactantes sobre a qualidade de águas e efluentes ser da ordem de milhares, as legislações ambiental e sanitária, contemplam um número limitado destes parâmetros, restringindo-se àqueles sabidamente deletérios à saúde e ao meio ambiente e cuja ocorrência é mais provável.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução N° 357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Outras legislações ambientais embasadas pelas políticas estaduais, como a Norma técnica N° 01/89 da Secretaria da Saúde e Meio Ambiente do Rio Grande do Sul (SSMA – RS), o Decreto N° 8 468 / 1976 do Estado de São Paulo e a Diretriz 205 R – 5 do Estado do Rio de Janeiro, regulamentam as condições para o lançamento de efluentes.

A tabela 1 compara os diferentes padrões de lançamentos de efluentes estabelecidos pelo CONAMA, pela SSMA do Rio Grande do Sul e pelo decreto N° 8 468 / 76 do Estado de São Paulo.

Segundo as disposições do CONAMA é proibido o lançamento dos poluentes orgânicos persistentes (POP's), e de todos os processos onde possa ocorrer a formação de dioxinas e furanos, sendo estes substituídos por tecnologias que diminuam a sua produção, até a completa eliminação.

Tabela 1. Padrões de lançamentos de efluentes, segundo diferentes normatizações.

Parâmetro	Unidade	CONAMA	SSMA – RS	Decreto Nº 8 468 / 76
pH		5,0 – 9,0	6,0 – 8,5	5,0 – 9,0
Temperatura	°C	< 40 <sup>1</sup>	< 40	< 40
Dureza	mg L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub>	– *	≤ 200	–
Materiais sedimentáveis <sup>2</sup>	mL L <sup>-1</sup>	< 1	< 1	< 1
Materiais flutuantes	–	Ausência	Ausência	–
Espumas	–	–	Ausência	–
Óleos e graxas: mineral	mg L <sup>-1</sup>	≤ 20	≤ 10	–
Óleos e graxas: vegetal ou	mg L <sup>-1</sup>	≤ 50	≤ 30	–
Coliformes fecais	NMP/100 mL	–	≤ 300	–
DBO <sub>5</sub>	mg L <sup>-1</sup>	–	Varição <sup>3</sup>	60 <sup>4</sup>
Amônia	mg L <sup>-1</sup> N	20	10	–
Alumínio	mg L <sup>-1</sup> A	–	10	–
Arsênio total	mg L <sup>-1</sup> As	0,5	0,1	0,2
Bário total	mg L <sup>-1</sup> Ba	5,0	5,0	5,0
Cádmio total	mg L <sup>-1</sup> Cd	0,2	0,1	0,2
Chumbo total	mg L <sup>-1</sup> Pb	0,5	0,5	0,5
Cianeto total	mg L <sup>-1</sup> CN	0,2	0,2	0,2
Cobalto	mg L <sup>-1</sup> Co	–	0,5	–
Cobre dissolvido	mg L <sup>-1</sup> Cu	1,0	0,5	1,0
Cromo hexavalente	mg L <sup>-1</sup> Cr <sup>6+</sup>	–	0,1	1,0
Cromo total	mg L <sup>-1</sup> Cr	0,5	0,5	5,0
Estanho total	mg L <sup>-1</sup> Sn	4,0	4,0	4,0
Ferro dissolvido	mg L <sup>-1</sup> Fe <sup>2+</sup>	15	10	15
Fósforo total	mg L <sup>-1</sup> P	–	1,0	–
Fluoreto total	mg L <sup>-1</sup> F	10	10	10
Manganês dissolvido	mg L <sup>-1</sup> Mn <sup>2+</sup>	1,0	2,0	1,0
Mercúrio total	mg L <sup>-1</sup> Hg	0,01	0,01	0,01
Molibdênio	mg L <sup>-1</sup> Mo	–	0,5	–
Níquel total	mg L <sup>-1</sup> Ni	2,0	1,0	2,0
Prata total	mg L <sup>-1</sup> Ag	0,1	0,1	0,02
Selênio total	mg L <sup>-1</sup> Se	0,30	0,05	0,02
Sulfato	mg L <sup>-1</sup>	–	–	1000
Sulfeto	mg L <sup>-1</sup> S	1,0	0,2	–
Zinco total	mg L <sup>-1</sup> Zn	5,0	1,0	5,0
Clorofórmio	mg L <sup>-1</sup>	1,0	–	–
Dicloroetano	mg L <sup>-1</sup>	1,0	–	–
Fenóis totais	mg L <sup>-1</sup>	0,50	0,1	0,5
Tetracloroeto de carbono	mg L <sup>-1</sup>	1,0	–	–
Tricloroetano	mg L <sup>-1</sup>	1,0	–	–
Organofosforados	mg L <sup>-1</sup>	–	0,1	–
Surfactantes	mg L <sup>-1</sup>	–	2,0	–

– \* padrões não estabelecidos.

(1) A elevação da temperatura no corpo receptor não deverá exceder a 3 °C.

(2) Teste de 1 h em “cone imhoff”.

(3) Variação em função da vazão do efluente descrito na tabela 2.

(4) Esse valor poderá ser ultrapassado desde que o tratamento reduza no mínimo 80 % da carga, em termos de DBO.

A Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul regulamenta outras disposições a serem observadas pelas fontes poluidoras. O lançamento de efluentes que contêm cargas orgânicas ou sólidos suspensos obedecerá aos critérios de DBO e DQO de acordo com a tabela 2.

Tabela 2. Limites de lançamento da carga orgânica de acordo com SSMA – RS.

Vazão ( m <sup>3</sup> /dia )	Fontes Poluidoras Existentes		Fontes Poluidoras a serem implantadas	
	DBO (mg/l)	DQO (mg/l)	DBO (mg/l)	DQO (mg/l)
< 20	≤ 200	≤ 450	– *	–
20 – 200	≤ 150	≤ 450	≤ 120	≤ 360
200 – 1 000	≤ 120	≤ 360	≤ 80	≤ 240
1 000 – 2 000	≤ 80	≤ 240	≤ 60	≤ 200
2 000 – 10 000	≤ 60	≤ 200	≤ 40	≤ 160
>10.000	≤ 40	≤ 160	≤ 20	≤ 100

\* Não estabelecido.

A Diretriz 205 R – 5 do Estado do Rio de Janeiro regulamenta os valores de DQO de indústrias químicas e petroquímicas (< 250 mg L<sup>-1</sup>), fabricação de produtos farmacêuticos (< 150 mg L<sup>-1</sup>), fabricação de bebidas (< 150 mg L<sup>-1</sup>), indústria têxtil (< 250 mg L<sup>-1</sup>), e papel e celulose (< 200 mg L<sup>-1</sup>). Ainda segundo a legislação, indústrias cuja relação DBO/DQO seja inferior a 0,25 deverão implementar tecnologia menos poluente ou sistema de pré – tratamento de controle de carga orgânica não biodegradável.

#### 1.4 Tratamentos de efluentes

Os tratamentos realizados em resíduos industriais líquidos têm o objetivo de reduzir a carga orgânica e íons inorgânicos que em altas concentrações são poluentes. Os métodos utilizados para o tratamento de efluentes podem ser divididos em biológico ou físico-químico, ou ainda de transferência de fase ou de oxidação química.

A forma adequada de remoção de contaminantes de efluentes depende das características dos mesmos, como, por exemplo, sua biodegradabilidade e toxicidade. Dependendo do efluente torna-se viável a utilização de processos combinados que visem à diminuição de custos e aumento da eficiência do tratamento.

### 1.4.1 Processos biológicos

Os processos biológicos aplicados no tratamento de efluentes têm como objetivo a estabilização da matéria orgânica através da oxidação por microorganismos, sendo indicados para efluentes biodegradáveis, como os provenientes de esgotos domésticos e indústrias alimentícias, podendo ser divididos em aeróbicos e anaeróbicos.

### 1.4.2 Processos físico-químicos

São exemplos de processos físico-químicos: a coagulação, a floculação, a decantação, a flotação, a separação por membranas, a adsorção e a oxidação química. A seguir serão abordados os tratamentos físico – químicos utilizados neste trabalho.

#### 1.4.2.1 Eletrocoagulação – flotação (EF)

A EF é uma técnica indicada para remover matéria orgânica e material em suspensão de diversas matrizes de efluentes, como os provenientes de restaurantes (Chen *et al.*, 2000), esgoto doméstico (Hutnan *et al.*, 2006), óleos (Inan *et al.*, 2004), indústria têxtil (Bayramoglu *et al.*, 2004), e metais (Adhoum *et al.*, 2004; Parga *et al.*, 2005), entre outros.

O processo atua em sólidos suspensos, como bactérias e algas, e moléculas orgânicas dissolvidas como corantes, detergentes, gorduras, óleos e graxas, aumentando o tamanho das partículas e promovendo conjuntamente a flotação ou a sedimentação, além de remover metais pesados provenientes de efluentes de várias origens (Carmona *et al.*, 2006).

Na eletrocoagulação geram-se agentes coagulantes *in situ* através da dissolução eletroquímica de metais, produzindo seus respectivos íons (oxidação, processo anódico) (equações 1, 4 e 8 da figura 3). No cátodo ocorre a geração de gás hidrogênio (equações 2, 6 e 10 da figura 3).

Em determinadas faixas de pH, muitas dessas espécies catiônicas formam hidróxidos metálicos de baixa solubilidade em água (por hidrólise,  $M(OH)_n$ ) (equações 3, 5 e 9 da figura 3). Essas entidades metálicas detêm cargas residuais positivas e interagem com partículas negativas existentes na água para formar flocos (Carmona *et al.*, 2006).

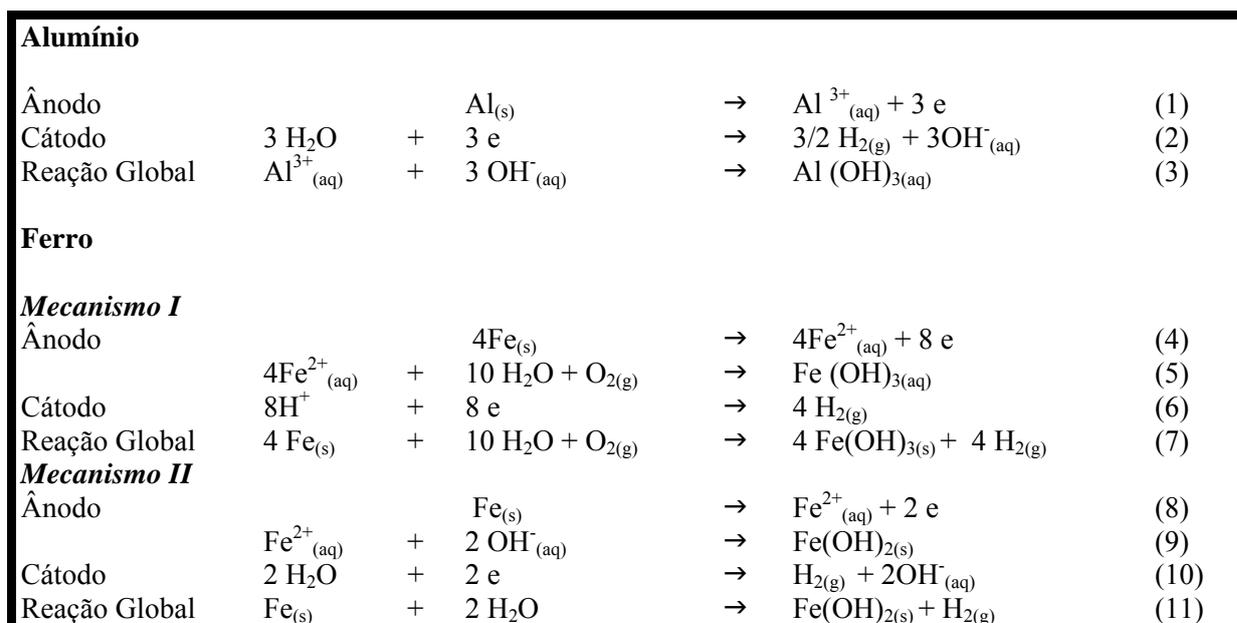


Figura 3. Reações eletroquímicas que ocorrem na EF (Bayramoglu *et al.*, 2004).

A floculação dos materiais suspensos (colóides) na solução ocorre devido à diminuição do potencial zeta dessas entidades levando a diminuição da camada difusa que sustentava o distanciamento entre partículas (Khemis *et al.*, 2006; Crespilho & Resende, 2004). O potencial zeta, dado pela existência de cargas elétricas na superfície das partículas, é diminuído pela ação neutralizante dos agentes coloidais.

Como em geral as bolhas de gás hidrogênio gerados no cátodo capturam ou envolvem-se com os flocos de poluentes agregados, têm-se o fenômeno de flotação até a superfície; neste caso o tratamento é chamado de eletrocoagulação - flotação. Os agregados formados podem ser removidos por decantação ou flotação (Crespilho & Resende, 2004).

Quando o potencial do ânodo é suficientemente alto outras reações eletroquímicas secundárias podem acontecer, como a direta oxidação de compostos orgânicos, da água ou de íons cloreto presentes no efluente (Adhoum & Monser, 2004). Os eletrodos mais utilizados no ânodo são o de alumínio e o de ferro, pois os íons  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{n+}$  são eficientes agentes coagulantes. As reações de ambos encontram-se na figura 3.

Os reatores podem ser operados em batelada ou sistema contínuo. Neste trabalho utilizou-se o sistema por bateladas, no qual é fixado um volume de efluente (figura 4).

Diversas vantagens estão associadas à aplicação da EF, como a rapidez que os contaminantes são removidos, o compacto equipamento empregado, simplicidade de operação, baixos custos operacionais para a manutenção do equipamento (Mollah *et al.*, 2001), não necessita da adição de agentes químicos que geram poluição secundária (Adhoum *et al.*, 2004), o volume do poluente é reduzido a 1% do volume original da água contaminada

antes do tratamento, a água tratada pode ser reutilizada para a aplicação original ou para aplicação secundária, compatibilidade ambiental, versatilidade e eficiência energética (Mollah *et al.*, 2004; Adhoum & Monser, 2004).

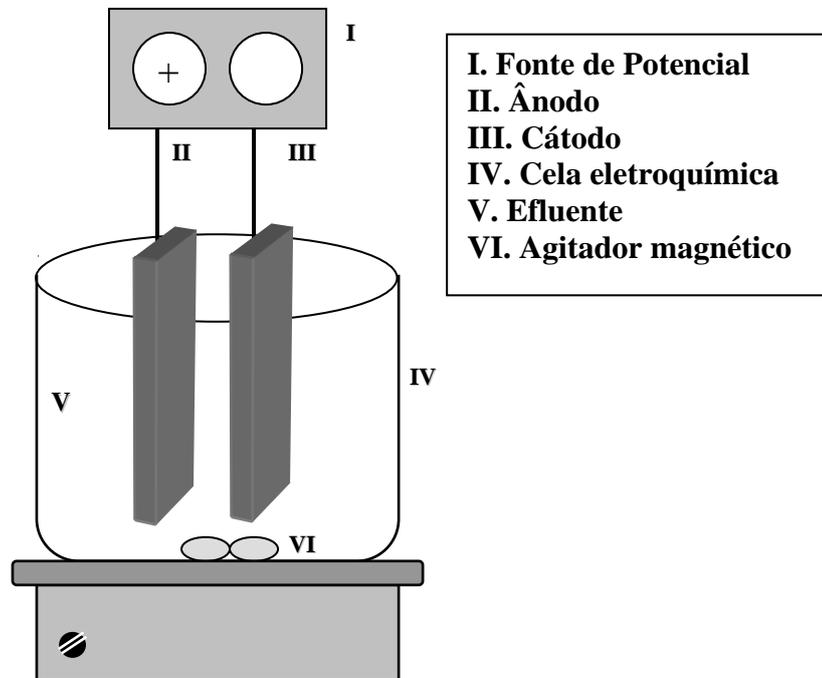


Figura 4. Reator eletroquímico empregado na eletrocoagulação – flotação (EF).

A desvantagem deste processo está associada à vida do metal de sacrifício, o que aumenta os custos operacionais e diminuem o potencial do tratamento.

#### 1.4.2.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Com a finalidade de tratar resíduos extra estáveis e recalcitrantes via processos de tratamentos convencionais, desenvolveram-se os POA's, que visam a mineralização dos poluentes a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (Silva *et al.*, 2004), sendo bastante eficientes e pouco seletivos, podem ser aplicados na descontaminação de águas com diferentes contaminantes orgânicos.

A maioria dos POA's envolvem a geração de quantidades significativas de radicais livres hidroxilas ( $\text{OH}^\bullet$ ), espécies altamente reativas ( $E^\circ = 2,80 \text{ V}$ ) (Tiburtius *et al.*, 2005; Nogueira & Jardim, 1998), que podem reagir rapidamente com diversas classes de compostos orgânicos, através da adição na dupla ligação ou pela abstração de um átomo de hidrogênio de

moléculas orgânicas alifáticas (Çatalkaya & Sengul, 2005), ocasionando sua destruição, cuja constante de velocidade é da ordem de  $10^6$  a  $10^9$  mol L<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (Andreozzi *et al.*, 1999).

Vários sistemas de POA's foram desenvolvidos (Andreozzi *et al.*, 1999; Barros *et al.*, 2006), podendo dividir-se em homogêneos ou heterogêneos. Exemplos de homogêneo são os sistemas que envolvem a utilização de ozônio (O<sub>3</sub>), O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton, Fenton/UV; e heterogêneo, a utilização de óxidos metálicos semicondutores como o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e óxido de zinco (ZnO), por exemplo.

## TiO<sub>2</sub>

A diversidade de resíduos e efluentes tratados com TiO<sub>2</sub> sugere sua ampla aplicabilidade para oxidar diferentes matrizes de matéria orgânica, assim, neste trabalho utilizou-se este catalisador nos estudos de fotodegradação.

O TiO<sub>2</sub> absorve radiação até 385 nm e é fotoestável (Amat *et al.*, 2005). A figura 5 apresenta o diagrama de relação entre comprimento de onda e energia.

Ao compará-lo ao ZnO, o TiO<sub>2</sub> tem maior inércia química, pois o óxido de zinco tem maior solubilidade em meio alcalino, podendo formar zincatos os quais em função da toxicidade influenciam negativamente o processo biológico posterior (Morais *et al.*, 2006).

Várias vantagens tornam o TiO<sub>2</sub> interessante para a aplicação ambiental, como os baixos custos e toxicidade, e estabilidade fotoquímica (Chu & Wong, 2004).

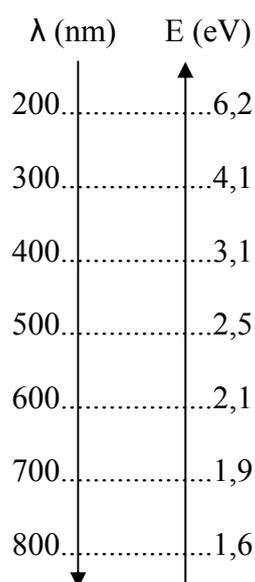


Figura 5. Relação entre energia e comprimento de onda ( $\lambda$ ).

Os sistemas de fotocatalise heterogênea são baseados na absorção de luz por partículas semicondutoras. Essas espécies são caracterizadas pelas bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo o espaço entre elas chamado de “bandgap” (figura 6). Para que ocorra excitação de elétrons da BV para a BC no  $TiO_2$  é necessário que os elétrons absorvam energia ultravioleta ( $\lambda < 380$  nm), superior ou igual à do “bandgap”, gerando uma lacuna  $h^+_{BV}$  e, simultaneamente, levando um elétron ao estado excitado na BC (espécie redutora), de acordo com a equação (12) (Pirkanniemi & Sillanpaa, 2002).



Os altos potenciais destas lacunas, na faixa de + 2,0 a 3,5 V, são suficientes para que ocorra a oxidação de moléculas de água e íons hidroxila adsorvidos na superfície do semicondutor de acordo com as equações (13) e (14) e formação de radicais hidroxila (Měšťánková *et al.*, 2005). A figura 7 mostra a produção de espécies oxidantes (radical livre hidroxila) através da adsorção de  $H_2O$  na superfície do  $TiO_2$  irradiada, *via*  $h^+_{BV}$ .

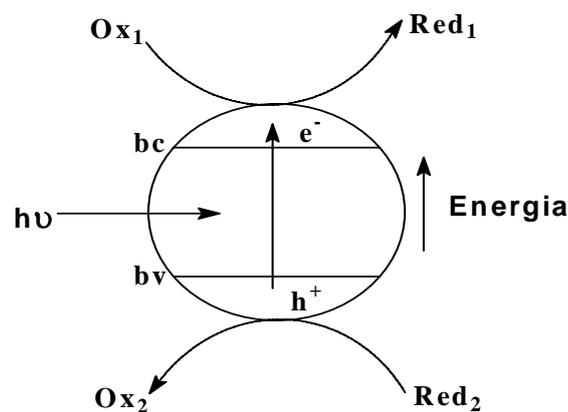
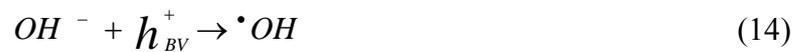
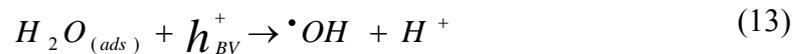


Figura 6. Processos de oxidação e de redução em uma partícula de  $TiO_2$  decorrentes da incidência de radiação com energia de aproximadamente 3,2 eV.

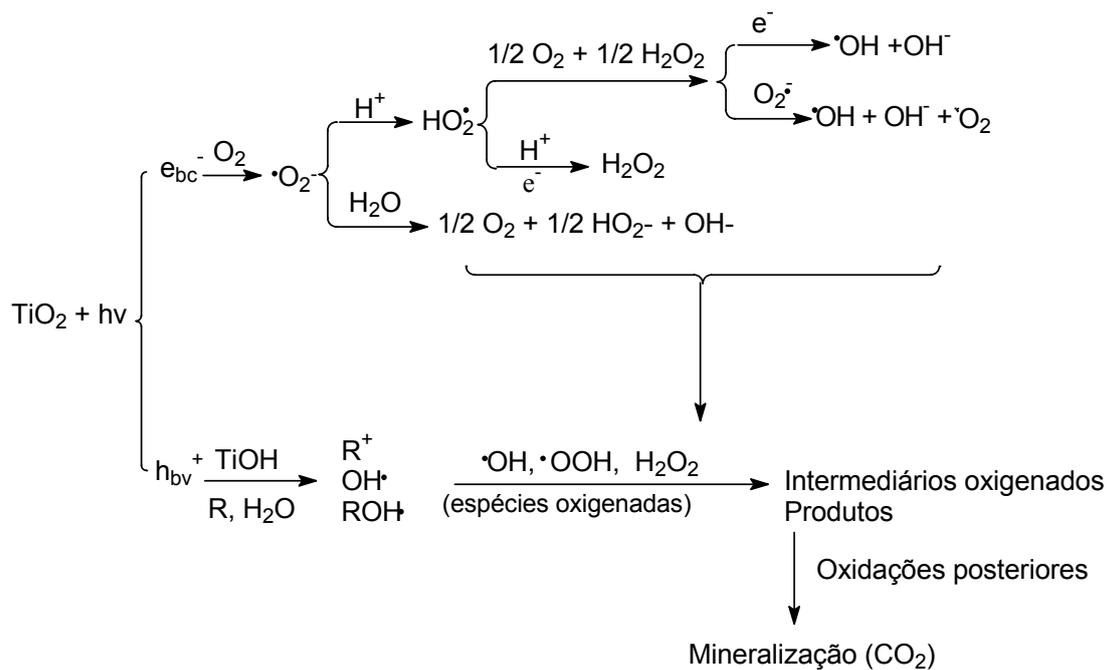


Figura 7. Formação de espécies oxidativas originada pela adsorção de H<sub>2</sub>O na superfície de TiO<sub>2</sub> irradiada.

As reações de degradação de poluentes podem ocorrer através da transferência direta de elétrons, segundo mecanismo descrito anteriormente, ou *via* radicais hidroxila (como já mencionado, uma das espécies principais nos tratamentos). A transferência de elétrons ( $e^-_{BC}$ ) é termodinamicamente favorável desde que os potenciais de oxidação das substâncias orgânicas a serem degradadas sejam menores que os da banda de valência (Chen *et al.*, 2005), levando a uma reação de redução. Esta, como mostrado na Figura 7, em geral acaba também levando a geração do radical livre hidroxila.

As limitações das reações fotocatalíticas estão relacionadas com a recombinação do par elétron/lacuna, o que desativa o semicondutor. Como dito anteriormente a foto excitação de um semicondutor causa a separação de cargas seguido de simultânea oxidação ou redução de substratos orgânicos ou moléculas de água adsorvidos. A separação de cargas é determinada pela termodinâmica das reações de transferência de elétrons, as quais determinam a eficiência das reações redox (Munner *et al.*, 2005).

A figura 8 mostra as linhas de emissão da lâmpada de mercúrio e observa-se que ela emite radiação suficiente para promover a excitação de elétrons no semicondutor TiO<sub>2</sub>.

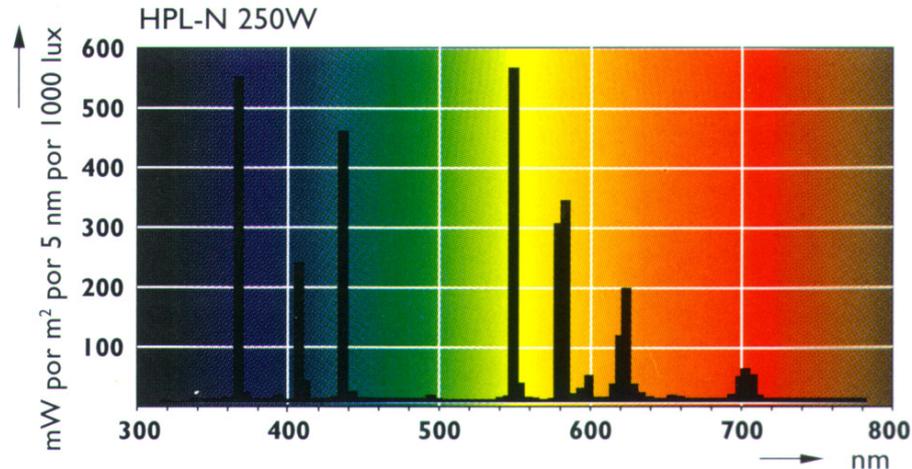


Figura 8. Espectro da lâmpada de vapor de mercúrio.

### 1.5 Estudo da toxicidade do efluente

Os testes de toxicidade aquática investigam a existência de efeitos deletérios em organismos aquáticos, em virtude, principalmente, do potencial de risco da transferência de poluentes do ambiente para os organismos, e permitem efetuar a avaliação da qualidade da água sobre eles (Ferreira, 2003).

A *Artemia salina* é uma espécie do gênero *Artemia spp*, os quais são crustáceos aquáticos que ocorre em ambientes de salinidade elevada, largamente utilizados em testes de toxicidade, pois apresenta resposta nítida face a pequenas variações na qualidade do ambiente, além da facilidade de manipulação no laboratório e baixo custo econômico (Nunes *et al.*, 2006).

Os resultados da toxicidade letal aguda avaliam o efeito de contaminantes em organismos aquáticos selecionados numa exposição curta, de 24 a 96 h, a várias concentrações do contaminante a testar. Esses testes têm por objetivo determinar a Dose Letal Média (LD<sub>50</sub>), isto é, aquela em que metade dos indivíduos morre depois de determinado tempo de exposição ao agente tóxico.

Alguns autores salientam a importância da realização de testes de toxicidade com organismos aquáticos, considerando – os como um instrumento de alerta para um possível problema ambiental, uma vez que os xenobióticos podem ser transmitidos indiretamente a outros organismos.

## 1.6 Biodegradabilidade do efluente

O termo biodegradabilidade refere-se à fração de matéria orgânica de um efluente suscetível à decomposição por ação microbiana, nas condições ambientais e é representada pela DBO (Diretriz 205 R – 5 / RJ).

Através da razão entre a parcela biodegradável do efluente, representada pela DBO, e a correspondente a soma das frações biodegradável e não biodegradável, representada pelos valores de DQO, em um mesmo intervalo de tempo, obtém-se um indicativo da biodegradabilidade do efluente (Morais *et al*, 2006). Assim, um efluente terá mais características de biodegradabilidade quanto maior for sua relação DBO/DQO.

Segundo a literatura um resíduo pode ser considerado biodegradável quando sua razão de biodegradabilidade for superior a 0,3 (Morais *et al*, 2006).

---

## II. OBJETIVOS

---

### 2.1 Objetivos gerais

O trabalho desenvolvido teve como objetivo realizar o tratamento do efluente de indústria de papel e celulose, e de indústria de fármacos e cosméticos através do processo combinado de eletrocoagulação - flotação seguido de fotocatalise utilizando o sistema  $\text{TiO}_2 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$ .

### 2.2 Objetivos específicos

Caracterizar os efluentes *in natura* e após o processo de eletrocoagulação - flotação e após a fotocatalise para avaliar a eficiência dos tratamentos.

Otimizar as condições experimentais para ambos os tratamentos.

Realizar estudo da influência da concentração salina na eletrocoagulação – flotação, quando aplicada no efluente da indústria de papel e celulose.

Monitorar a toxicidade utilizando *Artemia salina*, e a biodegradabilidade do efluente da indústria de papel e celulose antes e após os tratamentos físico – químicos.

### III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Amostragem

As amostras foram coletadas da Klabin Indústria de Papéis e Celulose, Unidade de Telêmaco Borba - PR e Solabia Tecnológica, Maringá - PR. Para ambas as indústrias foram investigadas duas amostras em épocas diferentes: para a primeira indústria, a coleta 1 foi realizada em 14 de dezembro de 2005 e a coleta 2 em 08 de março de 2006; para a indústria Solabia, estas foram realizadas em 12 de novembro de 2005 e 20 de agosto de 2006.

Para o efluente de indústria de papel as amostras foram retiradas do canal pós-branqueamento da fibra, sendo realizada a lavagem do frasco coletor com o efluente antes do recolhimento. Realizou-se o mesmo procedimento para o efluente da indústria Solabia, coletando-se amostras da última lagoa do tratamento biológico. Ambas as amostras foram mantidas sob refrigeração. A fim de evitar perda dos constituintes das amostras *in natura*, procurou-se após 24 horas do recolhimento efetuar-se sua caracterização. As determinações analíticas utilizadas são descritas a seguir.

#### 3.2 Reagentes

Utilizaram-se os seguintes reagentes e solventes para as determinações analíticas e demais procedimentos experimentais: biftalato ácido de potássio ( $\text{HOCOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$ , Reagen), dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Merck), ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Synth), sulfato de mercúrio ( $\text{HgSO}_4$ , Nuclear), sulfato de prata ( $\text{AgSO}_4$ , Nuclear), fosfato de potássio monobásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , Carlo Erba), fosfato de potássio dibásico ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , Merck), fosfato de sódio dibásico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Merck), cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Ecibra), sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Reagen), cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$  anidro, Biotec), cloreto férrico hexa-hidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Synth), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Merck), indicador metilorange (Ecibra), indicador vermelho de metila (Carlo Erba), álcool etílico ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , Synth), azul de metileno (Ecibra), ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , Nuclear), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ , Synth), tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , Synth), indicador fenolftaleína (Synth), nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ , Vetec), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%, Nuclear), sulfanilamida ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ , Vetec),

N-(1naftil)-etilenodiamida dihidróxido clorídrico ( $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ , Synth), nitrato de potássio ( $KNO_3$ , Ecibra), ácido etilenodiaminotetracético - EDTA ( $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$ , Reagen), hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ , Dinâmica), grânulos de cádmio, ácido clorídrico (HCl 36,5 %, Nuclear), sulfato de cobre ( $CuSO_4$ , Ecibra), tartarato de antimônio ( $C_4H_4KO_7Sb$ , Sigma), molibdato de amônio ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ , Ecibra), ácido ascórbico ( $C_6O_5H_8$ , Carlo Erba), ácido nítrico ( $HNO_3$ , Nuclear), sulfato de sódio anidro ( $Na_2SO_4$ , Nuclear), cloreto de bário ( $BaCl_2$ , Synth), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ , 30% v/v, Synth), metavanadato de amônio ( $NH_4VO_3$ , Carlo Erba), nitrato de prata ( $AgNO_3$ , Merck), cloreto de sódio ( $NaCl$ , Synth), dióxido de titânio ( $TiO_2$ , 80% anatase, 20% rutilo, cedido pela Degussa, especificações: P-25, com superfície específica de  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

### 3.3 Equipamentos

Utilizaram-se os seguintes equipamentos: balança analítica (Logen Scientific, sensibilidade  $\pm 0,0001\text{g}$ ), pHmetro (Quimis), estufa (Nevoni), chapa de aquecimento (Fisatom), turbidímetro de espalhamento de luz com detector localizado a  $90^\circ$  da luz incidida (Micronal, model B250), condutivímetro (Nova Técnica, model NT-CVM), oxímetro (Jenway, model 9070), autoclave (Fabbe-Primar, model 103), incubadora (Quimis), pHmetro (Tecnal, model Tec – 2).

### 3.4 Determinações analíticas

#### *Absorvância*

Realizaram-se medidas de absorvância em espectrofotômetro UV-Vis (Varian modelo Cary50 e Shimadzu modelo mini 1240), utilizando-se cubetas de quartzo de 4 mL e 10 mm de caminho óptico, monitorando-se 228, 254, 284, 310, 350 e 500 nm.

#### *Demanda Química de Oxigênio (DQO)*

A DQO foi determinada pelo método colorimétrico empregando refluxo aberto descrito em APHA, 1998 seção 5220 D.

#### Preparo das soluções

- Solução padrão: dissolveu-se em água destilada 0,4250g de biftalato ácido de potássio, completando-se o volume a 1000 mL com água destilada em balão volumétrico.

- Solução digestora: dissolveram-se 10,216 g de dicromato de potássio previamente seco à 105 °C por 2 h em 500 mL de água destilada, seguido da adição de 167 mL de ácido sulfúrico concentrado e 33,3 g de sulfato de mercúrio, sendo então completado o volume para 1000 mL com água destilada em balão volumétrico.
- Solução de ácido sulfúrico com sulfato de prata: dissolveram-se 9,50 g de sulfato de prata em 1000 mL de ácido sulfúrico concentrado, deixando em repouso por 1 ou 2 dias para completa dissolução.

### Metodologia

Realizaram-se diluições da solução padrão para obtenção de concentrações de 50 a 950 mg L<sup>-1</sup>, com variação de 50 mg L<sup>-1</sup>. Em triplicata, transferiram-se 2,50 mL das soluções preparadas a partir do padrão a tubos de ensaio e adicionaram-se, em banho de gelo, 1,50 mL da solução digestora e 3,50 mL do reagente ácido sulfúrico com sulfato de prata. Os tubos foram tampados e levados à digestão na autoclave por 2 h. Para o branco adicionou-se, em triplicata, 2,50 mL de água destilada em tubos de ensaio, utilizando a mesma técnica que a empregada no preparo da curva analítica. Após o arrefecimento, mediu-se a absorvância em 600 nm em espectrofotômetro UV-Vis.

Para a aplicação na amostra transferiram-se 2,50 mL da mesma em triplicata, a tubos de ensaio e procedeu-se utilizando a mesma técnica descrita para a preparação da curva analítica.

### ***Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5</sub>)***

A análise de DBO<sub>5</sub> foi realizada segundo método descrito em Silva, 1977.

#### Preparo das soluções

- Solução tampão de fosfato: dissolveram-se 8,50 g de fosfato de potássio monobásico, 21,75 g de fosfato de potássio dibásico, 33,40 g de fosfato de sódio dibásico e 1,70 g de cloreto de amônio em água deionizada, aferindo o volume a 1000 mL.
- Solução de sulfato de magnésio: dissolveram-se 22,50 g do sal em água deionizada e diluiu-se para 1000 mL.
- Solução de cloreto de cálcio: dissolveram-se 27,50 mL do sal em água deionizada e completou-se o volume a 1000 mL.
- Solução de cloreto férrico: dissolveram-se 0,25 g do sal em água deionizada, diluindo para 1000 mL.

- Água de diluição: saturou-se com ar comprimido 5 L de água deionizada, sendo que para cada litro de água adicionou-se 1,00 mL de cada uma das soluções descritas acima. Após o preparo, a água de diluição foi mantida em incubadora a 20 °C por um período de tempo necessário à estabilização térmica.

### Metodologia

O preparo do branco foi realizado enchendo-se e tampando-se três frascos de DBO com água de diluição, evitando-se bolhas de ar no interior dos mesmos e selando-os com água deionizada. Em seguida mediu-se o oxigênio dissolvido (OD) a 20 °C em um dos frascos, e os outros dois foram mantidos na incubadora por 5 dias nesta mesma temperatura.

Para a amostra pipetou-se um volume de amostra, diluindo-a para 1000 mL com a água de diluição, perfazendo o volume de três frascos de DBO com esta solução. Mediu-se o OD a 20 °C de um dos frascos, e os outros dois foram mantidos na incubadora por 5 dias; após esse período de tempo efetuaram-se as leituras do OD das amostras, com a intenção de verificar o consumo do mesmo e do branco, para avaliar a qualidade da água de diluição (todas feitas a 20 °C). Os cálculos foram realizados de acordo com a equação 15.

$$\text{mg de O}_2 \text{ L}^{-1} = \frac{(\text{OD}_I - \text{OD}_F) \times 1000}{V_{\text{amostra}}} \quad (15)$$

Onde: I e F correspondem às medidas de OD iniciais e finais, respectivamente ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $V_{\text{amostra}}$  é o volume de amostra adicionada (em mL).

### *Nitrogênio amoniacal ( $N_{\text{NH}_3}$ )*

O  $N_{\text{NH}_3}$  foi determinado pelo método titrimétrico descrito em APHA, 1998 seção 4500  $\text{NH}_3 \text{ C}$ .

### Preparo das soluções

- Tampão fosfato: dissolveram-se 14,30 g de fosfato de potássio monobásico e 68,80 g de fosfato de potássio dibásico em 1000 mL de água deionizada.
- Carbonato de sódio 0,01 mol  $\text{L}^{-1}$ : dissolveu-se 1,060 g do sal em 1000 mL de água destilada.
- Ácido sulfúrico 0,01 mol  $\text{L}^{-1}$ : adicionaram-se 3,00 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em 900 mL de água destilada. Após o arrefecimento da solução, completou-se o volume com água destilada.

- Solução indicadora de ácido bórico: dissolveram-se 20,0 g de ácido bórico em água destilada e acrescentaram-se 10,0 mL da solução do indicador misto. Completou-se o volume para 1000 mL em balão volumétrico. Pipetaram-se 200,0 mL desta solução, diluindo-a para 1000 mL, sendo posteriormente titulada com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,01 mol/L e indicador metilorange.
- Vermelho de metila 0,2 %: dissolveram-se 0,20 g do indicador em álcool etílico a 95 % e completou-se o volume para 100 mL.
- Azul de metileno 0,2 %: dissolveram-se 0,20 g do indicador em álcool etílico a 95 % e completou-se o volume para 100 mL.
- Indicador misto: para cada 2 volumes da solução vermelho de metila, adicionou-se 1 volume da solução azul de metileno.

### Metodologia

Em um balão de kjeldal, adicionaram-se 200,0 mL da amostra neutralizada a pH 7,0 e 25,0 mL do tampão fosfato. Em seguida destilaram-se cerca de 100 mL da amostra, recolhendo o destilado em um erlenmeyer contendo 50,0 mL da solução indicadora de ácido bórico, sendo o terminal do condensador imerso na solução indicadora. O produto da destilação foi titulado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$ .

Para o branco utilizou-se o mesmo procedimento adotado para a amostra, substituindo-a por água destilada.

A concentração de  $\text{N}_{\text{NH}_3}$  na amostra foi calculada de acordo com a equação 16.

$$\text{mg L}^{-1} \text{ de } \text{N}_{\text{NH}_3} = \frac{(A - B) \times 0,28 \times 1000}{C} \quad (16)$$

Onde: A = volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gasto na titulação  
B = volume de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gasto no branco  
C = volume de amostra utilizado.

### ***Nitrogênio Orgânico ( $N_{org}$ )***

Para esta determinação seguiu-se metodologia descrita em APHA, 1998 seção 4500  $N_{org}$  B.

#### Preparo das soluções

- Solução tiosulfato-hidróxido de sódio: dissolveram-se 500 g de NaOH e 25,0 g de  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  em água destilada e completou-se o volume para 1000 mL.
- Indicador fenolftaleína: dissolveu-se 5,0 g do indicador em 500 mL de álcool etílico a 95 % e completou-se o volume para 1000 mL com água destilada.
- Solução indicadora de ácido bórico: preparou-se o indicador conforme metodologia descrita para a determinação do nitrogênio amoniacal.

#### Metodologia

Em 10,0 mL de amostra adicionaram-se 10,0 mL de ácido sulfúrico concentrado e uma pá de mistura catalítica (dióxido de titânio, sulfato de cobre e sulfato de potássio). Digeriu-se esta solução em refluxo aberto até que a mesma se tornasse límpida. Resfriou-se o resíduo e adicionaram-se cerca de 100 mL de água destilada. Alcalinizou-se a solução em sistema fechado com a solução de tiosulfato-hidróxido de sódio em presença de fenolftaleína. Destilou-se cerca de 50 mL da amostra, recolhendo-se o destilado em um erlenmeyer contendo 50,0 mL da solução indicadora de ácido bórico, sendo o terminal do condensador imerso na solução indicadora. O produto da destilação foi titulado com  $H_2SO_4$  0,01 mol  $L^{-1}$ . Para o branco utilizou-se o mesmo procedimento adotado para a amostra, substituindo-a por água destilada.

A equação 17 mostra os cálculos realizados para determinação de  $N_{org}$  na amostra.

$$\text{mg } L^{-1} \text{ de } N_{org} = \frac{(A - B) \times 0,28 \times 1000}{C} \quad (17)$$

Onde: A = volume de  $H_2SO_4$  gasto na titulação

B = volume de  $H_2SO_4$  gasto no branco

C = volume de amostra utilizado.

### ***Nitrito ( $NO_2^-$ )***

Os íons nitrito foram determinados pelo método colorimétrico descrito em APHA, 1998 seção 4500  $\text{NO}_2^-$  B.

#### Preparo das soluções

- Solução padrão: dissolveram-se 0,4926 g de nitrito de sódio e completou-se o volume a 1000 mL com água deionizada, sendo esta padronizada.
- Solução reativa: dissolveram-se 10 g de sulfanilamida e 100 mL de ácido fosfórico em 800 mL de água deionizada. Após a solubilização completa, dissolveu-se 1 g de N-(1 - naftil)-etilenodiamida. Completou-se o volume para 1000 mL.

#### Metodologia

Diluiu-se a solução padrão, obtendo-se diversas concentrações. A cada 50,0 mL de solução acrescentou-se 2,00 mL da solução reativa, esperando de 10 min a 2 h para realizar as medidas de absorvância em 543 nm em espectrofotômetro UV-Vis.

O mesmo procedimento descrito para o preparo da curva analítica foi utilizado para o branco e para a amostra, sendo realizadas diluições quando necessário.

#### *Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ )*

Os íons nitrato foram determinados pelo método de redução pela coluna de cádmio descrito em APHA, 1998 – 4500  $\text{NO}_3^-$  E.

#### Preparo das soluções

- Solução padrão: dissolveram-se 0,7218g de nitrato de potássio em água destilada e completou-se o volume a 1000 mL.
- Solução  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA: dissolveram-se 13,0 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e 1,70 g de EDTA em 900 mL de água . Ajustou-se o pH para 8,5 com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e completou-se o volume para 1000 mL.
- Solução reativa: a mesma descrita para a determinação de íons nitrito.

#### Metodologia

Utilizou-se a mesma metodologia descrita para a determinação de nitrito, porém a solução padrão de nitrato (após as devidas diluições), a amostra e o branco foram passados por uma coluna preenchida com grânulos de cádmio, onde ocorreu a redução do nitrato a nitrito. A concentração de nitrato na amostra foi calculada subtraindo-se a concentração de nitrito total, determinada por este método, da concentração de nitrito na amostra, determinada pelo método descrito anteriormente.

Os íons de metais Fe, Cu e outros, com concentrações acima de alguns  $\text{mg L}^{-1}$ , diminuem a eficiência de redução do nitrato, sendo eliminados através da adição de 5 mL de solução  $\text{NH}_4\text{Cl-EDTA}$ . A limpeza da coluna foi feita com  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , e a ativação da mesma foi realizada com sulfato de cobre 2 %.

Ajustou-se o pH da amostra entre 7,0 e 9,0. Para a redução da amostra, adicionou-se na coluna de nitrato, 10,0 mL de amostra, 1,00 mL de solução tampão e água deionizada. Eluiu-se a amostra pela coluna de maneira que o fluxo permanecesse entre 7 e 10  $\text{mL min}^{-1}$ , coletando-se em balão volumétrico de 50 mL. Posteriormente, adicionaram-se 2,00 mL do reagente de cor. As medidas da absorvância foram realizadas em 543 nm entre 10 min e 2 h depois, em espectrofotômetro UV-Vis.

### ***Fosfato***

Os íons fosfato foram determinados pelo método colorimétrico do ácido ascórbico descrito em APHA, 1998 – 4500 P E.

#### Preparo das soluções

- Solução padrão: dissolveram-se em água destilada 1,433 g de fosfato de potássio monobásico aferindo o volume a 1000 mL em balão volumétrico.
- Solução de tartarato de antimônio: dissolveram-se 0,6858 g do sal em 250,0 mL de água destilada.
- Solução de molibdato de amônio: dissolveram-se 20,0 g do sal em 500 mL de água destilada.
- Solução de ácido ascórbico: dissolveram-se 1,76 g do reagente em 100,0 mL de água destilada.
- Solução de ácido forte: adicionaram-se lentamente 300 mL de ácido sulfúrico concentrado em 600 mL de água destilada. Esfriou-se a solução e adicionou-se 4,00 mL de ácido nítrico concentrado diluindo para 1000 mL.
- Solução reativa: misturaram-se, nesta ordem, 50,0 mL da solução de ácido sulfúrico  $2,50 \text{ mol L}^{-1}$ , 5,00 mL da solução de tartarato de antimônio, 15,0 mL da solução de molibdato de amônio e 30,0 mL da solução de ácido ascórbico.

#### Metodologia

Foram tomadas 5,00 mL da solução padrão diluindo-a para obtenção de diversas concentrações. Introduziram-se 10,00 mL de cada solução em erlenmeyer de 125 mL e 1,00

mL de ácido forte e completou-se o volume a aproximadamente 50 mL com água destilada, juntamente com pérolas de vidro.

Os erlenmeyers foram levados para a chapa de aquecimento, deixando-se em ebulição por 90 min e mantendo-se um volume próximo de 25 mL com água destilada. Esfriou-se a solução, e gotejaram-se 3 gotas de fenolftaleína em cada erlenmeyer.

Adicionaram-se NaOH até ligeira coloração rosa, com transferência deste conteúdo para balões de 50,0 mL e completando-se o volume com água destilada. A seguir essas foram passadas para um béquer adicionando-se 8,0 mL do reativo. Entre 10 e 30 min após a adição do reativo, mediu-se a absorvância em 880 nm em espectrofotômetro UV-Vis. O branco e a amostra foram preparados através da mesma metodologia.

### ***Sulfato***

Os íons sulfato foram determinados pelo método turbidimétrico de acordo com APHA, 1998 seção 4500  $\text{SO}_4^{2-}$  E.

#### Preparo das soluções

- Solução padrão: dissolveram-se em água destilada 1,4792 g de sulfato de sódio e completou-se o volume a 1000 mL com água destilada em balão volumétrico.
- Solução de cloreto de bário 5 %: Dissolveram-se em água destilada 10,00 g do sal e completou-se o volume a 200,0 mL com água destilada em balão volumétrico.

#### Metodologia

Realizaram-se diluições com a solução padrão para obtenção de soluções com concentrações de 5 a 50  $\text{mg L}^{-1}$ . A cada volume de solução colocados em béqueres, adicionaram-se 5 gotas de HCl 0,1  $\text{mol L}^{-1}$  completando o volume a aproximadamente 20 mL, sendo posteriormente levados a chapa de aquecimento até a fervura. Após a fervura, retirou-se da chapa de aquecimento e adicionaram-se 2,00 mL de cloreto de bário.

Deixou-se resfriar e transferiu-se para balões de 25 mL, completando o volume com água destilada. As absorvâncias foram medias em 400 nm em espectrofotômetro UV-Vis. A aplicação da metodologia no branco e na amostra procedeu-se conforme a descrita para o preparo da curva analítica.

### ***Peróxido de hidrogênio residual (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)***

Para a determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual utilizaram-se metodologia descrita em Silva *et al.*, 2004.

#### Preparo da solução

- Solução de metavanadato de amônio 0,06 mol L<sup>-1</sup>: em 80 mL de água destilada contendo 2 mL de ácido sulfúrico concentrado dissolveram-se 0,705 g do sal aferindo o volume a 100,0 mL.

#### Preparo da curva analítica

A curva de calibração foi preparada pela adição de volumes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com posteriores diluições perfazendo soluções de concentrações de 1 a 10 mg L<sup>-1</sup>. A cada 25,0 mL de solução adicionaram-se 4,00 mL da solução de metavanadato de amônio. As absorvâncias foram determinadas espectrofotometricamente em 453 nm. Operou-se conforme descrito no preparo da curva analítica para o branco e para as amostras.

### ***Cloreto (Cl<sup>-</sup>)***

As determinações de íons cloreto foram realizadas pelo método potenciométrico descrito em APHA, 1998 seção 4500 Cl<sup>-</sup> D.

#### Preparo das soluções

- Solução de nitrato de prata 0,05 mol L<sup>-1</sup>: dissolveram-se em água destilada 0,85 g do sal aferindo o volume para 500 mL. Padronizou-se esta solução com cloreto de sódio.

#### Metodologia

Em 5,00 mL de amostra adicionou-se 1,00 mL de ácido nítrico concentrado medindo-se a seguir o potencial da mesma utilizando um eletrodo de trabalho (calomelano) e um de referência (Ag/AgCl com ponte salina). Adicionaram-se volumes da solução de nitrato de prata a qual se encontrava em bureta de 10 mL, monitorando-se o potencial após cada adição.

Construiu-se um gráfico plotando-se o potencial (mV) em função do volume de AgNO<sub>3</sub> (mL). Através do programa gráfico Origin<sup>®</sup> 6.0 obteve-se os gráficos da 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> derivada, possibilitando o cálculo da concentração de cloreto na amostra.

### **3.5 EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE**

#### **3.5.1 Estudo de Eletrocoagulação – flotação (EF)**

##### ***Comparação entre os eletrodos de alumínio e ferro***

Realizaram-se estudos de EF utilizando-se eletrodos de alumínio (ânodo e cátodo) e ferro (ânodo e cátodo), cujas dimensões eram de (12,50), (2,50) e (espessura 0,10) cm com área efetiva de  $3,125 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ , utilizando-se fonte contínua (HAYAMA, 1 212) de 1 A e 12 V e distância de 2,0 cm entre os eletrodos, em um volume de 500 mL de efluente *in natura*. Todos os experimentos de EF foram realizados sob agitação (agitador magnético).

Otimizou-se as condições experimentais testando-se os pHs 4,0, 5,0, 6,0, 7,0 e 10,0 e tempo de reação 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos para ambos os eletrodos, verificando-se a eficiência na EF. Utilizou-se HCl e NaOH para ajustar o pH de todos os experimentos realizados neste trabalho. Para analisar a eficiência dos processos monitorou-se a DQO e a absorvância após o tratamento em diferentes condições. Com o melhor eletrodo estudou-se também a redução de íons inorgânicos.

Após as amostras serem submetidas à EF, estas ficaram em repouso por aproximadamente 1h, sendo então retirada a fração líquida.

#### **3.5.2 Estudo de fotocatalise**

##### ***3.5.2.1 Reator***

O reator fotoquímico empregado nos estudos de fotocatalise consistiu de uma caixa de madeira com largura e altura de 80 cm e profundidade de 50 cm encapada internamente com papel alumínio. Foram fixadas na parte superior três lâmpadas de vapor de mercúrio sem bulbos de 250 W (General Electric do Brasil), as quais ficaram a aproximadamente 15 cm das amostras (figura 9). As amostras foram irradiadas em erlenmeyers de borossilicato de 500 mL, mantidos sob agitação (agitador magnético). Quatro ventiladores foram fixados nas paredes laterais em diferentes alturas para minimizar o efeito do calor gerado pelas lâmpadas durante as irradiações.

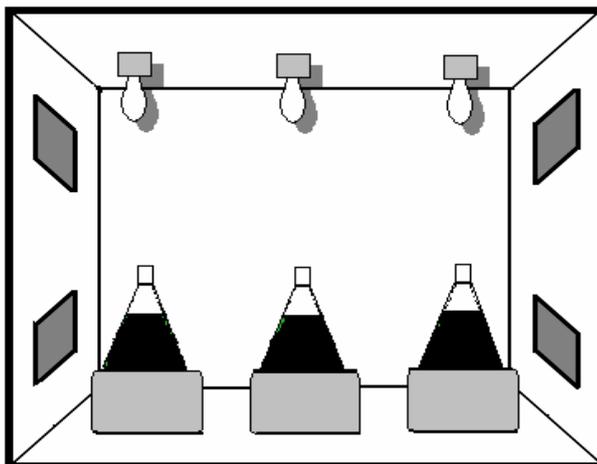


Figura 9. Reator fotoquímico com três lâmpadas de vapor de mercúrio (sem a carapaça de vidro).

### 3.5.2.2 Estudo de pH

Ajustaram-se o pH de 300 mL de efluente para 3,0, 5,0, 7,0 e 10,0. O efluente *in natura* da indústria de papel e celulose foi diluído duas vezes e submetido à irradiação, juntamente com 0,50 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>, por um período de 4 h.

Todas as amostras coletadas na irradiação com TiO<sub>2</sub> foram filtradas em filtros de membrana de teflon não estéril com estrutura de polietileno (Millipore, 0,22 μm de porosidade e 25 mm de diâmetro, JBRGP2525) e membranas de éster de celulose, hidrofílica e não estéril (Millipore 0,45 μm de porosidade e 47 mm de diâmetro, GSWP04700) para posterior análise.

### 3.5.2.3 Estudo da concentração de TiO<sub>2</sub>

Transferiu-se 300 mL do efluente após este ser submetidos à EF nas condições otimizadas e realizou-se a sua irradiação, utilizando-se 0,25, 0,50 e 0,75 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> no melhor pH da fotodegradação, por um período de 4 h.

### 3.5.2.4 Estudo da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

300 mL de efluente eletrofloculado foram expostos a 4 h de irradiação, no melhor pH e concentração de TiO<sub>2</sub> variando-se as concentrações de peróxido de hidrogênio para 2, 10 e 50 mmol L<sup>-1</sup>.

### 3.5.2.5 Experimentos de controle

Realizaram-se experimentos de controle, submetendo 300 mL de efluente da indústria de papel e celulose à: (a) 4 h de irradiação UV; (b) 4 h de irradiação UV com 50 mmol L<sup>-1</sup>

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (c) 4 h com as lâmpadas acessas entretanto com os erlenmeyers no escuro (encapados com papel alumínio) para estudar o efeito térmico, frascos contendo amostras com 0,25 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>; (d) mesma situação do item c, porém com os erlenmeyers contendo amostras com 0,25 g L<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> e 50 mmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Todos os experimentos foram realizados no melhor pH de fotodegradação.

#### **3.5.2.6 Estudo do tempo de fotocatalise**

Submeteram-se o efluente da indústria de papel e celulose a diversos tempos de irradiação nas condições otimizadas de pH, concentração de TiO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### **3.5.3 Efeito da concentração de NaCl na EF**

Ao efluente *in natura* adicionaram-se massas de NaCl perfazendo concentrações de 5, 10, 15 e 20 g L<sup>-1</sup>. Aplicou-se a EF com o eletrodo mais eficiente, nas condições otimizadas sob diversos intervalos de tempo de reação.

#### **3.5.4 Estudo da biodegradabilidade do efluente após os tratamentos**

No efluente *in natura* e após os tratamentos de EF e fotocatalise, ambos nas condições otimizadas, determinou-se a DBO<sub>5</sub> e DQO das amostras para verificar a biodegradabilidade.

#### **3.5.5 Ensaio com *Artemia salina***

Adotou-se metodologia adaptada da proposta por Meyer (Meyer *et al.*, 1982). Os ovos de *Artemia salina* foram eclodidos em água salina (NaCl 3,8 g L<sup>-1</sup>), em um recipiente com iluminação externa (luz branca, 6 W). Após 48 horas em temperatura ambiente, foram transferidos cerca de 20 camarões para cada tubo-teste. Adicionou-se 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5 mL de efluentes e o volume foi completado até 3,0 mL com água salina, gerando amostras nas porcentagens de 17, 33, 50, 67, 83 % (v/v) de efluente. Após 24 horas da adição, realizou-se a contagem dos camarões vivos e mortos em cada tubo. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

### **3.6 EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE FÁRMACOS E COSMÉTICOS**

#### **3.6.1 Estudo de Eletrocoagulação – flotação (EF)**

Utilizaram-se eletrodos de ferro de dimensões (12,50), (2,50) e (espessura 0,10) cm com área efetiva de  $3,125 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ , mantendo-se uma distância de 2,0 cm entre os eletrodos e volumes de 500 mL de efluente *in natura*. A aplicação de potencial foi realizada com fonte contínua com 5 A e 12 V (HAYAMA), sendo todos os experimentos mantidos sob agitação (agitador magnético).

Realizaram-se estudos de pH variando-os para 4,0, 5,0, 6,0, 7,0 e 10,0 e tempo de EF, monitorando-se a DQO e a absorvância. No melhor pH e tempo de EF avaliou-se a redução de íons inorgânicos.

Após as amostras serem submetidas à EF, estas ficaram em repouso por aproximadamente 1 h, sendo então retirada a fração líquida.

#### **3.6.2 Estudo de fotocatalise**

Para os estudos de fotocatalise utilizaram-se as amostras após a EF nas condições otimizadas. Empregou-se o mesmo reator utilizado para a fotocatalise do efluente de indústria de celulose e as mesmas membranas para filtração do  $\text{TiO}_2$  após as irradiações.

##### **3.6.2.1 Estudo de pH**

Ajustaram-se o pH de 300 mL das amostras do efluente *in natura* para 3,0, 7,0 e 10,0 submetendo-os à irradiação em erlenmeyer de borossilicato juntamente com  $0,25 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ .

##### **3.6.2.2 Estudo da concentração de $\text{TiO}_2$**

Realizou-se a irradiação de 300 mL do efluente, após este ser submetidos à EF, utilizando-se  $0,25$ ,  $0,50$  e  $0,75 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  no melhor pH da fotodegradação, por um período de 4 h.

##### **3.6.2.3 Estudo da concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$**

300 mL de efluente eletrofloculado foram expostos a 4 h de irradiação, no melhor pH e concentração de  $\text{TiO}_2$  variando-se as concentrações de peróxido de hidrogênio para 2, 10 e  $50 \text{ mmol L}^{-1}$ .

#### ***3.6.2.4 Experimentos de controle***

Realizaram-se experimentos de controle, submetendo 300 mL de efluente da indústria de fármacos e cosméticos eletrocoagulado - flotado à: (a) 4 h de irradiação UV; (b) 4 h de irradiação UV com  $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ ; (c) envolvendo os erlenmeyers (contendo as amostras) com papel alumínio e colocando-os no reator juntamente com  $0,25 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$ ; (d) envolvendo os erlenmeyers com papel alumínio e colocando-os no reator juntamente com  $0,25 \text{ g L}^{-1} \text{ TiO}_2$  e  $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ . Todos os experimentos foram realizados no melhor pH de fotodegradação.

#### ***3.6.2.5 Estudo do tempo de fotocatalise***

Submeteram-se o efluente da indústria de fármacos e cosméticos a diversos tempos de irradiação nas condições otimizadas de pH, concentração de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### **3.7 Tratamento estatístico dos dados**

Para o tratamento estatístico dos dados utilizou-se o programa Statistica<sup>®</sup> 5.0.

## IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

#### 4.1.1 Características físico – químicas

As características físico – químicas das duas amostras de efluente aquoso coletadas do canal após o processo de branqueamento, chamadas de coleta 1 e 2 (realizadas em épocas diferentes), encontra-se na tabela 3.

Tabela 3. Características físico-químicas do efluente *in natura* da indústria de papel e celulose.

Parâmetro	Coleta 1	Coleta 2
pH	9,6 <sup>a</sup>	9,8 <sup>a</sup>
Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	1,63 <sup>b</sup>	2,08 <sup>b</sup>
Turbidez (NTU)	12 <sup>a</sup>	10 <sup>a</sup>
O <sub>D</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	– *	7,8
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	1313 ± 7 <sup>a</sup>	1302 ± 25 <sup>a</sup>
DBO <sub>5</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	163±11 <sup>a</sup>	148 ± 5 <sup>a</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	590,1± 9,1 <sup>a</sup>	677,6 ± 7,2 <sup>b</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	582,8± 56,4 <sup>a</sup>	871,6 ± 2,3 <sup>b</sup>
N <sub>NH3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	ND**	1,7 ± 0,0
N <sub>org</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	ND**	108 ± 0,0
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	56,3 ± 0,8 <sup>a</sup>	44,8 ± 0,3 <sup>b</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	112,9 ± 0,8 <sup>a</sup>	168,5 ± 13,5 <sup>b</sup>
Cl <sup>-</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	– *	80,1 ± 1,2

– \* Análise não realizada

ND\*\* Não detectado

Resultados das análises realizadas (n = 3) em que as letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas (P<0,05) pelo Teste de Tuckey.

A biodegradabilidade (razão DBO/DQO) para a coleta 1 e 2 foram respectivamente, 0,12 e 0,11, valores que indicam a dificuldade de degradação biológica dos poluentes no efluente. Estudos de biodegradabilidade realizados em seis efluentes de indústria de papel e celulose mostraram que os mesmos apresentaram razão DBO/DQO de 0,015 a 0,072 (Thompson *et al.*, 2001). Assim os efluentes da indústria investigada apresentaram-se em melhores condições de degradação biológica do que no trabalho citado; e embora o tratamento biológico seja largamente utilizado para o tratamento deste rejeito industrial (Lacorte *et al.*,

2003), as características biorefratárias das amostras não recomendam seu emprego, sendo, portanto necessário a aplicação de outros métodos de descontaminação.

#### 4.1.2 Estudo de eletrocoagulação – flotação (EF)

A dependência da eficiência do processo de EF com parâmetros operacionais como o eletrodo, pH, corrente e condutividade do efluente (Adhoum & Monser, 2004; Chen, 2004) motivou o estudo do tipo de material do eletrodo, pH inicial e tempo de EF. A densidade de corrente foi mantida constante, sendo de  $320 \text{ A m}^{-2}$ , constituindo um importante parâmetro para controlar as reações que ocorrem na cela eletroquímica. A velocidade com que os agentes coagulantes são produzidos no ânodo e as bolhas são geradas no cátodo dependem da densidade de corrente aplicada, tendo efeito direto na formação dos flocos (Daneshvar *et al.*, 2006). Os estudos de eletrocoagulação foram realizados com o efluente da primeira coleta.

##### *Comparação entre os eletrodos de alumínio e ferro*

Para verificar o efeito da natureza do metal do eletrodo na eficiência da EF, eletrodos de alumínio e ferro (os mais citados pela literatura, Zaroual *et al.*, 2005; Chen, 2004 e que apresentam maior viabilidade para a aplicação industrial), buscou-se determinar a região de pH mais adequada. Na figura 10 é ilustrada a redução da absorvância em função de diferentes pHs ao serem empregados eletrodos de alumínio (cátodo e ânodo). Na tabela 4 indicam-se os resultados das análises físico-químicas realizadas para este experimento nos efluentes da indústria de papel.

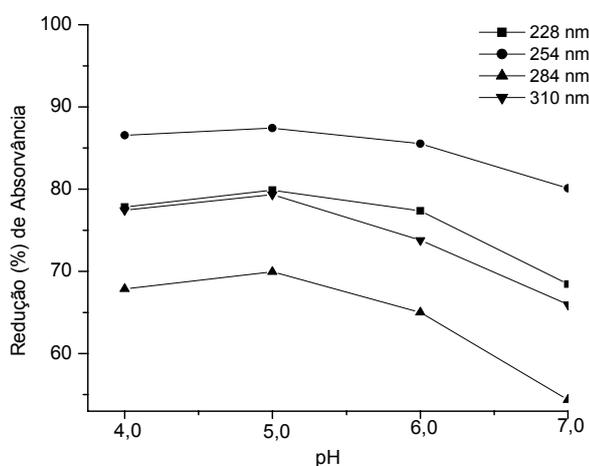


Figura 10. Estudo da redução da absorvância em função do pH após 30 min de EF utilizando eletrodos de alumínio em efluente da indústria papelreira.

Analisando a figura 10 verifica-se que não ocorreram diferenças significativas nas reduções das absorvâncias na faixa de pH de 4,0 – 6,0 monitoradas nos diferentes comprimentos de onda. Nota-se uma tendência de queda em meios neutros a alcalinos. Os maiores decaimentos foram alcançados em 254 nm, região em que espécies aromáticas absorvem radiação UV.

Tabela 4. Estudo da redução de DQO e turbidez após 60 min de EF a diferentes valores de pH utilizando-se eletrodos de alumínio em efluente da indústria papelreira, *in natura*: 1150 mg L<sup>-1</sup>.

pH	DQO (mg L <sup>-1</sup> )	Redução (%) de DQO	Redução (%) de Turbidez
4,0	585 ± 11 <sup>a</sup>	49	73 <sup>a</sup>
5,0	611 ± 17 <sup>a</sup>	48	94 <sup>b</sup>
6,0	623 ± 18 <sup>a</sup>	46	93 <sup>b</sup>
7,0	675 ± 1 <sup>b</sup>	41	93 <sup>b</sup>
10,0	749 ± 14 <sup>c</sup>	35	*

\* Apresentou valor acima da turbidez da amostra *in natura*.

Resultados das análises realizadas (n = 3) em que as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey.

Os dados da tabela 4 indicam o mesmo desempenho, observando-se uma redução de DQO próxima a 50 % na mesma faixa de pH. Assim as melhores reduções de absorvância e de DQO ocorreram na faixa de pH de 4,0 – 6,0, o que sugere a aplicação da EF neste intervalo, confirmando os dados descritos pela literatura sobre a faixa de pH de EF ao utilizar-se eletrodos de Al (Adhoum & Monser, 2004). Quanto a turbidez, a faixa mais adequada de pH na região investigada é ao redor de 5,0 a 7,0. Assim neste trabalho o pH para os estudos posteriores foi fixado em 5,0.

O pH inicial de EF fornece indícios das espécies que podem ser formadas nas reações eletroquímicas. Quando o pH inicial fica entre 4,0 – 9,0 (que é o presente caso) a coagulação é acompanhada de adsorção ou neutralização de cargas, através de espécies poliméricas como Al<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub><sup>7+</sup> formadas e precipitadas como Al(OH)<sub>3</sub>. A espécie amorfa Al(OH)<sub>3</sub> forma flocos com grande área superficial, a qual adsorve rapidamente compostos orgânicos solúveis e desestabilizam partículas coloidais. Os flocos podem ser removidos facilmente da solução através de sedimentação ou flotação pela incorporação do H<sub>2(g)</sub> (Daneshvar *et al.*, 2006). No caso do efluente em estudo, a remoção do lodo gerado na EF ocorreu através da flotagem para posterior raspagem. Os contaminantes agregados foram levados à superfície através das bolhas geradas no catodo (evidenciando-se a formação de H<sub>2(g)</sub>, conforme descrito na equação 2 da figura 3), sendo a parte da solução purificada retirada da parte inferior do reator eletroquímico.

No caso de pH inicial na faixa ácida, de 2,0 a 3,0, as espécies químicas dominantes são o  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  enquanto que em pH maior que 10,0, o ânion monomérico,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  é formado majoritariamente em relação ao  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Kim *et al.*, 2002). Assim a tendência de queda de efetividade ao empregar-se soluções alcalinas pode ser justificada pelos poluentes da indústria de papel apresentarem densidades de cargas negativas (interações repulsivas com o  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  diminuindo a coagulação).

A seguir, na Tabela 5, apresentam-se dados do tempo de EF sobre a eficiência do processo mantido o pH em 5,0 (o otimizado).

Tabela 5. Estudo da redução da DQO após diversos tempos de EF utilizando eletrodos de alumínio em efluente de indústria de papel e celulose, pH 5,0, *in natura*:  $1557 \text{ mg L}^{-1}$ .

Tempo (min)	DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Redução (%) de DQO
10	$975 \pm 10^a$	37
30	$701 \pm 11^b$	55
40	$732 \pm 28^c$	53
50	$737 \pm 17^c$	53
60	$678 \pm 12^d$	56
90	$656 \pm 8^e$	58

Resultados das análises realizadas ( $n = 3$ ) em que as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças ( $P < 0,05$ ) pelo Teste de Tuckey.

De acordo com a tabela 5 após 30 min de EF obteve-se uma redução de 55 % da DQO, e após 60 min, essa foi de 56 %. A pequena diferença observada mostra que 30 minutos de reação são suficientes nos estudos posteriores com eletrodos de alumínio.

Quanto aos estudos com os eletrodos de ferro (ânodo e cátodo), inicialmente testaram-se diferentes pH, sendo as reduções de absorvância monitoradas em diferentes comprimentos de onda, apresentadas na tabela 6.

Tabela 6. Estudo da redução (%) de absorvância após 60 min de EF a diferentes valores de pH utilizando-se eletrodos de ferro em efluente de indústria de papel.

pH	254 nm	284 nm	310 nm	350 nm	500 nm
4,0	68	34	48	58	77
5,0	82	64	77	70	82
6,0	84	71	82	81	96
7,0	72	48	65	65	85
10,0	76	58	74	75	80

De acordo com a tabela 6 as maiores reduções de absorvância, em todos os comprimentos de onda ocorreram em pH 6,0. Em 500 nm obteve-se redução de 96 % da absorvância, ou seja, da matéria colorida e em suspensão.

Quanto ao efeito do pH inicial na redução de DQO, os resultados são apresentados na tabela 7.

Tabela 7. Estudo da redução de absorvância a diferentes valores de pH utilizando-se eletrodos de ferro em efluente de indústria de papel, EF por 60 min, *in natura*: 1557 mg L<sup>-1</sup>.

pH	DQO (mg L <sup>-1</sup> )	Redução (%) de DQO
4,0	662 ± 26 <sup>a,b,c</sup>	43
5,0	676 ± 31 <sup>a,b,c</sup>	41
6,0	649 ± 9 <sup>a</sup>	44
7,0	688 ± 1 <sup>c</sup>	40
10,0	723 ± 11 <sup>a</sup>	37

Resultados das análises realizadas (n = 3) em que as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey.

De acordo com a tabela 7 na faixa de pH de 4,0 – 7,0 não ocorreram diferenças estatisticamente significativas nos decaimentos dos valores de DQO, cuja média foi aproximadamente 42 %. Para estudos subseqüentes utilizou-se o pH 6,0.

Em pH 6,0 tem-se a formação da espécie Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> ou Fe(OH)<sub>3</sub> de baixa solubilidade ou agregante por atração de superfície ou eletrostática (Daneshvar *et al.*, 2006; Duan e Gregory, 2003) provocando a coagulação de moléculas orgânicas e espécies inorgânicas presentes no efluente.

A seguir otimizou-se o tempo de EF (pH 6,0), sendo os valores de absorvância em função de diversos tempos de EF ilustrados na figura 11. A tabela 8 apresenta as reduções de DQO após os intervalos de tempo de EF.

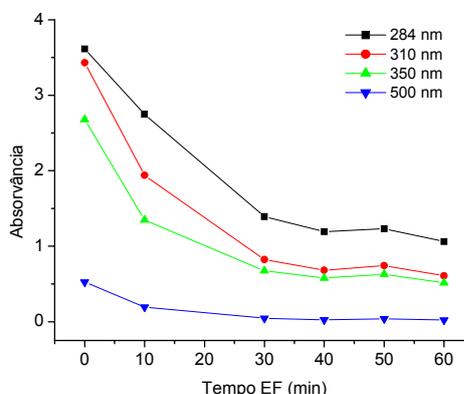


Figura 11. Estudo do decaimento da absorvância após diversos tempos de EF utilizando eletrodos de ferro em efluente de indústria de papel, pH 6,0, sendo o tempo zero referente a absorvância do efluente *in natura*.

Tabela 8. Estudo da redução da DQO após diversos tempos de EF a pH 6,0 utilizando eletrodos de ferro em efluente de indústria de papel.

Tempo (min)	DQO (mg L <sup>-1</sup> )	% redução de DQO
0	1557 ± 33 <sup>a</sup>	-
10	1041 ± 15 <sup>b</sup>	33
30	742 ± 2 <sup>c</sup>	52
40	722 ± 2 <sup>d</sup>	54
50	678 ± 5 <sup>e</sup>	56
60	675 ± 11 <sup>e</sup>	57
90	643 ± 18 <sup>f</sup>	59

Resultados das análises realizadas (n = 3) em que as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey.

De acordo com a figura 11 após 30 min de EF o decaimento de absorvância tornou-se praticamente constante, e dados da tabela 8 de certa forma reiteram esse desempenho, sendo obtido 52 % de redução de DQO após 30 min de EF.

A figura 12 compara a eficiência entre os eletrodos de alumínio e ferro na redução de matéria orgânica e material em suspensão.

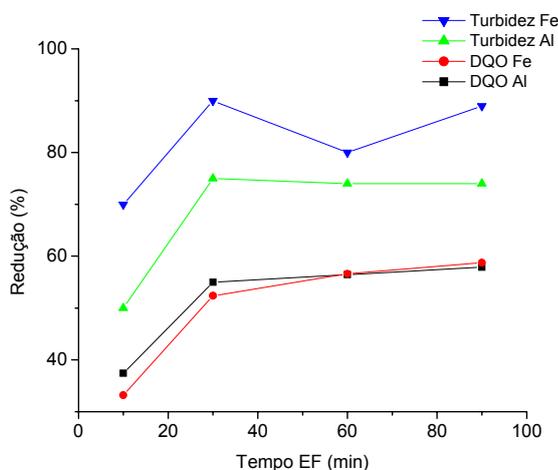


Figura 12. Redução de DQO e turbidez utilizando eletrodos de ferro (pH 6,0) e eletrodos de alumínio (pH 5,0), submetidos a diversos tempos de EF em efluente de indústria de papel.

Novamente quanto à produção de agentes coagulantes (dependência com o tempo de EF), a figura 12 infere que 30 min de reação foram suficientemente efetivos na redução de DQO e turbidez para ambos os eletrodos.

Após 30 min de EF a redução de DQO utilizando eletrodos de ferro e alumínio apresentaram valores estatisticamente iguais, entretanto na turbidez os de ferro foram mais eficientes (90 %) que os de alumínio (75 %).

Na literatura, estudos comparativos entre estes eletrodos mostram que um ou outro é mais eficiente dependendo da matriz do efluente estudado. No tratamento de efluente têxtil, por exemplo, os eletrodos de ferro apresentaram menores custos operacionais e eficiência semelhante ao de alumínio (Bayramoglu *et al.*, 2004).

No Brasil, ambos os metais existem em abundância, mas o alumínio é mais tóxico e possui custo elevado quando comparado ao ferro. Dessa forma na continuação do trabalho utilizaram-se eletrodos de ferro com a EF em pH inicial 6,0 durante 30 minutos de eletrólise (condições otimizadas para o efluente da indústria de papel e celulose).

Os dados da figura 13 ilustram a redução de DQO e íons inorgânicos após 30 min de EF utilizando eletrodos de ferro.

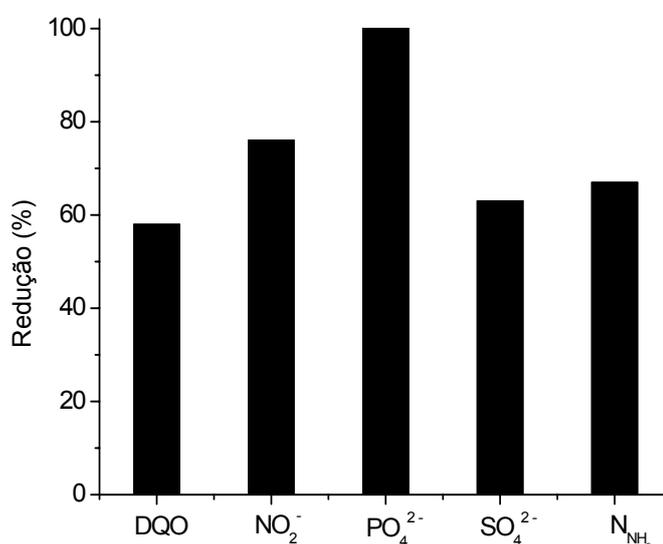


Figura 13. Redução de DQO e íons inorgânicos após 30 min de EF utilizando eletrodos de ferro a pH 6,0, em efluentes de indústria de papel.

A redução de íons fosfato foi praticamente de 100 % e a redução dos demais íons foi superior a 50 %. Ao arrastar a matéria orgânica coloidal e dissolvida, íons e outras espécies moleculares podem ser agregados através da adsorção no agente coagulante, e carregadas à superfície através da flotação.

Após diversos tempos de EF foram observados aumentos significativos de pH de acordo com os dados da figura 14.

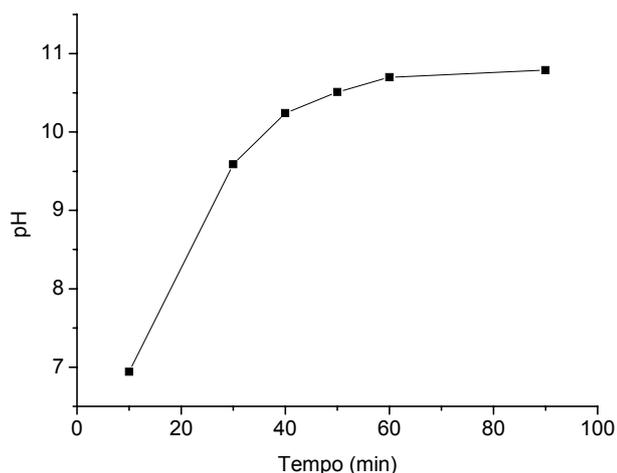


Figura 14. Variação do pH em função do tempo de EF utilizando-se eletrodos de Fe a pH inicial 6,0 em efluente de indústria de papel.

Alguns autores explanam que o aumento do pH em função do tempo de reação é consequência da hidrólise da água que ocorre no cátodo (equações 2 e 10 da figura 3), que tem como produtos gás hidrogênio e íons hidroxila (Adhoum & Monser, 2004).

O efluente tratado apresentou coloração intermediária entre o verde e o amarelo, que provavelmente decorre da presença de íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  gerados anodicamente durante a eletrólise (Adhoum & Monser, 2004).

#### 4.1.3 Estudo de Fotocatálise

Torna-se importante salientar que todos os experimentos de fotocatalise em efluente de indústria de papel e celulose foram realizados com o efluente eletrocoagulado nas condições experimentais otimizadas. Apesar de todos os experimentos de fotocatalise terem sido realizadas no efluente tratado por EF, excepcionalmente ensaios para avaliação da influência do pH na fotocatalise foram realizados sobre o efluente *in natura* diretamente. Os estudos de fotocatalise foram realizados com o efluente da segunda coleta.

##### 4.1.3.1 Estudo de pH

Na figura 15 são apresentados dados da influência do pH inicial na fotocatalise do efluente bruto.

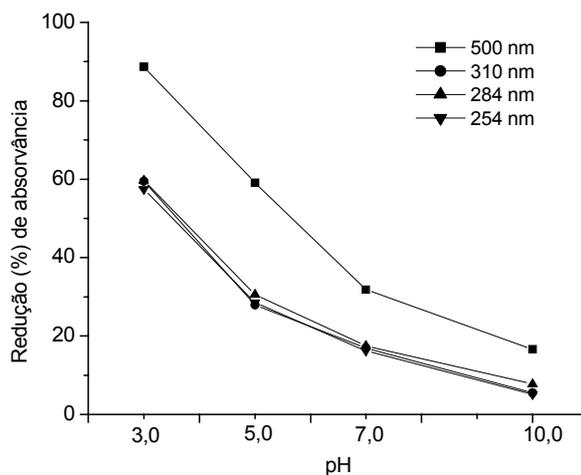


Figura 15. Influência do pH na redução da absorvância, após 4 h de irradiação utilizando  $0,50 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  no efluente *in natura* da indústria de papel (previamente diluído 1:1).

O estudo da influência do pH na fotocatalise no efluente *in natura* foi realizado com prévia diluição do efluente (1:1). Esse procedimento foi necessário para reduzir a carga orgânica antes de aplicar a fotocatalise heterogênea uma vez que, de acordo com Gogate & Pandit, 2004, para a aplicação direta da fotocatalise a DQO do efluente deve estar com valores abaixo de  $800 \text{ mg L}^{-1}$ .

De acordo com a figura 15 ao monitorarem-se diferentes comprimentos de onda, o maior decaimento foi obtido em pH 3,0. Em 254, 284 e 310 nm, região do espectro em que espécies aromáticas absorvem radiação (Pala & Garden, 2005) as reduções de absorvâncias foram similares, de aproximadamente 57 a 60 %. Em 500 nm a redução foi de 89 %.

A tabela 9 mostra os valores de DQO após 4 h de irradiação a diferentes valores de pH utilizando  $0,50 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ .

Tabela 9. Influência do pH na redução de DQO após 4 h de irradiação utilizando  $0,50 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  no efluente *in natura* da indústria de papel (diluído 1:1), *in natura*:  $1307 \text{ mg L}^{-1}$ .

pH	DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Redução (%) de DQO
3,0	$565 \pm 29^a$	57
5,0	$640 \pm 19^b$	51
7,0	$713 \pm 3^c$	45
10,0	$692 \pm 13^d$	47

Resultados das análises realizadas ( $n = 3$ ) em que as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças ( $P < 0,05$ ) pelo Teste de Tuckey.

A menor DQO remanescente foi obtida em pH 3,0; esta se deve as cargas positivas presentes na superfície do  $\text{TiO}_2$  em meio ácido que podem adsorver partículas de

contaminantes negativamente carregadas aumentando a eficiência da degradação (Zielińska *et al.*, 2003).

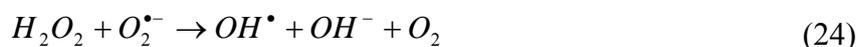
O radical hidroxila, principal espécie gerada, possui alto poder eletrofílico oxidativo podendo reagir com compostos orgânicos presentes no efluente, atacando preferencialmente aromáticos ricos em elétrons e os grupos olefinicos das ligninas; eles reagem também com cadeias alifáticas de ligninas e com carboidratos, mas com constantes de velocidade menores (Perez *et al.*, 1998).

As irradiações foram realizadas em sistema aberto, pois a presença de oxigênio molecular é um aliado importante do sistema catalisado por TiO<sub>2</sub>. O oxigênio reage na BV sequestrando elétrons e desencadeando reações para a formação de radicais superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) de acordo com a equação 18 (Ziulli & Jardim, 1998).



O uso do oxigênio como acceptor de elétrons, ajuda a evitar a recombinação do par elétron/lacuna, tornando as reações fotocatalíticas viáveis para aplicação em grande escala, inclusive auxiliadas pelas condições ambientes (Akyol *et al.*, 2004).

Essas espécies por sua vez levam a formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o qual age como acceptor de elétrons e sofre dissociação gerando mais radicais hidroxila (equações 19 – 24), o que potencializa a degradação dos contaminantes (Pirkanniemi & Sillanpaa, 2002).



O mecanismo que é aceito para a degradação de estruturas aromáticas evolue preliminarmente a reação de adição de radicais hidroxila, com a conseqüente geração de intermediários fenólicos (Tiburtius *et al.*, 2005).

#### 4.1.3.2 Estudo da concentração de $\text{TiO}_2$

Após a otimização do pH estudou-se o efeito da concentração do semiconductor na eficiência da fotodegradação em amostras previamente tratadas (submetidas a EF por 30 min com eletrodos de ferro e pH inicial 6,0), sendo as absorvâncias remanescentes do tratamento após 4 h de fotocatalise apresentadas na figura 16 e valores de DQO apresentados na tabela 10.

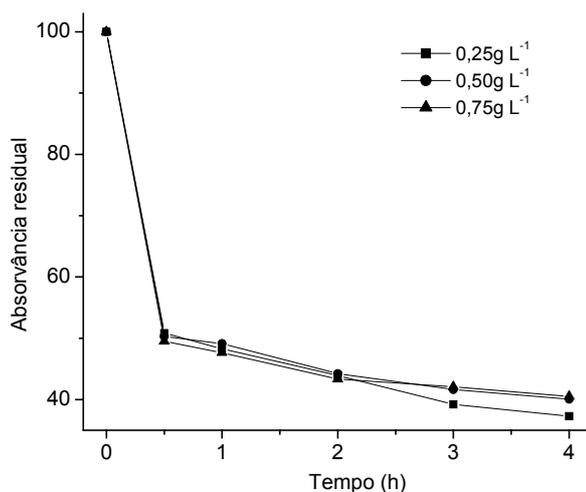


Figura 16. Absorvância residual após diversos tempos de fotocatalise utilizando-se diferentes concentrações de  $\text{TiO}_2$  em  $\lambda = 350$  nm, em efluente de indústria de papel após EF.

Tabela 10. Efeito da concentração de  $\text{TiO}_2$  na eficiência do fotocatalise após 4 h de irradiação em efluente da indústria de papel (após EF).

$[\text{TiO}_2]$ (g L <sup>-1</sup> )	DQO (mg L <sup>-1</sup> )	% redução de DQO
0,25	542 ± 22 <sup>a</sup>	22
0,50	536 ± 8 <sup>a</sup>	23
0,75	538 ± 2 <sup>a</sup>	23

Resultados das análises realizadas (n = 3) em que as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey.

De acordo com a figura 16 em 350 nm, região característica da absorção de luz UV por dois anéis aromáticos conjugados, as reduções percentuais de absorvâncias foram próximas a 60 % após 4 h de irradiação nos experimentos realizados nas três concentrações de  $\text{TiO}_2$ , não apresentando diferenças estatisticamente significativas entre si. O mesmo ocorreu com os valores de DQO, os quais não apresentaram diferenças estatísticas significativas, de acordo com a tabela 10.

As moléculas dos poluentes são adsorvidas na superfície do  $\text{TiO}_2$  em função da concentração do mesmo, ou seja, aumentando a quantidade dos sítios de adsorção do catalisador, a princípio ocorrerá o aumento na velocidade de degradação dos contaminantes (Sauer *et al.*, 2002). Entretanto para o experimento realizado acima, ao dobrar a concentração do semiconductor, o mesmo não ocorreu com a eficiência do processo. Este efeito pode ser justificado pelo aumento de turbidez provocado pelo próprio  $\text{TiO}_2$  dificultando a passagem de luz, causando bloqueios que podem, eventualmente, não acarretar em aumento geral de eficiência do processo. Assim objetivando a redução de custos operacionais e impactos ao meio ambiente, escolheu-se a menor quantidade de catalisador,  $0,25 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ , para a continuação do trabalho.

#### 4.1.3.3 Estudo da concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$

Os dados da tabela 11 comparam os valores de DQO após a fotocatalise empregando diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente auxiliar no fototratamento.

Tabela 11. Fotocatalise utilizando  $0,25 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  e diferentes concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  após 4 h de irradiação, pH 3,0, em efluente de indústria de papel (após EF).

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mmol $\text{L}^{-1}$ )	DQO (mg $\text{L}^{-1}$ )
0	$542 \pm 22^a$
2,0	$545 \pm 21^a$
10,0	$521 \pm 8^b$
50,0	$249 \pm 5^c$

Resultados das análises realizadas ( $n = 3$ ) em que as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças ( $P < 0,05$ ) pelo Teste de Tuckey.

Ao comparar os resultados da DQO após a irradiação com  $0,25 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  e  $50 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com as irradiações com  $0,25 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ , observou-se que o peróxido teve um efeito muito positivo sobre o semiconductor na degradação de espécies orgânicas, o que é mostrada pela redução significativa da DQO. A aplicação de 30 min de EF e 4 h de fotocatalise adicionando-se  $0,25 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  e  $50 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram suficientes para reduzir a DQO do efluente *in natura* de  $1302 \text{ mg L}^{-1}$  para  $249 \text{ mg L}^{-1}$ , o que corresponde a 81% de redução.

O peróxido de hidrogênio é um forte agente oxidante gerado no meio reacional em presença de oxigênio (equações 19 – 24). Ele também pode ser adicionado externamente para ajudar a evitar a recombinação do par elétron/lacuna, aumentando a velocidade de degradação dos contaminantes em função dos radicais hidroxila produzidos (Galvez & Rodriguez, 2004;

Prieto *et al.*, 2005). Como dito anteriormente e através da análise da estrutura da lignina observa-se que esta é rica em anéis aromáticos e é estável à direta degradação microbológica. Em presença de altas concentrações de radicais hidroxila o mecanismo de degradação de intermediários fenólicos envolve a clivagem do anel aromático e formação de ácidos de menor massa molar, como os carboxílicos (Tiburtius *et al.*, 2005). Mecanismo similar pode ser esperado ao adicionar o peróxido de hidrogênio o qual eleva a quantidade de radicais hidroxila no meio.

Entretanto caso não seja consumido durante o processo de tratamento fotocatalítico pode provocar danos ao entrar em contato com o meio ambiente devido ao seu caráter intrinsecamente oxidante. Nos ensaios o peróxido de hidrogênio residual foi determinado para garantir sua ausência na água tratada final.

Assim da indústria de papel, com os efluentes tratados inicialmente por EF (eletrodos de ferro em pH inicial 6,0 durante 30 min de eletrólise), obteve-se o melhor desempenho da fotocatalise na presença de 0,25 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>, pH= 3,0 e 50 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 4.1.3.4 Efeito do tempo de irradiação e experimentos de controle

Realizaram-se estudos do tempo de irradiação nas condições otimizadas de fotocatalise, sendo os resultados apresentados na figura 17, tabela 12.

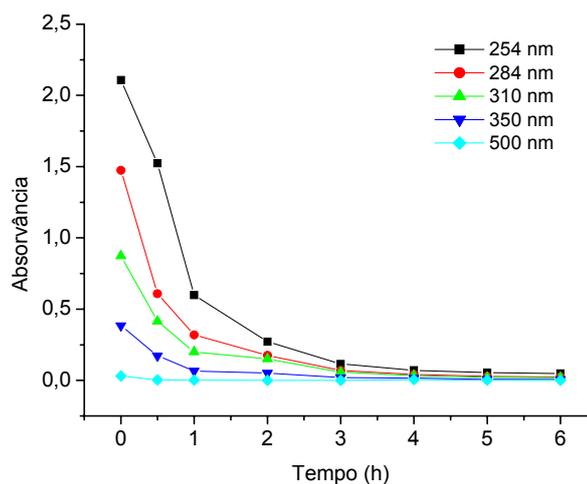


Figura 17. Decaimento da absorvância após diversos tempos de fotocatalise utilizando 0,25 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>, 50 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH 3,0 em efluente de indústria de papel, sendo o tempo zero referente a amostra após a EF.

Tabela 12. Estudo do decaimento da DQO após diversos tempos de fotocatalise utilizando  $0,25 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  e  $50 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em efluente de indústria de papel e celulose (após EF).

Tempo (h)	DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Redução (%) de DQO
EF	$431 \pm 2^a$	— *
0,5	$612 \pm 19^b$	— **
1	$366 \pm 1^c$	15
2	$228 \pm 1^d$	47
3	$218 \pm 0^e$	50
4	$218 \pm 4^e$	49
5	$218 \pm 4^e$	49
6	$210 \pm 8^f$	51

Resultados das análises realizadas ( $n = 3$ ) em que as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças ( $P < 0,05$ ) pelo Teste de Tuckey.

Os dados da figura 17 mostrando decaimento da absorvância até intensidade zero em todos os comprimentos de onda e os da tabela 12, diminuição da DQO, sugerem mineralização dos compostos orgânicos. Esse efeito é reforçado pelos resultados de análises de sulfato no meio (figura 18).

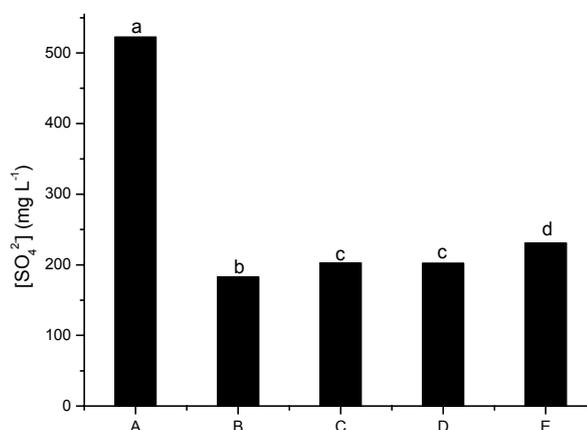


Figura 18. Estudo da concentração de íons sulfato na amostra (A) *in natura*; (B) após 30 min de EF utilizando eletrodos de ferro; (C) após 30 min de fotocatalise nas condições otimizadas (pós EF); (D) após 1 h de fotocatalise (pós EF); (E) após 4 h de fotocatalise (pós EF). Letras minúsculas (a, b, c e d) diferentes sobre as colunas indicam diferenças ( $P < 0,05$ ) pelo Teste de Tuckey,  $n = 3$ .

A amostra *in natura* apresentou teor de íons sulfato igual a  $(523 \pm 9) \text{ mg L}^{-1}$ . Após 30 min de EF está foi reduzida para  $(183 \pm 4) \text{ mg L}^{-1}$  removendo 65 %; esse resultado indica que os íons foram arrastados pelos coagulados/floculados. Entretanto na fotocatalise, após 30 min

de iluminação ocorreu aumento de 10 % de íons sulfato ( $202 \pm 12$ )  $\text{mg L}^{-1}$ . Valores estatisticamente iguais foram obtidos após 1 h de fotocatalise, porém após 4 h de irradiação ocorreu incremento de íons sulfato com formação de 26 % ( $231 \pm 10$ )  $\text{mg L}^{-1}$ . Estes dados de aumento no teor de sulfato após a irradiação apontam que compostos orgânicos sulfurados podem ter sido fotodegradados.

Após 2 h de irradiação todo o peróxido de hidrogênio foi consumido, fato que evita a introdução nas águas receptoras de substâncias que podem afetar negativamente o meio ambiente. Dessa forma para o tratamento acoplado de efluentes da indústria papelreira aplicando-se a EF seguida da fotocatalise nas condições otimizadas ( $0,25 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{pH}=3,0$  e  $50 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) o tempo de irradiação adequado foi de 4 h.

Testes de controle na ausência do semicondutor ( $\text{TiO}_2$ ) e do agente oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) mostraram que a fotólise direta de efluentes não foi eficiente no decaimento da absorvância, fato que sugere a não ocorrência de degradação. Avaliando-se a 310 nm, a adição de  $0,25 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$  associada a 4 h de irradiação reduziram somente 22 % da absorvância. Ao submeter o efluente eletrocoagulado a 4 h de irradiação em presença de somente  $50,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a redução de absorvância em 310 nm foi de 35 %. Os experimentos de controle de temperatura, em que os erlenmeyer foram envolvidos em papel alumínio (no escuro), mas mantidos no reator fotoquímico com as lâmpadas ligadas evidenciaram contribuição insignificante para a diminuição da absorvância, em todos os comprimentos de onda, após 4 h.

Assim, os melhores resultados foram obtidos ao associar-se o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a luz UV sendo alcançados com este sistema valores próximos a 100% de redução de absorvância em 310 nm após 4 h de fotocatalise.

#### *4.1.3.5 Avaliações cinéticas no processo de fotocatalise*

Estudos cinéticos para avaliar o decaimento da absorvância em função do tempo de fotocatalise (figura 16) mostraram que a reação segue uma cinética de primeira ordem; na realidade trata-se de cinética de pseudo primeira-ordem uma vez que a quantidade de sítios foto-catalíticos e a luz podem ser consideradas constantes. Os coeficientes angulares dos decaimentos das absorvâncias foram calculados plotando-se o logaritmo da porcentagem residual da absorvância em função do tempo de irradiação. Na tabela 13 se traz os dados cinéticos para as irradiações em meio ácido.

Os tempos de meia vida ( $t_{1/2}$ ) para os diferentes comprimentos de onda foram calculados através da equação 25.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Tabela 13. Constantes de velocidade e linearidade de curvas cinéticas a diferentes comprimentos de onda realizados a pH 3,0 utilizando-se 0,25 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> e 50 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> monitoradas por 4 h de irradiação em efluente da indústria de papel (pós a EF).

Comprimento de onda (nm)	R (coef. corr.)	k (h <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub>
254	0,989	0,845	0,821
284	0,981	0,868	0,799
310	0,990	0,758	0,915
350	0,990	0,724	0,957

De acordo com as constantes de velocidade da tabela 13, os decaimentos da absorvância foram mais rápidos em 254 nm e 284nm.

#### 4.1.4 Efeito da concentração de NaCl na eletrocoagulação – flotação

Foram otimizadas as condições de EF na concentração salina do efluente *in natura* empregando-se 30 min de reação a pH 6,0 com eletrodos de ferro. Segundo a literatura a concentração salina influencia na condutividade da solução e em consequência no transporte de elétrons na cela eletroquímica (Kim *et al.*, 2002). Assim realizaram-se testes para verificar o efeito da concentração de NaCl na eficiência da descontaminação dos efluentes, visto que o efluente *in natura* possui baixo teor do sal. Para a realização do experimento foram adicionados diferentes teores de NaCl (5, 10, 15 e 20 g L<sup>-1</sup>) ao efluente *in natura*, sendo os resultados obtidos, ilustrados na figura 19 e tabela 14.

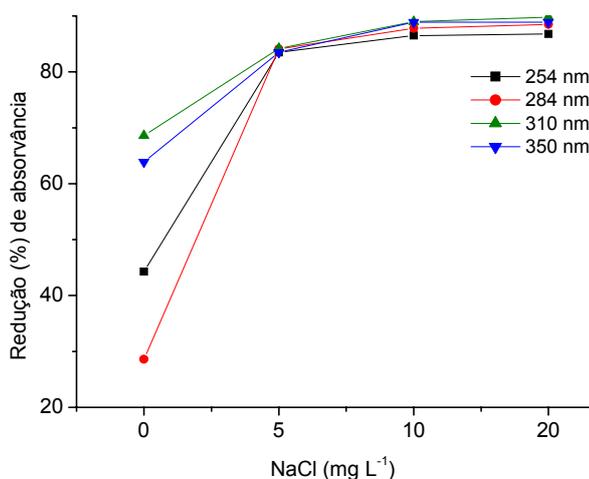


Figura 19. Efeito da concentração de NaCl na redução de absorvância após 10 min de EF em efluente da indústria de papel e celulose.

Tabela 14. Estudo da influência da concentração NaCl na redução de DQO após 10 min de EF em efluentes de indústria de papel e celulose.

NaCl (g L <sup>-1</sup> )	DQO	Redução (%) de DQO
0	1 109 ± 7 <sup>a</sup>	4
5	576 ± 14 <sup>b</sup>	50
10	569 ± 26 <sup>b</sup>	51
15	548 ± 32 <sup>c</sup>	53
20	497 ± 4 <sup>d</sup>	57

De acordo com a figura 19 após adicionar-se 5 g L<sup>-1</sup> de NaCl ao efluente *in natura*, a redução de absorvância foi superior a 80 % (nos diversos comprimentos de onda monitorados). O mesmo foi observado para a redução de DQO, a qual foi reduzida em 50% após 10 min de reação.

A média dos valores de redução de DQO obtidos para 30 min de EF utilizando efluente *in natura* sem adição do sal ficaram estatisticamente iguais aos obtidos após 10 min de EF com a adição de 5 g L<sup>-1</sup> de NaCl. Em consequência destes resultados infere-se que a concentração salina diminui o tempo de reação de EF.

#### 4.1.5 Estudo da biodegradabilidade do efluente

Trabalhando-se nas condições otimizadas, as amostras de efluentes foram submetidas à eletrocoagulação – flotação (30 min, pH 6,0 e eletrodos de Fe) e depois à fotocatalise, (pH 3,0, 0,25 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub> e 50 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por 4 h) obtendo-se os resultados de DBO e DQO mostrados na Tabela 15.

Tabela 15. Estudo da biodegradabilidade do efluente da indústria de papel *in natura* e após os tratamentos.

Amostra	DBO (mg L <sup>-1</sup> )	DQO (mg L <sup>-1</sup> )	DBO/DQO
<i>In natura</i>	172 ± 1	1163 ± 14	0,15
EF	171 ± 4	357 ± 10	0,48
EF/Fotocat. por 2 h	80 ± 2	148 ± 1	0,54
EF/Fotocat. por 4 h	123 ± 1	138 ± 5	0,89

De acordo com a tabela 15 após a EF a biodegradabilidade do efluente aumentou de 0,15 para 0,48. Com a EF a parcela da matéria orgânica em suspensão e na forma coloidal (possivelmente tóxica para microorganismos) foram removidas; entretanto ainda permaneceu considerável quantidade de compostos orgânicos resistentes no meio. Por outro lado, o tratamento do efluente onde associa-se a EF com fotocatalise melhorou ainda mais as condições da água, principalmente após 4 h de irradiação (obteve-se 0,89). Estes resultados

mostram que o tratamento fotoquímico permite uma degradação eficiente da fração orgânica mais resistente (representada pela DQO) e leva a transformação em espécies de maior biodegradabilidade (representada pela DBO). Assim demonstra-se que a fotocatalise heterogênea tem potencialidade de aumentar consideravelmente a biodegradabilidade do efluente, em acordo com Morais *et al*, 2006.

#### 4.1.6 Estudo de bio-toxicidade no efluente através de *Artemia salina*

O teste de toxicidade utilizando *Artemia salina* permitiu verificar a letalidade dos micro – crustáceos no efluente de indústria de papel e celulose *in natura* e após os tratamentos físico – químicos nas condições otimizadas (EF: eletrodos de ferro e pH inicial 6,0 por 30 min e Fotocatálise: 0,25 g L<sup>-1</sup> de TiO<sub>2</sub>, pH= 3,0 e 50 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por 2 h e 6 h de irradiação). Os resultados encontram-se na figura 20 e tabela 16.

Para os ensaios os efluentes foram submetidos a diferentes diluições 83, 67, 50, 33 e 17 % com água salina (NaCl 3,8 g L<sup>-1</sup>). Amostras controles com os micro-crustáceos em água de boa qualidade resultaram em taxa de mortalidade zero.

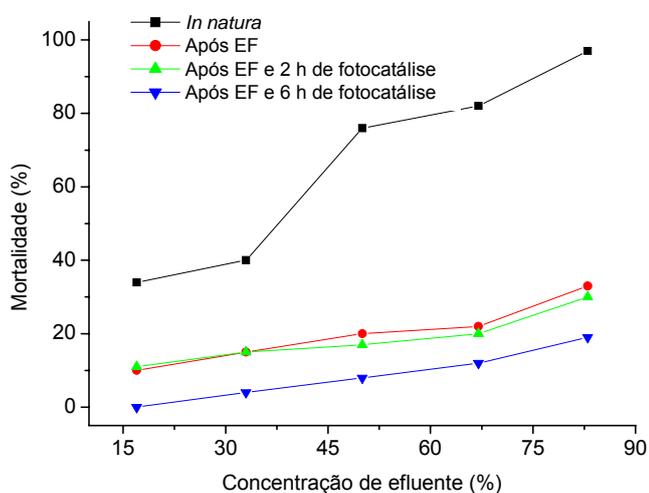


Figura 20. Mortalidade percentual média de *Artemia salina* para soluções aquosas a diferentes concentrações de efluentes *in natura* e após os tratamentos de EF e EF/fotocatálise. As porcentagens referem-se ao teor de efluente.

Tabela 16. Porcentagem de morte de *Artemia salina* em função do teor de efluente.

% de Efluente	<i>In natura</i> (%)	EF (%)	EF/Fotocat. 2 h (%)	EF/Fotocat. 6 h (%)
83	97	33	30	19
67	82	22	20	12
50	76	20	17	8
33	40	15	15	4
17	34	10	11	0

Os resultados apresentados na figura 20 e tabela 16 indicam que a letalidade do efluente nas diversas concentrações foi reduzida consideravelmente após os tratamentos, implicando na redução de compostos tóxicos.

Ao comparar a porcentagem de mortes de artemias em efluentes submetido a eletrocoagulação, e seguido de 2 h de fotocatálise não foram observadas diferenças significativas. Entretanto ao analisar esses dados com os obtidos após 6 h de fotocatálise, constatam-se as menores relações de mortalidade, independentemente da diluição utilizada. Por exemplo, na amostra com 83% do efluente a população de artemias foi reduzida de: 19 % para o tratamento EF/Fotocat por 6 h; 30 % para o tratamento EF/Fotocat por 2 h; 33 % para o tratamento por EF; enquanto que no efluente *in natura* teve-se 97 % de mortandade.

Alguns autores argumentam que os intermediários formados após a fotocatálise poderiam ser mais tóxicos do que o próprio efluente *in natura*. Com estes bio-ensaios foi possível comprovar que o efluente submetido ao tratamento combinado tornou-se menos tóxico que o seu respectivo *in natura* e mesmo ao submetido à EF, para a classe de microorganismos testada. Para obter dados mais generalizados seria necessário aplicar testes de bio-toxicidade em outros microorganismos.

## 4.2 EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE FÁRMACOS E COSMÉTICOS

### 4.2.1 Características físico – químicas

As análises físico – químicas, cujos resultados estão apresentados na tabela 17 referem-se a duas amostras *in natura* coletadas em diferentes épocas na última lagoa do tratamento biológico realizado pela indústria.

Tabela 17. Características físico – químicas do efluente de indústria de fármacos *in natura*.

Análise	Coleta 1	Coleta 2
pH	6,8	7,8
Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	17,92	22,10
O <sub>d</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	8,3	7,9
Turbidez (NTU)	39	12
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	1753 <sup>a</sup>	713 <sup>b</sup>
DBO (mg L <sup>-1</sup> )	200 <sup>a</sup>	190 <sup>a</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	495,9 <sup>a</sup>	1291,5 <sup>b</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	31,9 <sup>a</sup>	2,0 <sup>b</sup>
N <sub>NH3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	– *	220,4
N <sub>orgânico</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	– *	344,0
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	415,8 <sup>a</sup>	352,1 <sup>b</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	8,6 <sup>a</sup>	7,2 <sup>b</sup>
Cl <sup>-</sup> (g L <sup>-1</sup> )	3,58	4,22

– \* Análise não realizada

Resultados das análises realizadas (n = 3) em que as letras diferentes na mesma linha indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey.

Os dados da tabela 17 mostram grandes diferenças entre os efluentes coletados devendo ser provenientes de situações ocorridas dentro do próprio processo industrial, incluindo-se aí a matéria prima inicialmente utilizada. Entretanto, apesar das aparentes distorções de DQO entre as coletas, os valores obtidos experimentalmente foram semelhantes aos fornecidos pela indústria, mostrando que não há erros nas medidas.

A razão DBO/DQO, índice de biodegradabilidade do efluente, para a coleta 1 foi de 0,11 e para coleta 2 foi de 0,26 de acordo com os dados da tabela 17. A baixa biodegradabilidade do efluente em estudo, em especial para a primeira coleta, sugere que o alto valor de DQO corresponde a compostos orgânicos biorefratários e de difícil degradação biológica. Para a coleta 2 os menores valores para a DQO e espécies nitrogenadas podem ser decorrentes de menores cargas de matéria orgânica, a qual varia em função da demanda da indústria.

Estudos preliminares mostraram que a aplicação da fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  no efluente *in natura*, não levou a sua degradação. Isso deve ter ocorrido devido à alta DQO do mesmo, promovendo alta adsorção dos contaminantes na superfície do semiconductor a ponto de deixar os sítios ativos indisponíveis para geração de radicais hidroxila. De maneira semelhante ao apresentado no efluente da indústria papelreira, uma das formas de resolver este problema seria diluir o efluente com água antes do foto-tratamento. Na realidade a resolução CONAMA N° 357/2005 não permite este tipo de metodologia; assim optou-se, novamente, por realizar a combinação de tratamentos para diminuir a carga orgânica antes de aplicar a fotocatalise.

Ainda da tabela 17 vale notar os altos índices de espécies nitrogenadas e de fósforo presentes nos efluentes. Essas espécies quando lançadas aos rios podem levar a eutrofização<sup>2</sup> dos mesmos (Thompson *et al.*, 2001), prejudicando o abastecimento de água potável. Adicionalmente note-se o alto teor de íons sulfato, causador de dureza nas águas.

#### 4.2.2 Estudo de Eletrocoagulação – flotação (EF)

A figura 21 ilustra as reduções de turbidez e DQO ao submeter o efluente *in natura* a EF em diferentes valores de pH. Nesses efluentes da indústria de fármacos utilizou-se somente eletrodos de ferro (cátodo e ânodo).

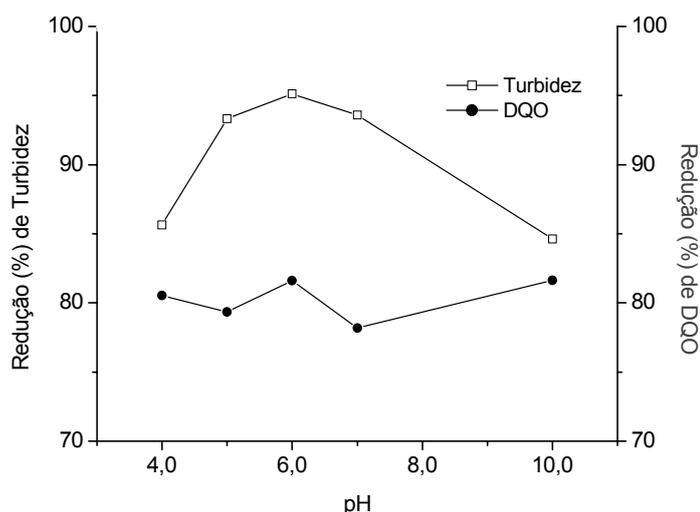


Figura 21. Estudo da influência do pH inicial na EF após 30 min de reação utilizando-se eletrodos de ferro.

<sup>2</sup> Aumento da quantidade de nutrientes ou matéria orgânica num ecossistema aquático resultando numa maior produtividade primária devido ao aumento extensivo de algas verdes e cianobactérias.

Ao testar os intervalos de pH de 4 – 7 e pH 10 (figura 21) não foram observadas diferenças estatisticamente significativas ( $P < 0,05$  pelo Teste de Tuckey,  $n = 3$ ) quanto à redução de DQO, a qual variou de 78 a 82 % . Quanto a turbidez, aparentemente, a redução seria quase a mesma, entretanto a análise estatística (apresentada junto com a tabela 18) mostra que existem variações em diferentes pHs.

Tabela 18. Redução da turbidez após 30 min de reação em diferentes pHs utilizando-se eletrodos de ferro, em efluentes da indústria de fármacos.

pH	Redução (%) de turbidez
4,0	86 <sup>a</sup>
5,0	93 <sup>b</sup>
6,0	95 <sup>b</sup>
7,0	94 <sup>b</sup>
10,0	85 <sup>a</sup>

Resultados das análises realizadas ( $n = 3$ ) em que as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças ( $P < 0,05$ ) pelo Teste de Tuckey.

De acordo com os resultados nessa tabela os melhores valores de reduções de turbidez foram obtidos no intervalo de pH 5,0 – 7,0, com destaque “aparente” em pH 6,0. Esses resultados sugerem que a EF pode ser aplicada neste intervalo de pH, preferindo-se nos estudos subseqüentes, o uso de pH 6,0.

A EF foi bastante eficiente na redução da carga orgânica (composta principalmente por proteínas hidrolisadas e materiais em suspensão), que foram coagulados pelos cátions de ferro gerados eletroliticamente. Além do hidróxido férrico ( $\text{Fe(OH)}_3$ ), são formadas outras espécies poliméricas que possuem forte afinidade com partículas suspensas (Mollah *et al.*, 2004). Adicionalmente nesse pH inicial (6,0) tem-se a presença de  $\text{Fe(OH)}_2^+$  que neutraliza espécies orgânicas (em geral possuem carga residual negativa), levando-as a agregar e coagular (Duan e Gregory, 2003).

Apesar de não se mostrar os dados, além da densidade de corrente aplicada na EF de  $1600 \text{ A m}^{-2}$ , efetuou-se testes com  $320 \text{ A m}^{-2}$ ; no entanto os resultados não foram satisfatórios nessas condições.

No pH otimizado, realizaram-se estudos do tempo de EF, sendo os resultados da redução de absorvância apresentados na figura 22 e de turbidez e DQO na figura 23.

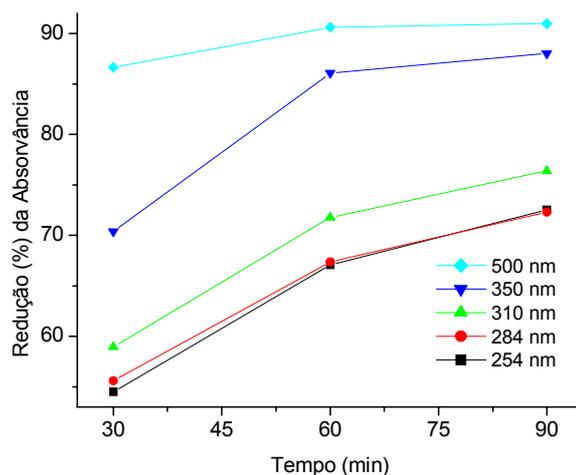


Figura 22. Estudo da redução da absorvância em função do tempo de EF (eletrodos de Fe) a pH 6,0 em efluentes da indústria de fármacos.

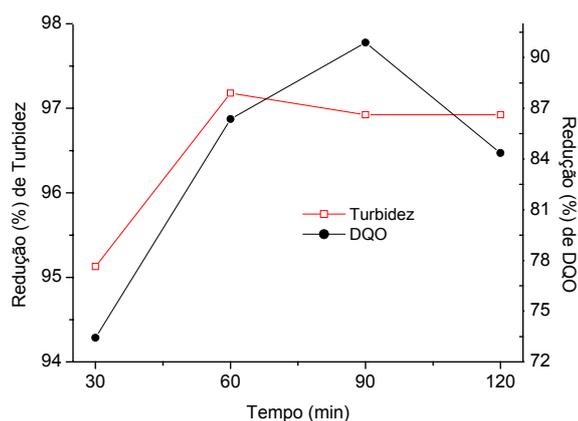


Figura 23. Estudo da influência do tempo de reação na EF utilizando-se eletrodos de ferro a pH 6,0 em efluentes da indústria de fármacos.

De acordo com a figura 23 após 30 min de reação a redução de turbidez foi de 95 %, aumentando para 97 % após o intervalo de 60 a 120 min, mostrando-se constante, pois não foram observadas diferenças estatisticamente significativas ( $P < 0,05$  pelo Teste de Tuckey,  $n = 3$ ). A relação entre o tempo de EF e redução de DQO, além da figura 23, é também expressa na tabela 19.

Tabela 19. Estudo da influência do tempo de reação (EF, pH= 6,0) na redução de DQO utilizando-se eletrodos de ferro.

Tempo (min)	DQO (mg L <sup>-1</sup> )	Redução (%) de DQO
30	466 ± 3 <sup>a</sup>	73
60	239 ± 12 <sup>b</sup>	86
90	160 ± 7 <sup>c</sup>	91
120	274 ± 24 <sup>b</sup>	84

Resultados das análises realizadas (n = 3) em que as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey.

Os resultados da tabela 19 evidenciam que a maior redução de DQO ocorreu após 90 min de EF. O aumento do valor da DQO (diminuição da porcentagem de redução) após 120 min de EF pode ser decorrente da solubilização da matéria orgânica eletrocoagulada. As concentrações de cátions eletrolíticos Fe<sup>2+</sup> são geradas em função do tempo de reação eletroquímica, sendo então a eficiência na redução de contaminantes depende diretamente destes íons produzidos pelos eletrodos. Entretanto, em um determinado momento parte da matéria orgânica e inorgânica passível a remoção, e já coagulada, pode novamente se solubilizar, aumentando assim o valor da DQO como observado em 120 min de EF.

Os resultados de redução de espécies de nitrogênio em função do tempo de EF constam na tabela 20.

Tabela 20. Porcentagem de redução de espécies de nitrogênio (em %) após 90 min de EF utilizando eletrodos de Fe a pH 6,0, em relação a amostra *in natura*.

Tempo (min)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Norg	N <sub>NH3</sub>
30	75 <sup>a</sup>	10 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>	20 <sup>a</sup>
60	99 <sup>b</sup>	36 <sup>b</sup>	45 <sup>b</sup>	31 <sup>b</sup>
90	100 <sup>b</sup>	58 <sup>c</sup>	24 <sup>c</sup>	55 <sup>c</sup>
120	100 <sup>b</sup>	69 <sup>d</sup>	24 <sup>d</sup>	45 <sup>d</sup>

Resultados das análises realizadas (n = 3) em que as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey.

As espécies coagulantes ao removerem a matéria orgânica dissolvida e coloidal, também arrastam outros ânions, fatos observados na tabela 20, removendo praticamente 100% do nitrito presente no efluente *in natura*, 55% de nitrato e nitrogênio amoniacal e 24% de nitrogênio orgânico após 90 min de EF. A redução dessas espécies de nitrogênio é um indicativo que a carga protéica do efluente foi diminuída.

Durante os experimentos de EF constatou-se um aumento dos valores de pH de acordo com a figura 24.

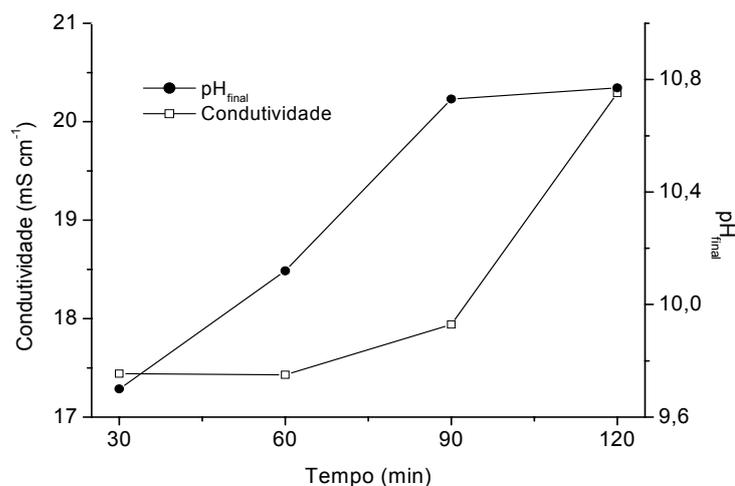


Figura 24. Valores de condutividade e pH final após diversos tempos de EF utilizando eletrodos de ferro a pH inicial 6,0.

O aumento de ambas as variáveis deve-se a formação de íons hidroxila, a partir da reação de hidrólise que ocorre no cátodo da cela eletroquímica (como discutido anteriormente para o aumento do pH do efluente da indústria de papel e celulose). O pH final após 90 min de EF estabiliza-se em aproximadamente 10,8, enquanto que a condutividade começa a aumentar.

### 4.2.3 Estudo de fotocatalise

Fatores como temperatura, concentração do poluente, de oxigênio, de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de TiO<sub>2</sub>, pH e intensidade de radiação influenciam o processo fotocatalítico (Prielo *et al.*, 2005). Os resultados apresentados a seguir mostram o estudo da influência do pH inicial, concentração de TiO<sub>2</sub> e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e tempo de irradiação, na fotocatalise.

#### 4.2.3.1 Estudo do pH

Para ajustar o pH das amostras utilizou-se o HCl em preferência a outros como H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Estudos sugerem que ânions inorgânicos têm a capacidade de inibir a degradação fotocatalítica quando utilizado TiO<sub>2</sub> em suspensão, em consequência da adsorção destes ânions na superfície do catalisador (Chu & Wong, 2004).

Os resultados da influência do pH na eficiência da fotocatalise constam na figura 25.

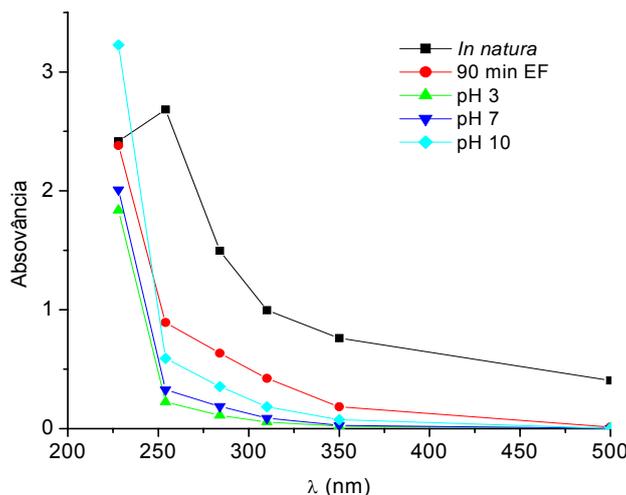


Figura 25. Estudo do pH na fotodegradação do efluente da indústria de fármacos (previamente eletrocoagulado) após 4 h de irradiação utilizando-se  $0,25 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ .

Quando combinado fotocatalise a EF, a redução da absorvância aumentou significativamente, de acordo com a figura 25. Em 254 nm, pH 3,0 e 7,0 reduziram, respectivamente, 75 e 63 % da absorvância (em relação à amostra EF) e 92 e 88 % em relação à amostra *in natura*.

Para substratos com cargas, como é o caso do efluente em estudo, há uma significativa dependência da eficiência da degradação fotocatalítica com o valor do pH (Prieto *et al.*, 2005), como dito anteriormente. Em meio ácido as partículas de  $\text{TiO}_2$  estão positivamente carregadas, pois a neutralidade ocorre em pH entre 6,0 e 7,0. Em meio básico, apresentam-se com cargas negativas (Chu & Wong, 2004).

A degradação de efluentes cujas moléculas dos poluentes estão nas formas catiônicas são favorecidas em meio básico. Moléculas carregadas negativamente são mais facilmente degradadas em baixos valores de pH quando as superfícies do catalisador estão positivamente carregadas (Silva *et al.*, 2006), como é possivelmente o caso do efluente em estudo (e similar ao efluente da indústria de papel).

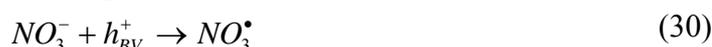
O mecanismo de degradação em uma matriz tão complexa quanto a estudada é difícil de ser proposto, entretanto, estudos indicam que a degradação via radicais hidroxila ocorre juntamente com outros processos. Os radicais hidroxila produzidos podem atacar moléculas orgânicas pela remoção (abstração) de um átomo de hidrogênio da molécula de acordo com as equações 25 a 28, levando a formação de radicais peroxila os quais possuem alta reatividade (Azbar *et al.*, 2004; Tiburtius *et al.*, 2005) e iniciam as reações de degradação que levam a produtos como água e dióxido de carbono (Çatalakaya & Sengul, 2005).



Após 4 h de irradiação as concentrações de nitrito e nitrato a pH 7,0 foram, respectivamente,  $(2,6 \pm 0,0)$  e  $(10,1 \pm 0,6)$  mg L<sup>-1</sup>. A pH 3,0 não foi possível detectar a presença de nitrito, o que sugere que em meio ácido a mineralização foi mais eficiente, pois devido às condições oxidativas do processo, os íons nitrito podem ter sido oxidados a nitrato, cuja concentração foi de  $(12,4 \pm 0,04)$  mg L<sup>-1</sup>.

Não foram observadas diferenças estatisticamente significativas na formação de íons sulfato em pHs 3,0 e 7,0 e a concentração de íons fosfato nestes foram, respectivamente,  $(120,6 \pm 5,2)$  e  $(91,0 \pm 6,6)$  µg L<sup>-1</sup>.

Ânions como nitratos, cloretos e sulfatos podem competir com os sítios disponíveis para a fotocatalise na superfície do semicondutor, evitando a degradação de poluentes através dos radicais hidroxila (Sokmen & Ozkan, 2002). Esses ânions podem reagir com as lacunas positivas de acordo com as equações 29 e 30.



As espécies radicalares formadas representadas na equações 29 e 30 possuem baixo potencial oxidativo, diminuindo a eficiência da fotocatalise. Entretanto ao aplicar-se a eletrocoagulação – flotação, os íons acima descritos foram eficientemente removidos atenuando a interferência dos mesmos na fotocatalise.

Adicionalmente realizaram-se estudos cinéticos monitorando-se as absorvâncias em função do tempo de fotocatalise em pH 3,0, 7,0 e 10,0. Calculou-se os coeficientes angulares dos decaimentos das absorvâncias plotando-se o logaritmo da porcentagem residual da absorvância em função do tempo de reação. A figura 26 apresenta os dados cinéticos para as irradiações a pH 3,0, supondo-se reações de pseudo – primeira ordem.

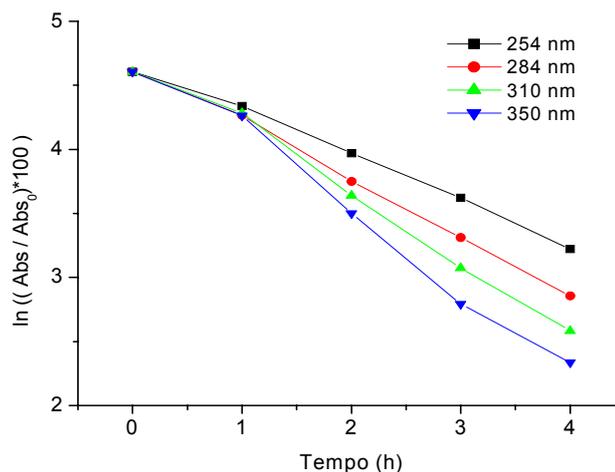


Figura 26. Decaimento fotocatalítico da absorvância do efluente de indústria de fármacos e cosméticos (eletrocoagulado) após 4 h de irradiação utilizando-se  $0,25 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  a pH 3,0.

Apesar da dispersão dos pontos experimentais e linearidade apenas razoável, em 254 e 284 nm os decaimentos das absorvâncias foram mais lentos do que em 310 e 350 nm, e em 500 nm não foi avaliado, pois a intensidade de absorção neste comprimento de onda foi totalmente zerada na eletrocoagulação. Não foi possível realizar estudos cinéticos com as amostras fotodegradadas em pH 7,0 e 10,0, pois estas não obedeceram as leis cinéticas regulares. Os melhores resultados de mineralização foram obtidos em pH 3,0, o que sugere que em meio ácido a degradação de contaminantes foi mais efetiva, sendo a fotocatalise aplicada nessas condições. Não foram observadas mudanças significativas no pH das amostras após a fotocatalise.

#### 4.2.3.2 Estudo da concentração $\text{TiO}_2$

Os resultados da influência da concentração do semicondutor na redução de DQO encontram-se na tabela 21.

Tabela 21. Efeito da concentração de  $\text{TiO}_2$ , após 4 h de irradiação, na redução de DQO em relação à amostra EF e ao tratamento combinado (EF seguido de fotocatalise) em efluente de indústria de fármacos a pH 3,0.

[TiO <sub>2</sub> ] g L <sup>-1</sup>	Redução (%) de DQO obtidos pelo tratamento combinado	
	Em relação a amostra EF	Em relação a amostra <i>in natura</i>
0,25	62 <sup>a</sup>	98 <sup>a</sup>
0,50	73 <sup>b</sup>	99 <sup>b</sup>
0,75	45 <sup>c</sup>	97 <sup>c</sup>

Resultados das análises realizadas (n = 3) em que as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey.

Os valores de redução de DQO indicados na tabela 21 mostram que ao duplicar-se a concentração de  $\text{TiO}_2$  de 0,25 para 0,50  $\text{g L}^{-1}$ , o mesmo não ocorreu com a eficiência do processo, assim optou-se por utilizar a menor concentração para estudos subsequentes.

Ao testar-se 0,75  $\text{g L}^{-1}$  observou-se diminuição na eficiência do processo. A densidade de partículas na área de iluminação aumenta a velocidade de degradação, entretanto, acima de certo nível, as partículas de catalisador sólido excedentes atuam como bloqueadores de luz, causando espalhamento da radiação incidente e diminuindo a eficiência de excitação junto aos sítios fotocatalíticos (Sauer *et al.*, 2002; Paz, 2005).

#### 4.2.3.3 Estudo da concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$

Realizaram-se estudos da influência da adição de peróxido de hidrogênio no decaimento da absorvância, sendo estes apresentados na figura 27.

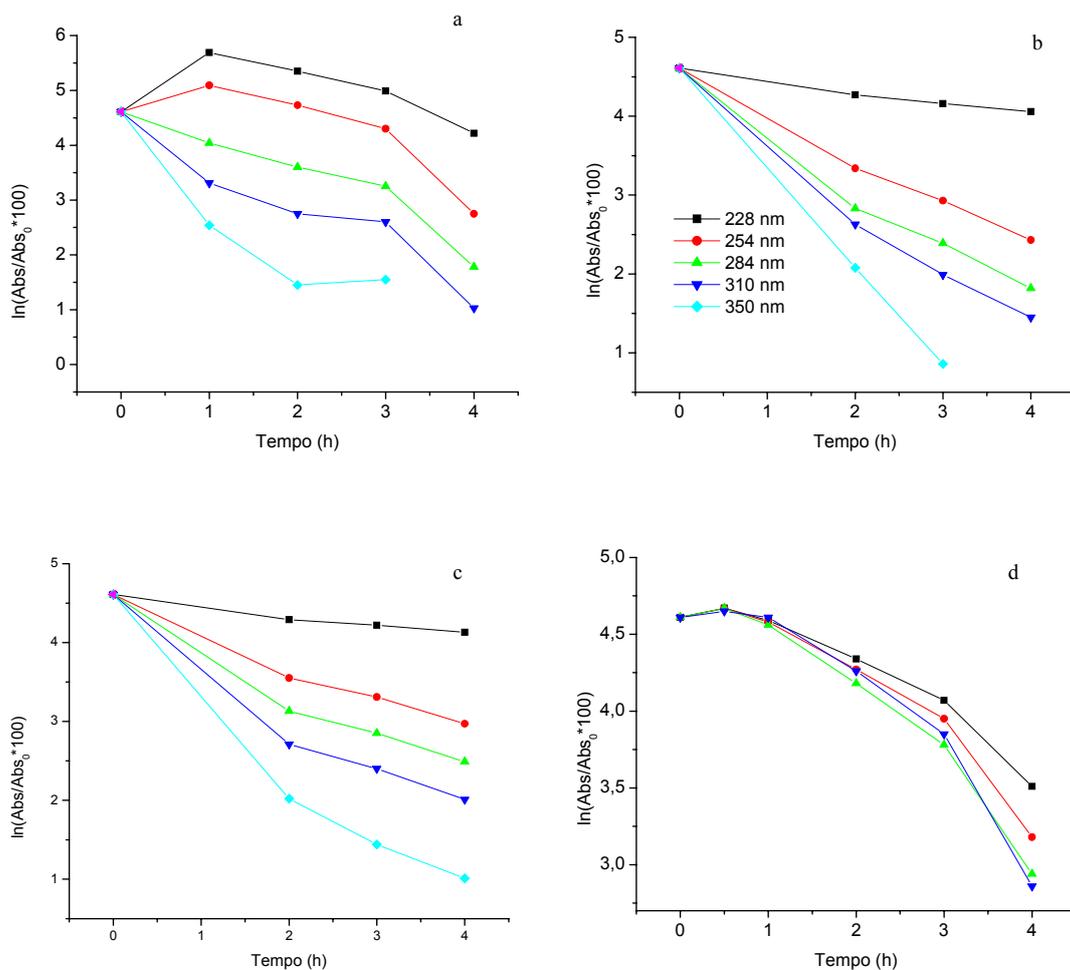


Figura 27. Estudo da influência do peróxido de hidrogênio no decaimento da absorvância em efluente da indústria da fármacos após a adição de (a) 50  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (b) 10  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (c) 2  $\text{mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e (d) sem adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Na figura 27 comparam-se as reduções de absorvância ao utilizarem-se diversas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ao adicionar 2 e 10  $\text{mmol L}^{-1}$  o decaimento da absorvância seguiu uma cinética de pseudo – primeira ordem, sendo os dados cinéticos correspondentes a estes experimentos apresentados na tabela 22.

Tabela 22. Constantes de velocidade e linearidade de curvas cinéticas a diferentes comprimentos de onda, pH 3,0, utilizando-se  $0,25 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  e diversas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , após 4 h de irradiação em efluente da indústria de fármacos.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )		254 nm	284 nm	310 nm	350 nm
0	k ( $\text{h}^{-1}$ )	0,348	0,445	0,525	0,600
	$t_{1/2}$ (h)	1,99	1,56	1,33	1,15
	R	0,998	0,998	0,996	0,993
2	k ( $\text{h}^{-1}$ )	0,409	0,533	0,655	0,912
	$t_{1/2}$ (h)	1,69	1,30	1,06	0,76
	R	0,987	0,977	0,969	0,971
10	k ( $\text{h}^{-1}$ )	0,544	0,697	0,800	1,25
	$t_{1/2}$ (h)	1,27	0,990	0,870	0,550
	R	0,996	0,989	0,990	0,999
50	k ( $\text{h}^{-1}$ )	- *	0,708	0,862	-
	$t_{1/2}$ (h)	-	0,980	0,800	-
	R	-	0,988	0,992	-

\* não foi possível calcular.

Observaram-se através da tabela 22 que as constantes de velocidade de degradação são maiores em presença do oxidante; os decaimentos de absorvância em todos os comprimentos de onda ocorreram mais rapidamente ao utilizarem-se concentrações de 10 e 50  $\text{mmol L}^{-1}$ .

A figura 28 apresenta os dados de redução de absorvância ao adicionarem-se diversas concentrações de peróxido de hidrogênio.

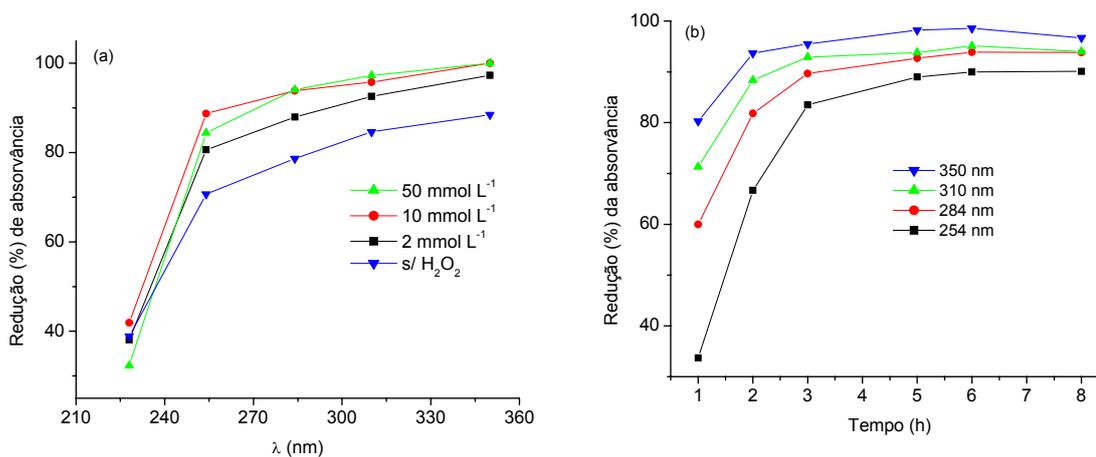


Figura 28. Redução da absorvância do efluente da indústria de fármacos (a) em função de diversos comprimentos de onda após 4 h de irradiação variando-se as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (b) diversos tempos de irradiação utilizando 10 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

De acordo com a figura 28 as maiores reduções de absorvância foram obtidas ao adicionar-se 10 e 50 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Adicionalmente, a concentração de íons nitrito na amostra após 90 min de EF foi de  $(2,18 \pm 0,02)$  mg L<sup>-1</sup>, não sendo detectada a presença destes íons nas amostras irradiadas, sugerindo a mineralização no processo. Ambas as concentrações de 10 e 50 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentaram bons resultados de degradação de contaminantes presentes no efluente. A adição de menores quantidades de reagentes químicos favorece sua aplicação em escala industrial e diminui o impacto ao meio ambiente; assim utilizaram-se 10 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para os estudos posteriores.

#### 4.2.3.4 Efeito do tempo de irradiação e experimentos de controle

Trabalhando-se em condições otimizadas, amostras de efluentes após a EF foram submetidas ao processo fotocatalítico, obtendo-se os resultados apresentados na figura 29 e na tabela 20.

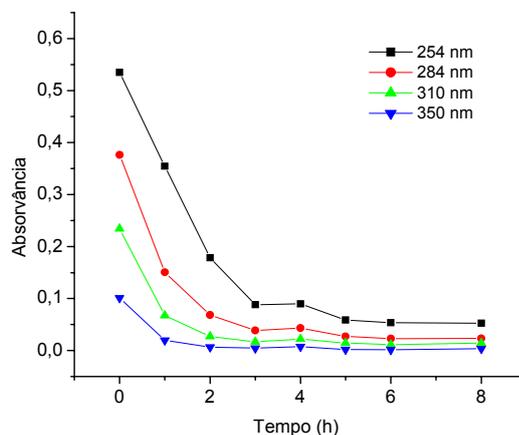


Figura 29. Absorvância em função do tempo de fotocatalise monitorando-se diversos comprimentos de onda utilizando-se  $0,25 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  e  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . O tempo zero refere-se ao efluente de indústria de fármacos e cosméticos após 90 min de EF.

Tabela 23. Otimização do tempo de fotocatalise utilizando  $0,25 \text{ g L}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  e  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em efluente da indústria de fármacos após a EF.

Tempo (h)	DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$\text{H}_2\text{O}_2$ residual ( $\text{mmol L}^{-1}$ )
0 *	$97 \pm 3^a$	-
1	$133 \pm 4^b$	$215 \pm 0$
2	$100 \pm 2^a$	$10 \pm 0$
3	$82 \pm 6^{a,c}$	ND
4	$60 \pm 3^c$	ND
5	$50 \pm 1^c$	ND
6	$43 \pm 1^c$	ND
8	$41 \pm 2^c$	ND

\*: o tempo zero refere-se à amostra após EF nas condições otimizadas.

Resultados das análises realizadas ( $n = 3$ ) em que as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças ( $P < 0,05$ ) pelo Teste de Tuckey.

Os resultados apresentados na figura 29 e tabela 23 demonstram modificações relevantes na matriz do efluente, as quais se traduzem em redução da absorvância em todos os comprimentos de onda e de DQO.

De acordo com a figura 28 pós 4 h de irradiação a degradação dos contaminantes tornou-se constante, de acordo com a análise estatística. A DQO da amostra após 90 minutos de EF foi de  $97 \text{ mg L}^{-1}$  e ao submeter essa amostra à 5h de fotocatalise, esta foi reduzida para  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo o peróxido de hidrogênio consumido em 2 h.

Embora seja possível realizar o balanço de massa dos constituintes presentes na amostra antes e após a irradiação, em que se obtêm os produtos na forma mineralizada (Malato *et al.*, 2003), o mesmo estudo não foi realizado com os efluentes devido a complexidade da matriz da amostra.

Os dados da figura 30 referem-se aos experimentos de controle em que foram investigadas a contribuição da radiação UV para a fotodegradação, assim como a presença do peróxido de hidrogênio e da temperatura.

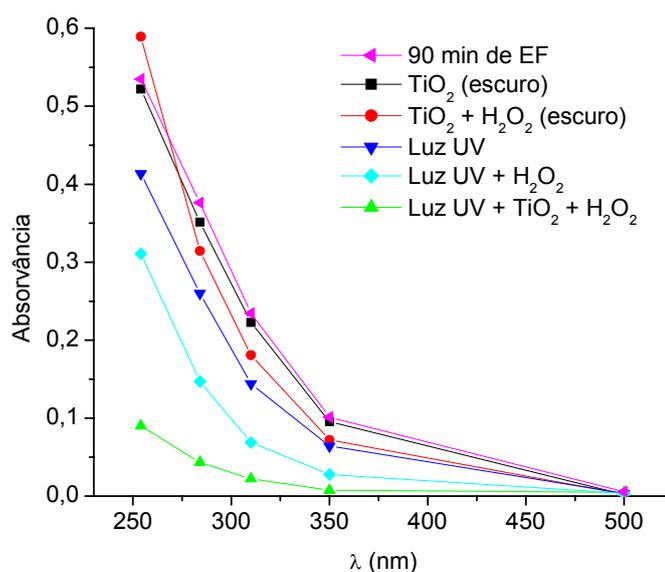


Figura 30. Experimento de controle. Todos os estudos de termodegradação (erlenmeyer contendo as amostras envolvidos em papel alumínio, mantidas no escuro, dentro do reator com as lâmpadas acesas) e fotodegradação foram realizados com a amostra EF do efluente da indústria de fármacos por um período de 4h.

Os experimentos em que os erlenmeyers foram protegidos da radiação tiveram como objetivo investigar a influência da temperatura na degradação dos contaminantes, avaliada pela absorvância. Embora dentro do reator a temperatura tenha chegado a 50 °C após 4 h de irradiação, a influência da temperatura foi desprezível quando comparadas às demais condições.

A importância da incidência da radiação UV foi evidenciada pelos melhores resultados obtidos quando ela é empregada. O estudo da fotólise sem TiO<sub>2</sub> e sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mostra que existem processos foto-oxidativos diretos sobre os contaminantes.

A oxidação utilizando radiação UV em presença de peróxido (sem TiO<sub>2</sub>) também gera radicais hidroxila de acordo com a equação 31 (Stepnowski & Zaleska, 2005), promovendo reações de degradação.



Entretanto nos estudos comparativos com as demais condições testadas, mostra-se que a maior contribuição para a geração de radicais hidroxilas e conseqüentemente degradação de contaminantes foi obtida ao associarem-se o catalisador TiO<sub>2</sub> com o oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e luz UV.

O processo de mineralização dos contaminantes, fato que pode ser confirmado pela significativa redução da DQO e diminuição da absorvância em todos os comprimentos de onda, pode ter levado a formação de ácidos carboxílicos de cadeia pequena (maleicos, oxálicos, acéticos, malônicos entre outros); esses produtos são típicos da oxidação de moléculas orgânicas grandes (Tiburtius *et al.*, 2005) e contribuem para a DQO.

#### IV. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no trabalho evidenciaram que a combinação das técnicas de eletrocoagulação – flotação seguido de fotocálise empregando o sistema  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  foram eficientes na redução de contaminantes de natureza orgânica e inorgânica, tanto para o efluente proveniente da indústria de papel e celulose, quanto para o da indústria de fármacos e cosméticos.

A eletrocoagulação – flotação removeu grande parte da matéria orgânica na forma coloidal e materiais em suspensão, para ambos os efluentes, fatos estes evidenciados pela redução significativa de absorvância, DQO e turbidez. Para o efluente da indústria de papel e celulose, tanto os eletrodos de ferro quanto os de alumínio removeram 50 % da DQO, nas condições experimentais otimizadas, entretanto, o primeiro foi mais eficiente na redução de turbidez, sendo então empregado nos estudos. Para o efluente de fármacos e cosméticos a redução de DQO foi de 81 % após 90 min de EF a pH 6,0 empregando eletrodos de ferro, além de reduzir outros íons inorgânicos e espécies nitrogenadas.

Ao associar a EF com a fotocátalise, contaminantes remanescente do primeiro tratamento foram levados a mineralização, ou a substâncias em um estado mais elevado de oxidação. Estes fatos foram observados pela redução de absorvância em todos os comprimentos de onda e da DQO, para ambos os efluentes, e formação de íons sulfato para o efluente da indústria de papel e celulose.

Os resultados dos testes de toxicidade realizados com *Artemia salina* permitiram inferir que os efluentes da indústria de papel e celulose após os tratamentos apresentaram menor toxicidade do que a amostra *in natura*, sendo o nível de mortalidade em artemias após o tratamento combinado, inferior a 20 %. Ao aumentar a concentração salina do efluente *in natura* do efluente de indústria papeleira, adicionando  $5 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl o tempo de EF foi reduzido de 30 para 10 min.

Os estudos realizados neste trabalho, embora sejam em escala laboratorial, apresentam potencialidade para a aplicação industrial, sendo a combinação de técnicas fundamental para este ensejo.

## V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adhoum, N.; Monser, L. **Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation.** Chemical Engineering and Processing 43 (2004) 1281 – 1287.

Adhoum, N.; Monser L.; Bellakhal N.; Belgaied J. E. **Treatment of electroplating wastewater containing  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and Cr(VI) by electrocoagulation.** Journal of Hazardous Materials 12 (2004) 207 – 213.

Akyol A.; Yatmaz H. C.; Bayramoglu M. **Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO.** Applied Catalysis B: Environmental 54 (2004) 19 – 24.

Ali, M.; Sreekrishnan, T. R. **Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents.** Advances in Environmental Research 5 (2001) 175 – 196.

Amat, A. M.; Arques, A.; López, F.; Miranda, M. A. **Solar photo – catalysis to remove paper Mill wastewater pollutants.** Solar Energy 79 (2005) 393 – 401.

Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery.** Catalysis Today 53 (1999) 51 – 59.

**APHA – American Public Health Association.** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20<sup>th</sup> ed. AWWA, WPCF Washington, D.C., (1998).

Azbar, N.; Yonar T.; Bayramoglu, M.; Kobya, M.; Can, O. T.; Sozbir, M. **Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater.** Separation and Purification Technology 37 (2004) 117 – 125.

Barros, A. L.; Pizzolato, T. M.; Carissimi, E.; Schneider, I. A. H. **Decolorizing dye wastewater from the agate industry with Fenton oxidation process.** Minerals Engineering 19 (2006) 87 – 90.

Carmona, M.; Khemis, M.; Leclerc, J. P.; Lapique, F. **A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique.** Chemical Engineering Science 61 (2006) 1237 – 1246.

Çatalkaya E.; Şengü, F. **Application of Box–Wilson experimental design method for the photodegradation of bakery's yeast industry with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) process.** Journal of Hazardous Materials B 128 (2006) 201 – 207.

Chen, G. **Electrochemical technologies in wastewater treatment.** Separation and Purification Technology 38 (2004) 11 – 41.

Chen, G. H.; Chen, X. M.; Yue, P. L. **Electrocoagulation and electro-flotation of restaurant wastewater.** Journal Environmental Engineering 126 (9) (2000) 858 – 863.

Chen, Y.; Yang, S. Wang, K. Lou L. **Role of primary active species and TiO<sub>2</sub> surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 172 (2005) 47 – 54.

Chu, W; Wong C. C. **The photocatalytic degradation of dicamba in TiO<sub>2</sub> suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiation.** Water Research 38 (2004) 1037 – 1043.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 357 / 2005.

Crespilho, F. N.; Rezende M. O. O. **Eletroflotação – Princípios e Aplicações.** Ed. Rima, São Carlos (2004).

Cruz, M. P.; Barbosa, L. C. A.; Maltha C. R. A. **Caracterização Química do “Pitch” em indústria de celulose e papel de *Eucalyptus*.** Química Nova 29 (3) (2006) 459 – 466.

Daneshvar, N.; Oladegaragoze, A.; Djafarzadeh, N. **Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters.** Journal of Hazardous Materials B 129 (2006) 116 – 122.

Decreto N° 8 468 / 1976 do Estado de São Paulo.

Diretriz 205 R – 5 do Estado do Rio de Janeiro.

Duan, J.; Gregory, J.; **Coagulation by hydrolysing metal salts.** Advances in Colloid and Interface Science 100 (102) (2003) 475 – 502.

Ferreira, A; Barosa J.; Fonseca B.; Sousa I. **Poluição e toxicologia marinha**. Universidade do Algarve (2003).

Fontanier, V., Farines, V.; Albet J.; Baig S.; Molinier, J. **Study of catalyzed ozonation for advanced treatment of pulp and paper mill effluents**. Water Reserch 40 (2006) 303 – 310.

Galvez, J. B.; Rodriguez, S. M. **Solar Detoxification**. UNESCO Publishing Renewable Energies Series (2004) 1 – 16.

Gogate, P. R.; B. Pandit, A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions**. Advances in Environmental Research 8 (2004) 501 – 551.

Hjeresen, D. L.; Kirchhoff, M. M.; Lankey R. L. **Green Chemistry: Environment, Economics, and Competitiveness**. Corporate Environmental Strategy 9 (3) (2002) 259 - 266.

Hutnan, M.; Drtil, M.; Kalina, A. **Anaerobic stabilisation of sludge produced during municipal wastewater treatment by electrocoagulation**. Journal of Hazardous Materials B 131 (2006) 163–169.

Inan H.; Dimoglo, A.; Simsek, H.; Karpuzcu, M. **Olive oil mill wastewater treatment by means of electro – coagulation**. Separation and Purification Technology 36 (2004) 23 – 31.

Khemis, M.; Leclerc, J. P.; Tanguy, G.; Valentin, G.; Lapique, F. **Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation: Experimental investigations and an overall interpretation model**. Chemical Engineering Science 61 (2006) 3602 – 3609.

Kim, T. H.; Park, C.; Shin, E. B.; Kim, S. **Decolorization of disperse and reative dyes by continuos electrocoagulation process**. Desalination 150 (2002) 165 – 175.

Kirchhoff, M. M. **Promoting sustainability through green chemistry**. Resources, Conservation and Recycling 44 (2005) 237 – 243.

Lacorte, S; Latorre, A; Barcelo, D; Rigol, A; Malmqvist, A; Welander, T. **Organic compounds in paper-mill process waters and effluents**. Trends in Analytical Chemistry, 22 (10) (2003) 725 – 737.

Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Alarcón, D.; Maldonado, M. I.; Cáceres, J.; Gernjak, W. **Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview.** *Solar Energy* 75 (2003) 329 – 336.

Malhadas, Z. Z. **Dupla Ação: Conscientização e Educação Ambiental para a Sustentabilidade.** UNESCO, NIMAD, Curitiba, (2001).

Měšťánková, H. ; Krýsa, J.; Jirkovský J.; Mailhot G.; Bolte M. **The influence of Fe (III) speciation on supported TiO<sub>2</sub> efficiency: example of monuron photocatalytic degradation.** *Applied Catalysis B: Environmental* 58 (2005) 185 – 191.

Meyer, B. N.; Ferrigini, N. R.; Putnan, J. E.; Jacobsen, L. B.; Nichols, D. E.; McLaughlin, J. L.; **Brine shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents.** *Planta Medica* 45 (1982).

Mollah, M. Y. A.; Morkovsky, P.; Gomes, J. A.G.; Kesmez, M.; Parga, J.; Cocke, D. L. **Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation.** *Journal of Hazardous Materials B* 114 (2004) 199 – 210.

Mollah M. Y. A.; Schennach R.; Parga J. R., Cocke D. L. **Electrocoagulation (EC) — science and applications.** *Journal of Hazardous Materials B* 84 (2001) 29 – 41.

Morais, J. L.; Sirtori, C.; Peralta – Zamora P. G. **Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional.** *Química Nova* 29 (1) (2006) 20 – 23.

Muneer, M. ; Bahnemann, D.; Qamar, M.; Tariq, M. A.; Faisal, M. **Photocatalysed reaction of few selected organic systems in presence of titanium dioxide.** *Applied Catalysis A: General* 289 (2005) 224 – 230.

Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. **A Fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** *Química Nova* 21 (1) (1998) 69 – 72.

Nunes B. S.; Carvalho F. D.; Guilhermino L. M.; Stappen G. V. **Use of the genus *Artemia* in ecotoxicity testing.** *Environmental Pollution* 144 (2006) 453 – 462.

Pala, A.; Erden, G. **Decolorization of a baker's yeast industry effluent by Fenton oxidation.** *Journal of Hazardous Materials B* 127 (2005) 141 – 148.

Parga J. R.; Cocke, D. L.; Valenzuela, J. L. Gomes, J. A. Kesmez, M.; Irwin, G.; Moreno, H.; Weir, M. **Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México.** *Journal of Hazardous Materials B* 124 (2005) 247 – 254.

Paz, Y. **Preferential photodegradation – why and how?** *C. R. Chimie* 9 (2005) 774 – 787.

Perez, D. S.; Castellan, A.; Grelier, S.; Terrones, M. g. H.; Machado, A. E. H.; Ruggiero, R.; Vilarinho, A. L. **Photochemical bleaching of chemical pulps catalyzed by titanium dioxide.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 115 (1998) 73 – 80.

Pirkanniemi, K.; Sillanpaa, M. **Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review.** *Chemosphere* 48 (2002) 1047 – 1060.

Pokhrel, D.; Viraraghavan, T. **Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review.** *Science Total Environmental* 333 (2004) 37 – 58.

Prieto, O.; Feroso, J.; Nuñez, Y.; Del Valle, J. L.; Irusta, R. **Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO<sub>2</sub>.** *Solar Energy* 79 (2005) 376 – 383.

SSMA - Secretaria da Saúde e Meio Ambiente do Rio Grande do Sul. Norma técnica N° 01 / 89.

Sauer, T.; Cesconeto G. N.; José, H. J.; Moreira, R. F. P. M. **Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 149 (2002) 147 – 154.

Silva, C. G.; Wang, W.; Faria, J. L. **Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri – azo dyes in aqueous solution under UV irradiation.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 181 (2006) 314 – 324.

Silva, M. O. S. A. **Análises físico-químicas para controle de estações de tratamento de esgotos (CETESB).** São Paulo, Companhia de Saneamento Ambiental (1977).

Silva, M. R. A.; Oliveira, M. C.; Nogueira, R. F. P. **Estudo da aplicação do processo Foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústrias de tintas.** *Eclética Química* 29 (2004) 19 - 26.

Sökmen, M.; Özkan, A. **Decolourising textile wastewater with modified titania: the effects of inorganic anions on the photocatalysis.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 147 (2002) 77 – 81.

Stepnowski, P.; Zaleska, A. **Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 170 (2005) 45 – 50.

Tiburtius, E. R.; Peralta – Zamora, P.; Emmel, A. **Treatment of gasoline – contaminated waters by advanced oxidation processes.** *Journal of Hazardous Materials B* 126 (2005) 86 – 90.

Thompson, G.; Swain, J.; Kay, M.; Forster, C. F.; **The treatment of pulp and paper mill effluent: a review.** *Bioresource Technology* 77 (2001) 275 – 286.

Zaroual, A.; Azzi M.; Saib N., Chainet, E. **Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent.** *Journal of Hazardous Materials* 131 (2005) 73 – 78.

Zielińska, B., Grzechulska J., Kaleńczuk R. J., Morawski. A. W. **The pH influence on photocatalytic decomposition of organic dyes over A11 and P25 titanium dioxide.** *Applied Catalysis B: Environmental* 45 (2003) 293 – 300.

Ziollli, R. L.; Jardim, W. F. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisados por TiO<sub>2</sub>.** *Química Nova* 21 (3) (1998) 319 – 325.