



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

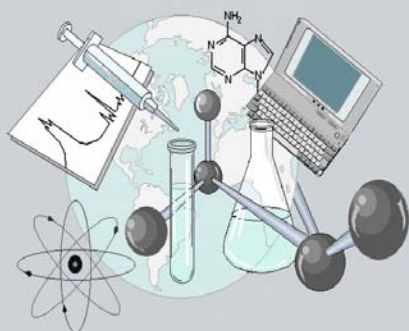
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Tratamento do efluente aquoso da indústria de papel e celulose
por coagulação e floculação seguido de fotocatalise com
 $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ”**

Dissertação apresentada por
Ângela Claudia Rodrigues 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

CE



Centro de
Ciências Exatas

MARINGÁ, MARÇO/2007

Angela Claudia Rodrigues

**“Tratamento do Efluente Aquoso da Indústria de
Papel e Celulose por Coagulação e Floculação
Seguido de Fotocatálise com $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ”.**

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)

R696t Rodrigues, Angela Claudia
Tratamento de efluente aquoso da indústria de papel e celulose por coagulação e floculação seguido de fotocatalise com TiO_2/H_2O_2 / Angela Claudia Rodrigues. -- Maringá : [s.n.], 2007.
68 f. : il. grafs., tabs.

Orientadores : Prof. Dr. Noboru Hioka. Prof. Dr. Jorge Nozaki.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Química, 2007.

1. Coagulação - Química. 2. Floculação - Química. 3. Efluentes industriais - Descontaminação. 4. Indústria de papel e celulose - Tratamento de efluentes. 5. Quitosana. 6. Polieletrólito. 7. Cloreto férrico. 8. Dióxido de titânio. 9. Peróxido de hidrogênio. I. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Química. II. Título.

CDD 21.ed. 541.395

Dedicatória

“Caminha e chegarás, trabalha e produzirás. Desta maneira serás o filho de suas obras, delas terás o mérito e serás recompensado segundo o que tiveres feito.”

Dedico este trabalho ao homem que em sua existência trabalhou muito em prol da ciência, divulgando a preocupação com o meio ambiente, Professor Jorge Nozaki.

Agradecimentos

Ao professor Jorge Nozaki por me orientar desde a graduação, me auxiliando na minha formação científica, sendo um exemplo de pesquisador humilde, inteligente e bem humorado.

Ao professor Noboru Hioka por me estender a mão de maneira tão acolhedora e dedicada, aceitando me orientar. Pela enorme paciência para comigo, por me ensinar muito sobre conceitos químicos e redação.

As minhas grandes companheiras de pós-graduação: Marcela Boroski e Juliana C. Garcia que não só me auxiliaram e muito nos experimentos, mas também pelo incentivo, por ouvirem meus desabaços, por estarem sempre do meu lado nos momentos difíceis, pelos valiosos gestos de amizade que, mesmo sem perceberem, me ensinaram princípios de companheirismo.

As amigas queridas: Solange M. Cottica, Adriana N. de Oliveira, Elidia V. Ferri, Julliana Simionato, Sueli Sanches pela amizade e pelo auxílio em momentos difíceis, sempre.

A minha “preferida e única” estagiária Natália Sueme Shimada, por me auxiliar em muitos experimentos, pelo companheirismo e pela amizade.

Aos amigos de laboratório: Alessandro Manolo, Aline A. Nishida, Cristina S. Saito, Lídia B. Santos e Alessandra E. C. da Silva pelas conversas bem humoradas nos momentos de descontração e pelo companheirismo.

Aos professores do Departamento de Química, pela amizade e pelo auxílio em minha busca pela qualificação profissional.

Aos secretários do Programa de Pós Graduação em Química, pela paciência e auxílio em todas as horas.

Aos técnicos: Edson Marques dos Reis, pelo auxílio no desenvolvimento dos experimentos; Tereza de Jesus Souza e André V. G. Dias, pela disponibilização de materiais.

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

Aos meus pais e minha irmã Rita, por sempre estarem do meu lado, demonstrando amor e incentivo.

A minha irmã, Lúcia, que em muitos momentos da minha vida foi muito mais que irmã, foi minha segunda mãe, me auxiliando de todas as formas. Sem o seu apoio, eu não teria chegado até aqui.

Ao meu esposo e companheiro, Anderson, pelas palavras de incentivo nas horas difíceis, pelo carinho e compreensão. Por me distrair nos momentos de nervosismo e por ouvir os meus desabafos dos problemas do mestrado, mesmo não entendendo do assunto.

A Deus, por me dar a oportunidade de nascer com saúde para estudar, trabalhar e enfrentar os desafios. Por sempre colocar pessoas amigas no meu caminho ao longo deste trabalho para me auxiliar.

Agradecimentos técnicos:

- A Klabin - Indústria de papel e celulose pelas amostras de efluentes.
- A Degussa pela doação do dióxido de titânio.
- A Adriana Passarella Gerola pelos testes de toxicidade em *Artemia salina*.
- A CAPES pela bolsa de estudos.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iii
Resumo	iv
Abstract	v
1. Introdução	01
1.1. A indústria de papel e celulose	02
1.2. Etapas de tratamento dos efluentes em geral	04
1.3. Legislação sobre efluentes	04
1.4. Processo de coagulação e floculação	05
1.4.1. A utilização de sais de alumínio e ferro na coagulação e floculação.....	06
1.4.2. A utilização de polieletrólitos na coagulação e floculação.....	08
1.4.3. O uso da quitosana como polieletrólito auxiliar na coagulação/floculação.....	08
1.5. Oxidação química ou processos oxidativos avançados	09
1.5.1. Fotooxidação.....	10
1.5.2. Fotocatálise heterogênea.....	10
1.5.3. Utilização do TiO ₂ como semicondutor catalítico.....	12
1.6. Testes de ecotoxicidade com micro-crustáceos: <i>Artemia salina</i>	12
2. Objetivos	15
3. Procedimento experimental	16
3.1. Reagentes e solventes	16
3.2. Equipamentos	16
3.3. Coleta e caracterização do efluente aquoso a ser tratado	17
3.3.1. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	17
3.3.2. Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).....	18
3.3.3. Nitrogênio amoniacal.....	19
3.3.4. Nitrogênio orgânico.....	20
3.3.5. Nitrito	21
3.3.6. Nitrato.....	22
3.3.7. Fosfato.....	22
3.3.8. Sulfato.....	23
3.3.9. Cloreto.....	24
3.4. Procedimento de coagulação-floculação – ETAPA 1 (teste de jarros)	25
3.4.1. Otimização da dosagem dos coagulantes.....	25

3.4.2. Otimização do pH.....	25
3.4.3. Otimização da dosagem dos agentes coagulantes no valor de pH otimizado.....	26
3.4.4. Otimização da dosagem do polieletrólito.....	26
3.4.5. Coleta e determinações analíticas do sobrenadante.....	26
3.5. Procedimento de fotooxidação – ETAPA 2.....	27
3.5.1. Irradiação das amostras	27
3.5.2. Otimização do pH.....	28
3.5.3. Otimização da concentração de TiO ₂	28
3.5.4. Otimização da concentração de peróxido de hidrogênio.....	29
3.5.5. Experimentos de controle.....	29
3.5.5.1. <i>Fotólise em meio homogêneo</i>	29
3.5.5.2. <i>Efeito da temperatura</i>	29
3.5.6. Coleta e determinações analíticas das amostras.....	29
3.5.6.1. Determinação de peróxido residual.....	29
3.6. Procedimento dos estudos de ecotoxicidade.....	30
3.7. Tratamento estatístico dos resultados.....	30
4. Resultados e discussão.....	32
4.1. Caracterização do efluente.....	32
4.2. Coagulação/floculação (ETAPA 1).....	34
4.2.1. Comparação da eficiência entre agentes coagulantes em relação ao pH e dosagem de coagulante (primeira coleta).....	34
4.2.2. Otimização do pH e da dosagem do coagulante para a segunda coleta.....	40
4.2.3. Otimização da dosagem do polieletrólito (quitosana).....	43
4.3. Fotocatálise (ETAPA 2).....	46
4.3.1. Otimização do pH.....	46
4.3.2. Otimização da concentração de TiO ₂	48
4.3.3. Otimização da concentração de peróxido de hidrogênio.....	50
4.3.4. Comparação das condições de foto-reação e reações de controle.....	52
4.3.5. Estudos de cinética de fotodegradação.....	54
4.3.6. Estudo de mineralização na melhor condição experimental.....	56
4.4. Eficiência do tratamento combinado.....	57
4.5. Testes de toxicidade.....	59
4.6. Estudos de biodegradabilidade.....	61
5. Conclusões	62
7. Referências	63

Lista de Figuras

Figura 1. Fluxograma das etapas de fabricação do papel com seus respectivos efluentes gerados.....	02
Figura 2. Estrutura proposta para lignina de madeira do <i>Eucalyptus grandis</i>	03
Figura 3. Fração molar das espécies hidrolisadas de Fe^{3+} em função do pH.....	07
Figura 4. Estrutura química da quitina e da quitosana.....	09
Figura 5. Bandas de valência e condução, geração do par elétron-lacuna nos semicondutores por ação de luz.....	11
Figura 6. Relação entre energia, em unidades eV, e comprimento de onda (λ).....	12
Figura 7. Aparelho utilizado para realização do teste de jarros.....	25
Figura 8. Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio.....	27
Figura 9. Ilustração do foto-reator.....	28
Figura 10. Espectro de absorção do vidro de borossilicato utilizado nos experimentos....	28
Figura 11. Redução porcentual de absorvância em diferentes comprimentos de onda no efluente da coleta 1 em tratamento a diversos valores de pH, utilizando: (A) cloreto férrico e (B) sulfato férrico.....	35
Figura 12. (\square) valores de turbidez e (\bullet) concentração de DQO no efluente em função do pH no tratamento por coagulação, utilizando (A) cloreto férrico e (B) sulfato férrico.....	35
Figura 13. Porcentagem de redução de absorvância em diferentes comprimentos de onda para a coagulação, realizada no pH ótimo de operação 5,5, variando-se a concentração de (A) cloreto férrico e (B) sulfato férrico.....	37
Figura 14. (\square) valores de turbidez e (\bullet) concentração de DQO no efluente após a realização dos testes de coagulação, em pH =5,5, para estudo da influência da concentração de (A) cloreto férrico e (B) sulfato férrico.....	37
Figura 15. Estudo da influência do pH na coagulação dos poluentes da coleta 2: (A) (\square) valores de turbidez e (\bullet) concentração de DQO. (B) redução de absorvância em diferentes comprimentos de onda. Amostras analisadas após coagulação com $FeCl_3$	41
Figura 16. Estudo da influência da concentração do $FeCl_3$ na coagulação dos poluentes da coleta 2: (A) (\square) turbidez e (\bullet) DQO. (B) redução de absorvância porcentual em diferentes comprimentos de onda. Amostras analisadas após coagulação.....	41

Figura 17. Influência da concentração de quitosana na floculação. (A) (□) valores de turbidez (●) e de DQO. (B) redução de absorvância, com as porcentagens calculadas tomando-se como referência o valor resultante do tratamento por coagulação sem quitosana. Resultados após o teste de jarros variando-se a concentração de quitosana.....	44
Figura 18. Estudo do pH na fotocatalise com o TiO ₂ . (A) redução de absorvância em diferentes comprimentos de onda; (B) concentração de DQO.....	47
Figura 19. Otimização da concentração de TiO ₂ na fotocatalise. (A) redução de absorvância em diferentes comprimentos de onda; (B) concentração de DQO. Efluente submetido ao tratamento combinado.	49
Figura 20. Otimização da concentração de H ₂ O ₂ na fotodegradação. (A) redução de absorvância em diferentes comprimentos de onda; (B) concentração de DQO. Efluente do tratamento combinado.....	50
Figura 21. Estudos da presença de TiO ₂ e H ₂ O ₂ na absorvância residual em 280 nm durante fotocatalise, em: (■) H ₂ O ₂ /sem TiO ₂ . (●) TiO ₂ /sem H ₂ O ₂ (▲) TiO ₂ + H ₂ O ₂	52
Figura 22. Cinética da fotodegradação realizada em amostras da Etapa 1 através da irradiação utilizando-se: (A) TiO ₂ e (B) TiO ₂ + H ₂ O ₂	54
Figura 23. Parâmetros cinéticos do decaimento de primeira-ordem obtidos na amostra de sobrenadante do coagulado para a fotocatalise realizada na presença de: (A) TiO ₂ e (B) TiO ₂ + H ₂ O ₂	55
Figura 24. Efluente após etapa 1 e em diferentes tempos de irradiação, utilizando-se TiO ₂ e H ₂ O ₂ . (A) Análise de mineralização do efluente (matéria orgânica) pela diminuição da DQO (□) e aparecimento de SO ₄ ²⁻ (●); (B) aumento da condutividade.....	56
Figura 25. (A) espectros UV-Vis de absorção molecular para (—) o efluente <i>in natura</i> (diluído 10 vezes), (—) após coagulação/floculação e (—) após fotocatalise. (B) absorvância residual em para o efluente após coagulação/floculação e após fotocatalise...	57
Figura 26. DQO para o efluente <i>in natura</i> (■); após a coagulação/floculação (■); e após o tratamento combinado (■).....	58
Figura 27. Perfil visual do efluente aquoso antes e após os tratamentos seguindo-se as condições experimentais obtidas nas otimizações.....	59
Figura 28. Mortalidade de <i>Artemia salina</i> para soluções diluídas com água contendo NaCl, 3,8 g L ⁻¹ (v/v, onde as porcentagens representam o teor do efluente) de amostras: (1) <i>in natura</i> , (2) após a coagulação e (3) após diferentes tempos de fotocatalise.....	60

Lista de Tabelas

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos do efluente <i>in natura</i> determinados experimentalmente. As coletas 1 e 2 foram realizadas respectivamente em 14/12/2005 e 08/03/2006.....	32
Tabela 2: Concentração de DQO e porcentagens de redução de DQO e de turbidez. Resultados dos testes realizados para a otimização do pH no tratamento do efluente (coleta 1) por coagulação utilizando sais de ferro (III).....	36
Tabela 3: Resultados do estudo de influência da concentração de cloreto férrico e de sulfato férrico na coagulação realizada em pH= 5,5. Concentração de DQO e redução de DQO e turbidez. Coleta 1.....	38
Tabela 4: Características físico-químicas do efluente <i>in natura</i> (para a coleta 1), e do sobrenadante do efluente após a realização de experimentos de coagulação: com sulfato férrico e outro com cloreto férrico.....	39
Tabela 5: Dados de DQO e turbidez para otimização do pH (80 mg L ⁻¹ de FeCl ₃ fixo) e de otimização da concentração do cloreto férrico (em pH= 6,0 fixo). Amostras (da coleta 2) tratadas por coagulação.....	42
Tabela 6: Características físico-químicas do efluente <i>in natura</i> (coleta 2) e após coagulação utilizando-se FeCl ₃ e pH= 6,0.....	43
Tabela 7: Valores de DQO e turbidez com suas porcentagens de redução para o teste de coagulação em 80,0 mg L ⁻¹ de FeCl ₃ (pH= 6,0) e diferentes teores de quitosana.....	44
Tabela 8: Características físico-químicas do efluente <i>in natura</i> (coleta 2) e após coagulação na ausência e presença de quitosana utilizando-se FeCl ₃ e pH= 6,0.....	45
Tabela 9: Concentração de DQO e porcentagem de redução em relação ao efluente coagulado e em relação ao efluente <i>in natura</i> para o estudo da concentração de TiO ₂	49
Tabela 10: Concentração de DQO e suas reduções em relação ao efluente coagulado e em relação ao efluente <i>in natura</i> no estudo da [H ₂ O ₂] sobre a fotocatalise com TiO ₂ . Amostra irradiada, sobrenadante da coagulação.....	51
Tabela 11: DQO e redução de DQO em relação ao efluente <i>in natura</i> e após o tratamento por coagulação. Resultados obtidos das fotooxidações, realizadas no efluente da etapa 1, com TiO ₂ e H ₂ O ₂	53
Tabela 12: Valores de R, k e t _{1/2} para o efluente pós-coagulação, irradiado por 360 min e utilizando-se duas condições: TiO ₂ e TiO ₂ + H ₂ O ₂	55
Tabela 13: Estudo da biodegradabilidade do efluente <i>in natura</i> e após os tratamentos.....	61

RODRIGUES, Angela Claudia. **Tratamento do Efluente Aquoso da Indústria de Papel e Celulose por Coagulação e Floculação Seguido de Fotocatálise com $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$** . 2007. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Química) – Universidade Estadual de Maringá.

Resumo

A água doce tem sua disponibilidade limitada na natureza e tem sido contaminada pelos despejos industriais e domésticos. As indústrias de papel e celulose constituem uma das maiores fontes de poluição aquática por gerar um grande volume de efluente contendo lignina e seus derivados, que são compostos com alta DQO (demanda química de oxigênio) e baixos índices de biodegradabilidade. Os objetivos do presente trabalho foram pesquisar o aumento da eficiência da purificação do efluente proveniente do processo de branqueamento da indústria de papel e celulose empregando-se uma combinação de dois tratamentos conjugados: a coagulação e floculação do cloreto férrico e o sulfato férrico, separadamente, e a quitosana como polieletrólito auxiliar; e fotocatalise do sobrenadante do efluente gerado do primeiro tratamento, utilizando-se lâmpadas de vapor de mercúrio (3x de 250 W) e o sistema UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

Verificou-se que na coagulação/floculação, o cloreto férrico apresentou maior eficiência que o sulfato férrico e as melhores condições experimentais para o tratamento foram: $80,0 \text{ mg L}^{-1}$ de FeCl_3 , $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ de quitosana e $\text{pH} = 6,0$. Realizando-se a coagulação apenas com FeCl_3 ($\text{pH} = 6,0$), obteve-se uma redução de DQO e turbidez de, respectivamente, 54 e 75%; houve também alta remoção de íons inorgânicos. A redução de absorvância foi de 90 % na região do visível e entre 70 a 80 % para comprimentos de onda correspondentes a cadeias alifáticas e anéis aromáticos (254, 280 e 310 nm). Com a adição de 50 mg L^{-1} de quitosana ocorreu um aumento na retirada dos íons inorgânicos e uma maior redução da turbidez (de 75 % para 90 % de redução), porém sem diminuição expressiva da DQO e da absorvância.

No tratamento do sobrenadante da etapa anterior por fotocatalise, a otimização do processo foi obtida com $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 e $\text{pH} = 3,0$. No tratamento observou-se a formação de íons SO_4^{2-} decorrente da degradação de matéria orgânica suspensa. Após 6 horas de irradiação, a redução da DQO foi de 81 %. A redução da absorvância nas regiões relativas a grupos aromáticos e alifáticos conjugados ocorreu até 120 min de irradiação, tendo diminuição de 94 %; o perfil cinético resultante foi o de reações de primeira-ordem sendo o $t_{1/2}$ menor que 30 minutos para intensidades monitoradas em comprimentos de onda correspondentes a anéis aromáticos. Para a região do visível, além da absorção diminuir à intensidade zero, esta foi muito rápida não permitindo obter dados numéricos confiáveis.

Os estudos de bio-toxicidade através do micro-crustáceo *Artemia salina* indicaram que após os tratamentos houve uma expressiva diminuição de compostos tóxicos nos efluentes, destacando-se principalmente os bons resultados após os tratamentos conjugados. Ao final, pode se afirmar que os processos realizados em associação e na seqüência com as condições otimizadas propostas levaram a bons resultados, fato este que pode ser reafirmado pela transparência e ausência de cor e odor na água tratada.

Palavras-chave: Efluente, coagulação/floculação, quitosana, FeCl_3 , fotocatalise, TiO_2 , H_2O_2 .

RODRIGUES, Angela Claudia. **Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater by Coagulation–Flocculation Process Followed by TiO₂/H₂O₂ Photocatalysis**. 2007. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Química) – Universidade Estadual de Maringá.

Abstract

The fresh water is limited in the nature and has been contaminated by the industrial and domestic wastewaters. The cellulose and paper industries are considered one of the largest sources of aquatic pollution by generating a great amount of water containing lignin and their compounds, which shows high chemical oxygen demand (COD) and low biodegradability. The aim of the present work was to increase the purification of the coming effluent from the bleaching process of the cellulose industry using a combination of two treatments. Firstly was investigated the coagulation and flocculation process by ferric chloride and ferric sulfate (separately) as coagulants and the chitosan as auxiliary polyelectrolyte in the coagulation. Secondly, the photocatalysis of the sobrenadant effluent generated in the first treatment was realized. In the illumination studies were employed lamps of mercury's vapor (3x of 250 W) and the UV/TiO₂/H₂O₂ system.

In the coagulation/flocculation, the statistic analysis shows that the ferric chloride was significantly more efficient than the ferric sulfate, and the best experimental conditions for the treatment were: 80.0 mg L⁻¹ of FeCl₃, 50.0 mg L⁻¹ of chitosan and pH = 6.0. When the coagulation was performed with FeCl₃ alone (pH = 6.0), the reduction of COD and turbidity are 54 and 75 % respectively; also a high inorganic ions removal was observed. The absorbance reduction is 90 % in the visible region and 70 to 80 % for wavelengths corresponding to the aliphatic groups and aromatics rings (254, 280 and 310 nm). With the addition of 50 mg L⁻¹ of chitosan, an increasing inorganic ions removal and a larger reduction of the turbidity (from 75 % to 90 %) were noticed, although no expressive decrease of COD and absorbance were observed.

In the photocatalysis treatment, the process optimization was obtained with 0,50 g L⁻¹ of TiO₂, 10 mmol L⁻¹ of H₂O₂ and pH = 3.0. The formation of SO₄²⁻ ions was observed due to the degradation of suspended organic matter. After 6 hours of irradiation the reduction of COD was 81 %. The reduction of the absorbance in the region related to aromatic and conjugated aliphatic groups happened up to 120 min of irradiation, decreasing 94 %; the kinetic profile obeys a first-order reactions law and the t_{1/2} was smaller than 30 minutes for intensities monitored at wavelengths of aromatic region. For the visible wavelength region the absorption decreased to zero and was very fast, indeed, not allowing obtain reliable numeric results.

The toxicity studies employing *Artemia salina* organisms as bio-assays indicated that after the treatments an expressive decrease of toxic pollutants in the water effluents, mainly after the process combination. It can be affirmed that the process realized in association and in the sequence using optimized experimental procedures as investigated would provided good results. This fact is reaffirmed by the transparency and absence of colors and odor in the treated water.

Keywords: Effluent, coagulation/flocculation, chitosan, FeCl₃, photocatalysis, TiO₂.

1. Introdução

A água doce é um componente fundamental para a vida e para as atividades humanas, entretanto, a água disponível na natureza é limitada e tem sido desperdiçada ou contaminada. A atividade industrial é uma das que mais contribui para contaminação dos recursos hídricos (Rao e Rao, 2006), pois todos os processos industriais possuem um potencial de poluição (Rossini *et al.*, 1999), sendo que a maioria destes utiliza grandes volumes de água, levando conseqüentemente a produção de rejeitos líquidos contendo espécies tóxicas ou difíceis de serem degradadas (Pelegrini, 2005).

Com o rápido crescimento populacional as indústrias estão se expandindo (Pokhrel e Viraraghavan, 2004), e para sustentar nosso consumo de água global muitos programas de proteção ambiental foram criados. Foram estabelecidas legislações para definir padrões de qualidade para a água, limites para a descarga de efluentes no meio ambiente e para a realização do controle das emissões de poluentes perigosos na natureza (Song *et al.*, 2004).

As indústrias de papel e celulose consomem grande quantidade de água (Lacorte *et al.*, 2003; Pokhrel e Viraraghavan, 2004; Srivastava *et al.*, 2005), e geram aproximadamente igual volume de efluente, que constitui uma das maiores fontes de poluição aquática. Estes rejeitos contêm compostos orgânicos clorados, sólidos suspensos, metais, taninos, lignina e seus derivados, sulfitos, sulfatos, cloretos, etc, além de apresentar coloração, turbidez, DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e valores de DQO (demanda química de oxigênio) ainda mais elevados. Muitos destes compostos são tóxicos e não biodegradáveis (Srivastava *et al.*, 2005), causando odores desagradáveis e a eutrofização dos rios (Lacorte *et al.*, 2003).

Particularmente, a lignina e seus derivados podem formar compostos altamente tóxicos e recalcitrantes, que são responsáveis pela alta DQO. Igualmente compostos alquilfenóis polietoxilados ou nonilfenólicos podem estar presentes. O efluente é tóxico para organismos aquáticos e apresenta efeitos mutagênicos graves (Wong *et al.* 2006). Portanto, é importante o aprimoramento de tecnologias no tratamento deste efluente para minimizar o lançamento de compostos tóxicos no meio ambiente e atender com mais eficiência as regulamentações ambientais para tal descarte (Lacorte *et al.*, 2003; Wong *et al.* 2006).

1.1. A indústria de papel e celulose

As etapas de fabricação de papel estão descritas abaixo conforme Ali e Sreekrishnan, 2001 e Santos *et al.*, 2001, e os constituintes dos respectivos efluentes gerados estão apresentados na Figura 1, de acordo com Pokhrel e Viraraghavan, 2004:

Preparo da madeira: As toras de eucalipto e pinus são descascadas e lavadas. Em seguida, a madeira é picada produzindo cavacos de dimensões uniformes.

Processo de polpação: Etapa em que ocorre a transformação dos cavacos de madeira em uma massa, através da ruptura das ligações entre fibras de celulose no interior da estrutura da madeira pela lenta dissolução da lignina. O processo de polpação mais utilizado é o *Kraft* (Pokhrel e Viraraghavan, 2004; Kirk – Othmer, 1981), no qual os cavacos de madeira são tratados dentro de um digestor, sob altas temperaturas e pressões, com uma solução contendo hidróxido de sódio e sulfato de sódio. A polpa é então lavada com água e separada, sendo o efluente líquido denominado de licor negro.

Branqueamento: A polpa é depurada e encaminhada à deslignificação, utilizando-se reagentes oxidantes como cloro, dióxido de cloro, oxigênio, ozônio, peróxido, dentre outros. Entre os estágios de branqueamento, a polpa é lavada com água em excesso para a remoção das substâncias responsáveis pela coloração marrom ainda persistente (ligninas oxidadas).

Fabricação do papel: Após o branqueamento, a solução de celulose é misturada com aditivos como cola sintética, carbonato de cálcio precipitado, alvejantes óticos, corantes e outros. Em seguida a folha é formada, prensada e secada.

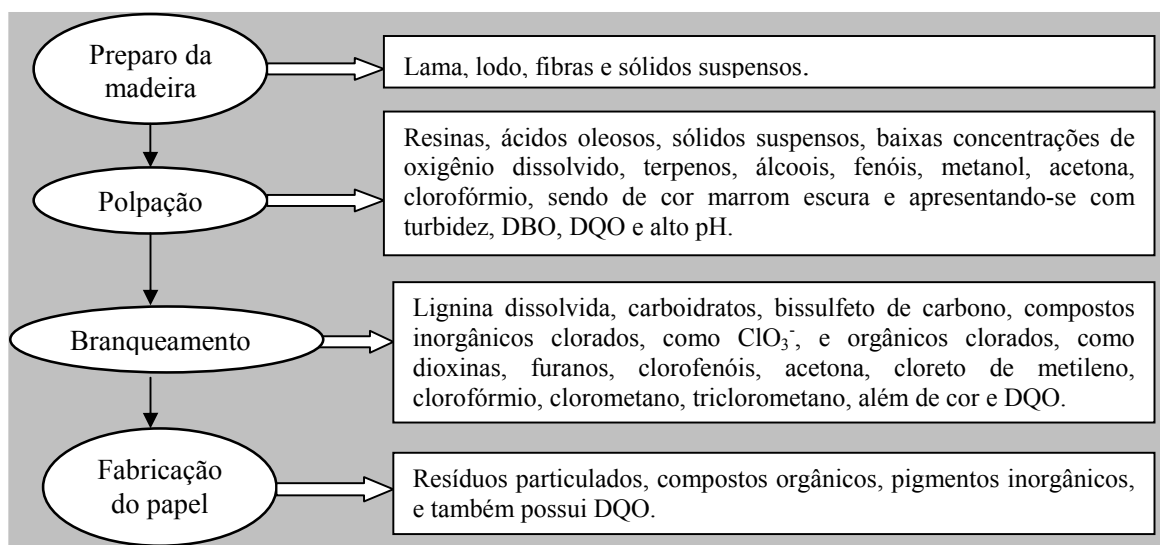


Figura 1. Fluxograma das etapas de fabricação do papel com seus respectivos efluentes gerados.

A principal contribuição para o alto potencial poluidor da indústria de papel e celulose origina-se na etapa de branqueamento da polpa celulósica. O processo Kraft remove 90% da lignina da polpa através do licor negro, que geralmente é aproveitado para a geração de energia (evaporação parcial da água seguida de queima do material orgânico, com o reaproveitamento dos resíduos inorgânicos finais). Os 10% de lignina restantes na polpa são eliminados no processo de branqueamento, que é normalmente realizado através da cloração, levando à formação de compostos derivados da lignina com estruturas diversas (Pelegri *et al.*, 2005; Peralta-Zamora *et al.*, 1996). A estrutura química da lignina está representada na Figura 2 (Santos *et al.*, 2001).

A substituição do cloro na etapa de branqueamento resulta na minimização do teor de compostos organoclorados adsorvíveis nos volumosos efluentes, mas ainda há problemas de toxicidade devido à presença de outras espécies nocivas (Pelegri *et al.*, 2005).

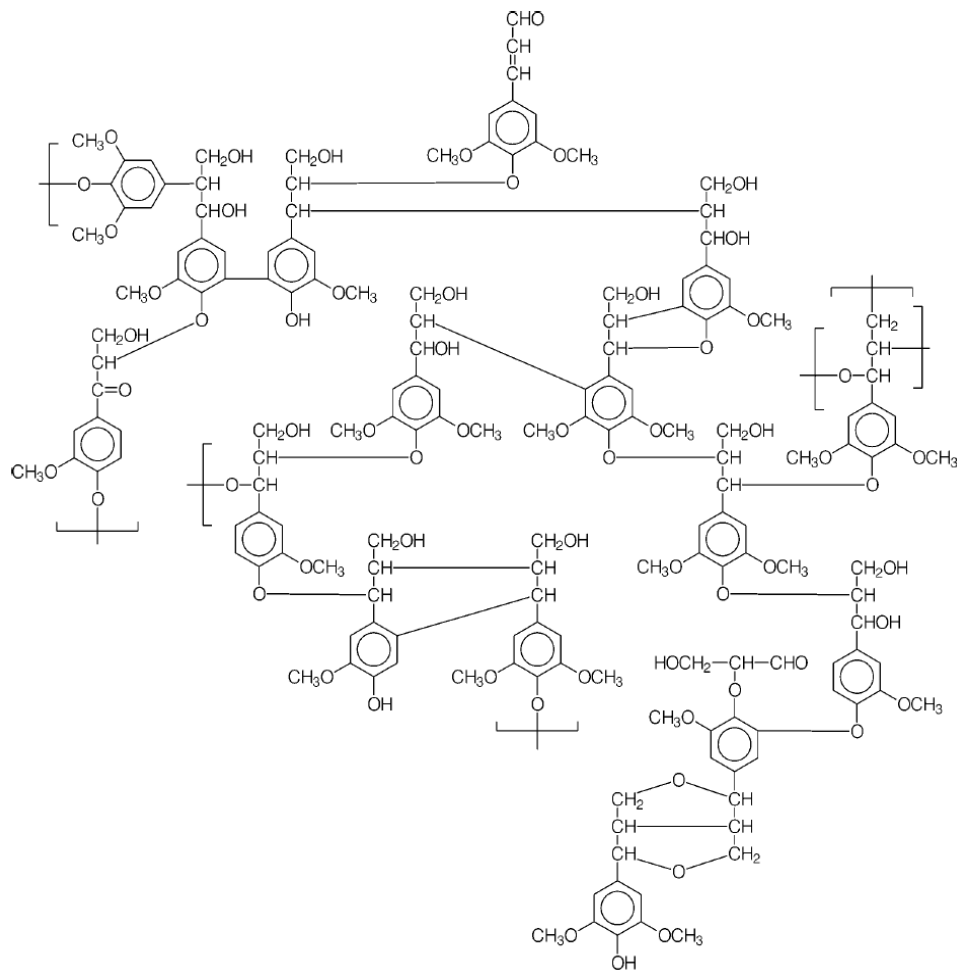


Figura 2. Estrutura proposta para lignina de madeira moída do *Eucalyptus grandis*.

1.2. Etapas de tratamento dos efluentes em geral

Os diferentes poluentes gerados pelas diversas atividades industriais requerem tratamento específico (Rossini *et al.*, 1999). De acordo com Nunes, 1996, os diferentes tipos de tratamento podem ser classificados em:

Tratamento preliminar: Os sólidos muito grosseiros, flutuantes e a matéria mineral sedimentável são removidos por grades, desarenadores (caixas de areia), caixas de retenção de gordura ou peneiras.

Tratamento primário: Neste tipo de tratamento ocorre a remoção da matéria orgânica em suspensão e a parcial remoção da DBO. Os processos são: decantação primária ou simples, precipitação química (coagulação e floculação), flotação e neutralização.

Tratamento secundário: Este processo de tratamento torna possível a remoção da matéria orgânica dissolvida e em suspensão. A DBO é removida, podendo atingir o seu valor máximo. A eficiência da remoção depende do sistema adotado. São classificados como tratamento secundário os seguintes processos: lodos ativados, lagoas de estabilização, sistemas aeróbicos e anaeróbicos com alta eficiência, lagoas aeradas, filtros biológicos e precipitação química.

Tratamento terciário ou avançado: São processos empregados para atingir maiores purezas dos efluentes, ou para remover substâncias que os tratamentos convencionais não conseguem eliminar. São processos mais refinados e, em geral, complexos, citando-se: adsorção em carvão ativo, osmose inversa, eletrodialise, troca iônica, filtros de areia, oxidação química e remoção de organismos patogênicos.

1.3. Legislação sobre efluentes

Segundo Chapman, 2006, o termo contaminação é usado para indicar a presença de substâncias que em concentrações altas podem causar danos. Já o termo poluição é definido como a contaminação que devido a sua concentração elevada resulta ou pode resultar em efeitos biológicos adversos para as comunidades locais.

A preocupação com a poluição do meio ambiente, gerada pelos despejos industriais e domésticos, levaram diversos países a criar e aperfeiçoar órgãos governamentais e legislações voltadas à proteção das águas e do meio ambiente. No Brasil, existe uma estrutura que define a Política Nacional do Meio Ambiente. Nesta estrutura está o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, órgão legislador que regulamenta os tipos de águas e efluentes. A

resolução do CONAMA 357 (Brasil, 2005) dispõe sobre a classificação das águas. Segundo esta resolução (CONAMA 357), que revoga a resolução do CONAMA 20 (Brasil, 1986), os efluentes só poderão ser descartados nos corpos de água após um tratamento satisfatório, que se enquadre dentro das condições padrões exigidas. Estas são descritas no capítulo IV da referida resolução, sendo citadas algumas de interesse para esse trabalho:

Resolução CONAMA 357, capítulo IV:

Art. 26. A carga poluidora máxima para o descarte de substâncias presentes ou que podem vir a serem formadas nos processos produtivos deverá ser determinada pelos órgãos ambientais. Deverá ser cobrado do empreendimento que apresentar impacto significativo, a realização do estudo da capacidade de efluente que o corpo de água receptor possa suportar.

Art. 27. Não é permitido o lançamento dos Poluentes Orgânicos Persistentes, e nos processos sujeitos a formação de dioxinas e furanos, deverá ser empregada uma metodologia que proporcione a sua eliminação.

Art. 29. O lançamento de efluentes no solo não deverá originar a poluição ou contaminação dos recursos hídricos.

Art. 30. Não deverá ser realizada a diluição do efluente com água de melhor qualidade antes do descarte.

Art. 34. O órgão ambiental competente deverá estabelecer critérios de toxicidade, e o efluente não poderá produzir ou ter potencial para originar efeitos tóxicos nos organismos aquáticos no corpo receptor. Além disso, o efluente a ser lançado deverá possuir o pH entre 5 e 9, conter no máximo 20 mg L⁻¹ de óleos minerais e até 50 mg L⁻¹ de óleos vegetais e gorduras animais, temperatura inferior a 40 °C, sendo que o aumento da temperatura do corpo de água receptor na zona de mistura não deverá ser de mais que 3 °C. O efluente também deverá estar com seus parâmetros inorgânicos e orgânicos dentro das normas tabeladas neste mesmo artigo.

1.4. Processo de coagulação e floculação

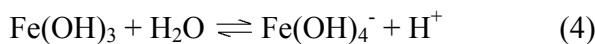
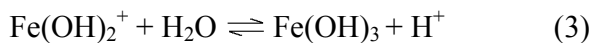
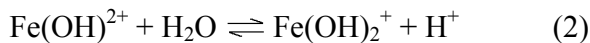
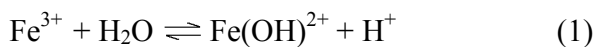
A coagulação é empregada para remover materiais em suspensão ou na forma coloidal de águas turvas. Colóides possuem cargas elétricas cujas forças de repulsão impedem a aglomeração. A estabilidade de um colóide é devida principalmente a esses efeitos eletrostáticos, e a neutralização destas cargas leva a diminuição do potencial de superfície (potencial zeta) o que induz a floculação e demais processos subseqüentes, tais como a precipitação (Eckenfelder, 1966).

O potencial zeta pode ser definido como um parâmetro que determina a carga eletrostática superficial das partículas coloidais contidas na água, podendo indicar com eficiência a magnitude das interações repulsivas entre as partículas (Pavanelli, 2001). A redução do potencial pode ser realizada pela adição de coagulantes químicos como os sais de alumínio e ferro em um determinado valor de pH; essa redução a valores próximos de zero é denominada de ponto isoelétrico, situação onde ocorre o equilíbrio iônico da água que contem partículas coloidais, devido à neutralização das cargas (Leme, 1982; Nunes, 1996).

O processo consiste de uma rápida dispersão do agente coagulante sobre a água a ser tratada seguida por intensa agitação, que é comumente definida como uma rápida mistura (Rossini *et al.*, 1999). A eficiência do processo de coagulação e floculação e o custo da operação são influenciados pelo tipo de coagulante usado, sua concentração, pelo pH e força iônica do efluente, bem como pelo teor e natureza dos compostos orgânicos presentes (Delgado *et al.*, 2003; Duan e Gregory, 2003). Portanto, é necessário estabelecer experimentalmente as melhores condições operacionais para cada tipo de efluente (Delgado *et al.*, 2003).

1.4.1. A utilização de sais de alumínio e ferro na coagulação e floculação

Na natureza a maioria dos colóides e partículas suspensas possui cargas superficiais negativas. Em soluções aquosas a hidrólise de metais trivalentes como o Fe^{3+} , geralmente formam espécies monoméricas e poliméricas, dependendo da concentração e do pH (Stephenson e Duff, 1996). Em seguida mostram-se esquematicamente algumas reações de hidrólise, conforme Duan e Gregory, 2003:



Na Figura 3 mostra-se a ocorrência das espécies hidrolisadas de ferro trivalente mais comuns em função do pH. Os cátions de metais com carga elevada e volume pequeno, como o Fe^{3+} agem como ácidos de Bronsted-Lowry, produzindo soluções ácidas (mesmo esses cátions não possuindo íons hidrogênio). Os íons H^+ são provenientes das moléculas de água que hidratam esses metais. Justifica-se esta afirmação da seguinte forma: em água, os cátions

metálicos Fe^{3+} reagem para formar primeiramente íons hidratados através do compartilhamento dos elétrons das moléculas de água com o metal. Isto faz com que as águas de hidratação percam parcialmente seus elétrons, causando enfraquecimento das ligações O-H, permitindo que os íons hidrogênio sejam eliminados dessas moléculas de água, ou seja, levando a formação de hidróxidos metálicos (Atkins e Jones, 2006).

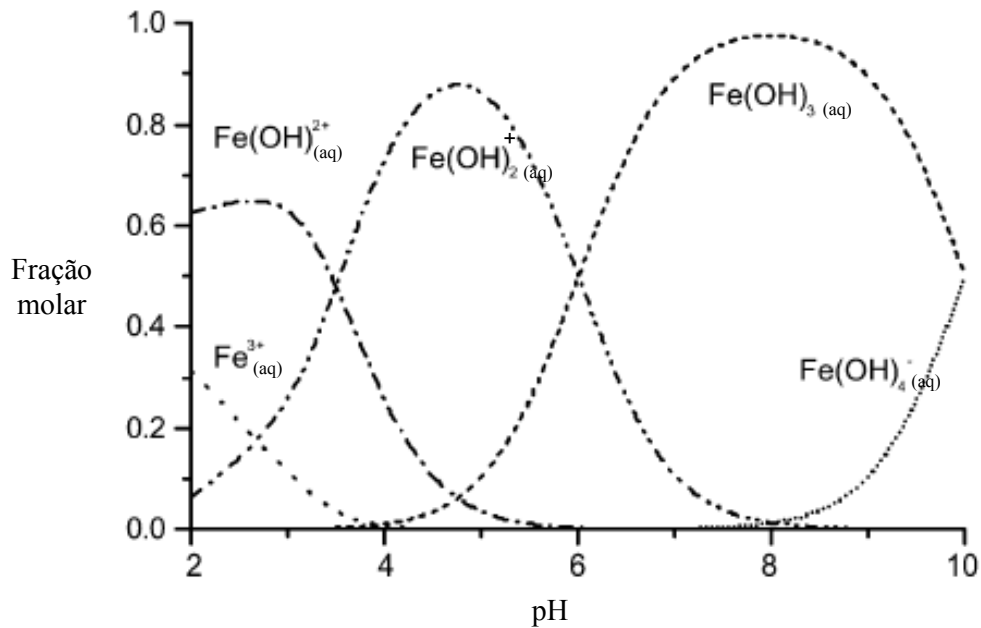


Figura 3. Fração molar das espécies hidrolisadas de Fe^{3+} em função do pH.

De acordo com o gráfico apresentado na Figura 3, em condições muito ácidas certas quantidades de íons Fe^{3+} livres permanecem na solução. Quando o pH é aumentado ou com o aumento da concentração do coagulante, a hidrólise ocorre para formar hidróxidos de ferro, como o Fe(OH)^{2+} , o Fe(OH)_2^+ e o Fe(OH)_3 . Para valores de pH mais alcalinos (acima de 9) ocorre a formação de hidróxidos de ferro aniônicos, ou seja Fe(OH)_4^- .

Em condições otimizadas de pH (neutro a ligeiramente ácida) e de agente coagulante, as moléculas de hidróxidos de ferro possuem área superficial grande, estrutura amorfa, com carga positiva ou neutra. Por serem hidrofóbicos, eles são adsorvidos na superfície de partículas orgânicas aniônicas (colóides) e tornando-as instáveis pela neutralização das cargas, levando a precipitação da matéria orgânica, especialmente de moléculas polares contendo grupos funcionais, tais como grupos carboxílicos e hidroxílicos (Stephenson e Duff, 1996).

Comparado com o sulfato de alumínio, o cloreto férrico é eficiente numa faixa mais ampla de pH (entre 5 e 11, Nunes, 1996), formando flocos mais fortes e mais pesados

(Stephenson e Duff, 1996). Sais de alumínio também possuem boa eficiência, mas seu uso é questionado devido ao impacto ambiental gerado pelo seu resíduo e a sua relação à doença de Alzheimer (Divakaran e Pillai, 2002; Stephenson e Duff, 1996).

1.4.2. A utilização de polieletrólitos na coagulação e floculação

Freqüentemente as dificuldades com a coagulação ocorrem devido aos precipitados de baixa decantabilidade, ou flocos frágeis que são facilmente fragmentados (redissolvidos) nos decantadores. Os auxiliares de coagulação beneficiam a floculação, aumentando a decantabilidade e o enrijecimento dos flocos, sendo os materiais mais usados os polieletrólitos, a sílica ativada e os agentes absorventes (Meira, 2003).

Polieletrólitos são compostos poliméricos que podem ser: naturais, como o *Polysep 3000* (preparado com substâncias extraídas de vegetais acidificados, Aboulhassan *et al*, 2006), os polieletrólitos extraídos do *cactus Cereus peruvianus* (Barros e Nozaki, 2002) e da quitina (quitosana, Strand *et al*, 2003), ou artificiais, os quais são definidos como substâncias químicas orgânicas de cadeia longa e alta massa molecular, disponível numa variedade de nomes comerciais (Meira, 2003), como o polieletrólito aniônico *Superfloc A-1820* (poliacrilamido, Barany e Szepesszentgyfrgyi, 2004).

Os auxiliares de coagulação são principalmente classificados, de acordo com a carga elétrica na cadeia do polímero, em catiônicos, aniônicos e não iônicos. Os polieletrólitos catiônicos neutralizam as cargas negativas das partículas anulando o potencial zeta, podendo atuar como coagulantes primários. Os não iônicos não interferem no potencial zeta, ou seja, não neutralizam as cargas, entretanto eles são adsorvidos na superfície dos colóides, formando pontes entre as partículas; esses são atraídos pelas partículas orgânicas através das forças de van der Waals (Nunes, 1996).

Vários estudos de coagulação e floculação foram realizados utilizando-se polieletrólitos (Cheng, 2002; Joo *et al*, 2005; Golob *et al*, 2005; Aboulhassan *et al*, 2006; Hankins *et al*, 2006), e segundo Wong *et al*, 2006 o uso destes, especialmente os que possuem alta massa molar, resultou no melhoramento de processos de tratamento industrial devido a habilidade de produzir flocos mais densos, compactos, robustos, com boa sedimentação e podendo ainda reduzir o volume do sedimento.

1.4.3. O uso da quitosana como polieletrólito auxiliar na coagulação/floculação

A quitina é um biopolímero amplamente distribuído na natureza, encontrado em crustáceos, artrópodes, leveduras e fungos (Divakaran e Pillai, 2001). A quitosana é obtida através da desacetilação da quitina (Bratskaya *et al.*, 2004). Não é solúvel em água e em meio alcalino, mas possui solubilidade em HCl diluído (Divakaran e Pillai, 2002). A estrutura química da quitosana é semelhante à da celulose (Li *et al.*, 2004; Divakaran e Pillai, 2004). A celulose é um polímero de D-glicose, enquanto a quitosana é um polímero de D-glicosamina com o grupo NH_2 no lugar do grupo OH do carbono-2 da D-glicose (Divakaran e Pillai, 2001). A estrutura da quitina e da quitosana são apresentadas na Figura 4 (Bratskaya *et al.*, 2004).

Assim, em meio ácido a quitosana é um polieletrólito catiônico natural (Pinotti, *et al.*, 1997; Divakaran e Pillai, 2001) não tóxico e biodegradável (Bratskaya *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2004; Divakaran e Pillai, 2004). Vários autores citam o uso da quitosana no tratamento de efluentes aniônicos, como agente coagulante ou em conjunto com sais coagulantes, como os sais de ferro ou alumínio (Pinotti, *et al.*, 1997; Bratskaya *et al.*, 2004; Divakaran e Pillai, 2002; Roussy *et al.*, 2005; Strand *et al.*, 2002).

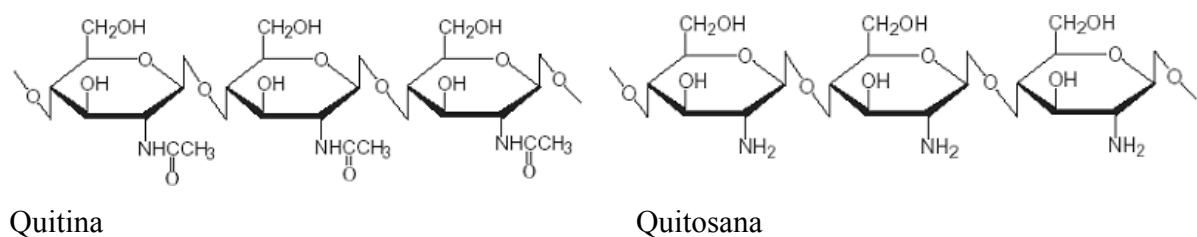


Figura 4. Estrutura química da quitina e da quitosana.

Dessa forma a quitosana é um polieletrólito linear em pH ácido, e possui uma alta densidade de carga devido às unidades de glucosamina. Essa densidade de carga positiva permite interagir fortemente com muitas superfícies negativas, neutralizando-as (Pinotti e Zaritzky, 2001) e provocando a remoção das impurezas.

1.5. Oxidação química ou processos oxidativos avançados

Muitos compostos orgânicos são resistentes aos tratamentos físico-químicos e biológicos convencionais, sendo necessário o emprego de outros métodos alternativos para degradá-los (Esplugas *et al.*, 2002).

Os processos oxidativos avançados (POAs) promovem a mineralização ou a transformação destes poluentes em compostos de cadeias menores e não tóxicos (Andreozzi *et al.*, 1999), através da produção de radicais livres altamente reativos que oxidam muitos poluentes orgânicos (Cuzzola *et al.*, 2002).

Algumas técnicas usadas para a realização da oxidação química incluem o uso de radiação UV (fotólise); H₂O₂; H₂O₂ + UV; Fenton: H₂O₂ + Fe²⁺/Fe³⁺; foto-Fenton: H₂O₂ + Fe²⁺/Fe³⁺ + UV; fotocatalise heterogênea utilizando óxidos de alguns metais como titânio e zinco; ozonização: O₃; foto-ozonização: O₃ + UV; entre outros (Pera-Titus *et al.*, 2004).

1.5.1. Fotooxidação

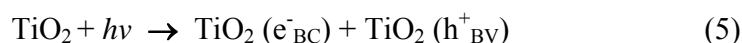
Radicais livres podem ser produzidos através da fotocatalise homogênea, pela oxidação de compostos como H₂O₂ e O₃ em presença de radiação UV. Outro meio de obtenção destes radicais é pelo mecanismo de fotocatalise heterogênea, o qual se dá sobre a superfície de um semicondutor como o dióxido de titânio. Em relação a fotocatalise homogênea, este método produz maior quantidade de radicais, e conseqüentemente, ocorre um aumento na velocidade de degradação dos compostos (Gogate e Pandit, 2004).

Outra vantagem do uso da oxidação fotocatalítica é a possibilidade do uso da luz solar como fonte de radiação, o que causa uma diminuição do custo do processo (Gogate e Pandit, 2004).

1.5.2. Fotocatalise heterogênea

A fotocatalise assistida por semicondutores como TiO₂, ZnO, ZrO₂, CeO₂, CdS, ZnS, etc (Gogate e Pandit, 2004), possibilita a mineralização de muitos compostos refratários, além de ser uma técnica de baixo custo (Chen, 2006; Gogate e Pandit, 2004). A reação fotocatalítica ocorre quando o semicondutor é ativado, absorvendo radiação cuja energia é superior à energia do *band gap*.

Na absorção de radiação com energia superior a do *band gap*, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução (e⁻_{BC}), deixando na banda de valência uma lacuna com potenciais positivos (h⁺_{BV}), conforme a equação (5)-escrita para o TiO₂ e ilustração na Figura 5 (Pera-Titus *et al.*, 2004):



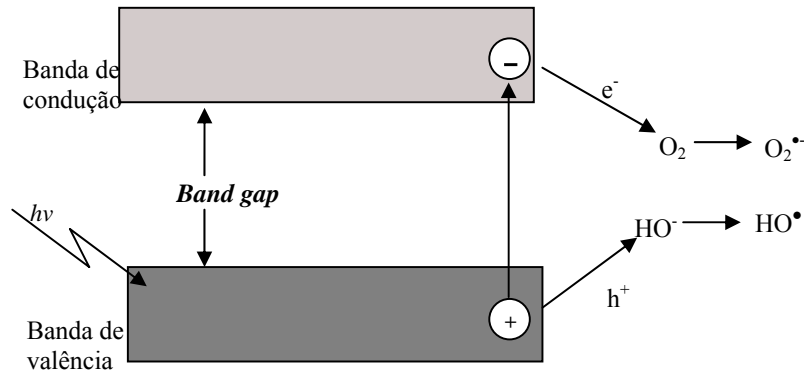
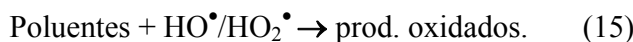


Figura 5. Bandas de valência e de condução, geração do par elétron-lacuna nos semicondutores por ação de luz.

Os contaminantes adsorvidos na superfície do semicondutor podem reagir diretamente com as lacunas da banda de valência, levando-os a oxidação. Por outro lado, as mesmas lacunas h^+_{BV} podem reagir com moléculas de água ou íons hidróxidos adsorvidos na superfície para formarem radicais hidroxilos. Já o elétron da banda de condução (e^-_{BC}) pode reduzir o oxigênio adsorvido gerando, em reações subseqüentes peróxido de hidrogênio, radicais hidroxilos (HO^\bullet) e radicais como o hidroperoxilo (HO_2^\bullet), entre outros. Assim pode ocorrer uma oxidação indireta entre essas espécies e os compostos orgânicos (Pekakis *et al.*, 2006; Pera-Titus *et al.*, 2004). Estas reações estão representadas pelas equações abaixo (6-15):



Como o peróxido de hidrogênio constitui uma boa fonte de radicais hidroxilos, a adição deste no sistema geralmente contribui para aumentar a eficiência do processo de degradação (Wang e Hong, 1999; Hachem *et al.*, 2001; Machado *et al.*, 2003; Chu e Wong, 2004), uma vez que o radical hidroxilo é considerado a principal espécie oxidante nesses tratamentos.

1.5.3. Utilização do TiO_2 como semicondutor catalítico

Dióxido de titânio é um catalisador amplamente usado na fotocatalise, em suspensão (Wang e Hong, 1999; Haque e Muneer, 2006; Singh *et al.*, 2006) ou imobilizado (Mahmoodi *et al.*, 2006), para remover uma série de poluentes em solução aquosa (Chu e Wong, 2004). É considerado de baixo custo, não tóxico, fotoquimicamente estável (Chu e Wong, 2004), podendo atuar em toda faixa de pH (Garcia, 2006), além de permitir a sua recuperação após o tratamento dos poluentes e ser utilizado em escala industrial (Gogate e Pandit, 2004). Dióxido de titânio na forma anatase é mais usado devido a sua alta estabilidade, eficiência e baixo custo (Andreozzi *et al.*, 1999). No dióxido de titânio, a energia do *band gap* é 3,2 eV, ou seja, a absorção de fótons deve ocorrer em comprimentos de onda menor ou igual a 390 nm (Machado *et al.*, 2003), segundo a correspondência entre a escala em unidades eV e comprimentos de onda como é mostrada na Figura 6.

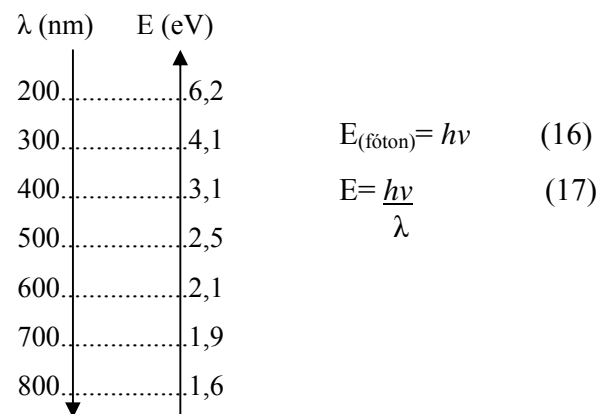


Figura 6. Relação entre energia, em unidades eV, e comprimentos de onda (λ).

1.6. Testes de ecotoxicidade com micro-crustáceos: *Artemia salina*

A ecotoxicologia é a área da toxicologia que relaciona os efeitos tóxicos das substâncias químicas e dos agentes físicos sobre os organismos vivos, especialmente nas

populações e nas comunidades de um ecossistema definido, incluindo os caminhos da transferência desses agentes e sua interação com o ambiente (Azevedo e Chasin, 2003).

Nos estudos de ecotoxicologia é comum a utilização de bioindicadores. Este termo é utilizado para indicar os membros da fauna e da flora de um habitat que possui seu grau de tolerância reduzido e específico quando exposto a um fator ambiental, apresentando uma resposta clara diante de pequenas variações na qualidade do ambiente (Dias *et al*, 2002).

A *Artemia salina* é um micro-crustáceo amplamente utilizado em bioensaios (Lindsay *et al*, 2006; Castritsi-Catharios *et al*, 2007) como um bioindicador para avaliar a ecotoxicidade de substâncias químicas relacionadas à poluição ambiental e aos efeitos de rejeitos gerados pelas indústrias (Rodrigues *et al*, 2004), bem como para a realização de estudos de toxicologia geral de substâncias químicas e compostos naturais (Favilla *et al*, 2006) nas diversas áreas científicas, como Ecologia, Fisiologia, Ecotoxicologia (já mencionado), Cultura aquática e Genética (Nunes *et al*, 2006).

A *Artemia salina* possui uma grande importância ecológica por ser a base da cadeia alimentar de muitos ecossistemas, já que pertence ao zooplâncton (Dias *et al*, 2002). O micro-crustáceo é caracterizado por sua tolerância a variações de salinidade (5 a 250 g L⁻¹) e temperatura (6 a 35 °C), possuindo ciclo de vida pequeno, boa adaptabilidade a condições ambientais adversas, fecundidade alta (podendo reproduzir-se por partenogênese ou sexualmente), alimentação facilitada por incluir variados tipos de nutrientes, além de apresentar uma estrutura corpórea pequena (Nunes *et al*, 2006). Adicionalmente, sua cultura em laboratório e manutenção são relativamente simples, com resistência à manipulação, baixos custos, além da existência de uma considerável quantidade de informação sobre a espécie.

Segundo Dias *et al*, 2002, a *Artemia salina* é uma espécie filtradora e muito sensível a baixos índices de toxicidade, sendo afetada primeiramente no meio aquático em termos de toxicidade aguda (elevada mortalidade dos organismos num curto período de tempo, ou seja, em poucas horas) ou crônica (os efeitos tóxicos manifestam-se num longo período de tempo, chegando a semanas e meses).

Devido a estas características citadas, este gênero se transformou em um organismo interessante para os estudos em ecotoxicologia de águas, se adaptando bem a rotina de laboratório, garantindo boa confiabilidade, viabilidade e praticidade. A utilização de *Artemias salinas* nessas pesquisas reduz: o número de organismos por ensaio, a quantidade de ensaios, o

volume de rejeitos produzidos e o espaço físico para a realização dos experimentos (Nunes *et al*, 2006).

2. Objetivos

- Melhorar a qualidade do efluente aquoso proveniente do processo de branqueamento da indústria de papel e celulose através da combinação de dois tratamentos seqüenciais:

ETAPA 1 - Coagulação acoplada a floculação, utilizando sais de ferro como coagulantes e a quitosana como polieletrólito auxiliar no processo.

ETAPA 2 - Fotocatálise heterogênea, através do sistema UV/TiO₂/H₂O₂ em reator artificial, do sobrenadante da etapa 1 (efluente após o tratamento por coagulação/floculação).

3. Procedimento experimental

No desenvolvimento experimental foram utilizados reagentes, vidrarias, equipamentos, entre outros materiais. A seguir serão detalhados os mesmos. Na sequência serão detalhados os métodos utilizados.

3.1. Reagentes e solventes

O dióxido de titânio (TiO₂ P-25, 80 % anatase, 20 % rutilo, com superfície específica de 50 m² g⁻¹) foi cedido por Degussa do Brasil. O peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30 % v/v, P.A.) foi obtido da Synth. Os demais reagentes utilizados foram: cloreto férrico hexa-hidratado (FeCl₃.6H₂O, Synth); sulfato férrico (Fe₂(SO₄)₃.7H₂O, Nuclear); dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇, Merck); ácido sulfúrico (H₂SO₄, 98%, Nuclear); sulfato de mercúrio (HgSO₄, Nuclear); sulfato de prata (Ag₂SO₄, Cennabras); cloreto de bário (BaCl₂, Synth); sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄, Nuclear); ácido clorídrico (HCl, 36,5%,); sulfato de cobre (CuSO₄, Ecibra); ácido bórico (H₃BO₃, Nuclear); hidróxido de sódio (NaOH, Synth); ácido fosfórico (H₃PO₄, 85%, Nuclear); sulfanilamida (C₆H₈N₂O₂S, Vetec); ácido etilenodiaminotetracético - EDTA (C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂.2H₂O, Reagen); N-(naftil)-etilenodiamida dihidróxido clorídrico (C₁₂H₁₄N₂.2HCl, Synth); água ultrapura (Millipore, Milli-Q Plus), metavanadato de amônio (NH₄VO₃, Carlo Erba); molibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O, Ecibra); ácido ascórbico (C₆O₅H₈, Carlo Erba); tartarato de antimônio (C₄H₄KO₇Sb, Sigma); biftalato de potássio (HOCOC₆H₄COOK, Reagen); Fenolftaleína (Synth); nitrito de sódio (NaNO₂, Vetec), fosfato de potássio monobásico (KH₂PO₄, Carlo Erba); fosfato de potássio dibásico (K₂HPO₄, Merck); fosfato de sódio dibásico (Na₂HPO₄.7H₂O, Merck); (NH₄Cl, Ecibra); sulfato de magnésio (MgSO₄.7H₂O, Reagen); cloreto de cálcio (CaCl₂, Biotec); hidróxido de amônio (NH₄OH, Dinâmica); nitrato de potássio(KNO₃, Ecibra); álcool etílico (C₂H₆O, Synth); tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃, Synth); azul de metileno (Ecibra); vermelho de metila (Carlo Erba); carbonato de sódio (Na₂CO₃, Merck); indicador metilorange (Ecibra); quitosana (C₆H₁₁NO₄)_n, Acros Organics).

3.2. Equipamentos

Espectrofotômetros UV-Vis (Shimadzu – mini 1240 e Varian - Cary50, cubetas de quartzo de 4 mL com 10 mm de caminho óptico), pHmetro (Tecnal - 3MP), turbidímetro (Micronal - modelo B250), condutivímetro (Nova Técnica - modelo NT-CVM), balança analítica (Logen Scientific, sensibilidade $\pm 0,0001$ g), chapa de aquecimento (Fisatom), autoclave vertical (FABBE-PRIMAR, Modelo 103), coluna de cádmio redutora de NO_3^- para NO_2^- (pirex), estufa para esterilização e secagem (Nevoni, temperatura de 0° a 250°C), incubadora de DBO termostaticamente controlada à temperatura de 20 °C \pm 1 °C (Quimis), vidros especiais para DBO (capacidade de 300 mL) e com rolha esmerilhada.

3.3. Coleta e caracterização do efluente aquoso a ser tratado

As amostras de efluentes foram coletadas na indústria de papel e celulose Klabin, unidade de Telêmaco Borba – PR em dezembro de 2005 e março de 2006, no ponto de saída da etapa de branqueamento da polpa celulósica (efluente *in-natura*). Foram realizadas caracterizações deste efluente em aproximadamente 24 h após a coleta. Foram obtidos espectros de absorção eletrônicos, medidas de pH, turbidez e condutividade. Na seqüência estão descritos os procedimentos adotados nas análises quantitativas de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nitrogênio amoniacal, nitrogênio orgânico, nitrito, nitrato, fosfato, sulfato e cloreto.

3.3.1. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Para a DQO empregou-se o método colorimétrico (seção 5220 – COD - D, Standard Methods, APHA, 1998).

Preparo das soluções:

- a) Solução padrão de 1000 mg L⁻¹: Dissolveram-se em água destilada 0,4250 g de biftalato de potássio e completou-se o volume a 1000 mL em balão volumétrico.
- b) Solução digestora: Dissolveram-se 10,216 g de dicromato de potássio, previamente seco a 105 °C por 2 h e 33,3 g de sulfato de mercúrio em 500 mL de água destilada, juntou-se 167 mL de ácido sulfúrico concentrado e completou-se o volume a 1000 mL com água destilada em balão volumétrico.
- c) 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 24 h.

Preparo da curva analítica: Foram feitas diluições da solução padrão para obtenção de concentrações de 50 a 950 mg L⁻¹, com variação de 50 mg L⁻¹ entre cada concentração, utilizando-se bureta de 10,00 ± 0,05 mL e balões de 10 mL, completando-se o volume com água deionizada. Em triplicata, transferiram-se 2,50 mL das soluções do padrão diluídas e da solução do padrão sem diluição para 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. Tamparam-se os tubos levando-as à digestão na autoclave por 2 h. Esfriou-se e mediu-se a absorvância em 600 nm.

Preparo da amostra: Foram tomados 2,50 mL da amostra, em triplicata, transferindo-a a tubo de ensaio. A seguir utilizou-se a mesma metodologia empregada na preparação da curva analítica.

Preparo do branco: Procedeu-se utilizando a mesma técnica para a preparação da amostra, substituindo esta por 2,50 mL de água destilada.

3.3.2. Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Para a DBO empregou-se o método descrito em Silva, 1977.

Preparo das soluções:

- a) Solução tampão de fosfato: Dissolveram-se 8,50 g de KH₂PO₄, 21,75 g de K₂HPO₄, 33,40 g de Na₂HPO₄.7H₂O e 1,70 g de NH₄Cl em 500 mL de água destilada. Após a dissolução, completou-se a 1000 mL.
- b) Solução de sulfato de magnésio: Dissolveram-se 22,50 g de MgSO₄.7H₂O em água destilada e diluiu-se para 1000 mL
- c) Solução de cloreto de cálcio: Dissolveram-se 27,50 mL de CaCl₂ anidro em água destilada e completou-se o volume a 1000 mL.
- d) Solução de cloreto férrico: dissolveram-se 0,25 g do sal em água deionizada, diluindo para 1000 mL.
- e) Água de diluição para DBO: saturaram-se com ar comprimido 5 L de água deionizada e adicionaram-se 5,00 mL de cada uma das soluções descritas acima. Mantiveram-se esta água de diluição a 20 °C na incubadora; esta foi usada depois de decorridos 30 min de sua aeração.

Metodologia: Encheram-se e tamparam-se dois frascos de DBO com água de diluição, evitando-se bolhas de ar no interior dos mesmos (frascos 1 e 2). Pipetaram-se 10 mL de

amostra e diluiu-se para 1000 mL com a água de diluição. Encheram-se os frascos 3 e 4 com esta amostra diluída e tamparam-se, evitando-se bolhas de ar no interior dos mesmos. Determinou-se imediatamente o oxigênio dissolvido (OD) nos frascos 2 e 4, registrando-se os resultados. Tomou-se o frasco 1 (água de diluição) e o frasco 3 (amostra diluída) e levou-se para a incubadora de DBO a 20 °C, deixando-os por 5 dias. Estes frascos foram selados pela adição diária de água destilada às rolhas apropriadas para este fim. Após 5 dias determinou-se o oxigênio dissolvido (OD) nos frascos 1 e 3, amostras incubadas.

Cálculo da DBO:

$$\text{Concentração em mg L}^{-1} \text{ de DBO} = \frac{(A - B) \times 100}{\% \text{ de diluição}} \quad (18)$$

Onde: A = mg L⁻¹ de OD da amostra instantânea (frasco 4)

B = mg L⁻¹ de OD da amostra de 5 dias (frasco 3)

3.3.3. Nitrogênio amoniacal

As análises de nitrogênio amoniacal (NH₃) foram realizadas conforme a metodologia descrita em Silva, 1977.

Preparo das soluções:

- a) Tampão fosfato: Dissolveram-se 14,30 g de KH₂PO₄ anidro e 68,80 g de K₂HPO₄ anidro em 1000 mL de água deionizada.
- b) Carbonato de Sódio 1,000 x 10⁻² mol L⁻¹: Dissolveu-se 1,060 g de Na₂CO₃ em 1000 mL de água destilada.
- c) Ácido sulfúrico 1,00 x 10⁻² mol L⁻¹: Adicionaram-se 3,00 mL de H₂SO₄ em 900 mL de água destilada. Esperou-se a solução esfriar e completou-se o volume com água destilada para 1000 mL em balão volumétrico. Tomaram-se 200,0 mL desta solução e diluiu-se para 1000 mL. Titulou-se esta solução com Na₂CO₃ 0,01 mol L⁻¹ e indicador metilorange.
- d) Vermelho de metila 0,2 %: Dissolveram-se 200 mg de vermelho de metila em álcool etílico a 95 % e completou-se o volume para 100 mL.
- e) Azul de metileno 0,2 %: Dissolveram-se 200 mg de azul de metileno em álcool etílico a 95 % e completou-se o volume para 100 mL.
- f) Indicador misto: Para cada 2 volumes da solução vermelho de metila, colocou-se 1 volume da solução azul de metileno.

- g) 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.

Metodologia aplicada na amostra: Em um balão de kjeldal, adicionaram-se 200 mL da amostra neutralizada a pH 7,0 e adicionaram-se 25,0 mL do tampão fosfato. Destilaram-se cerca de 100 mL da amostra, recolhendo-se o destilado em um erlenmeyer contendo 50,0 mL da solução indicadora de ácido bórico. O terminal do condensador deve estar mergulhado na solução indicadora. Titulou-se com H_2SO_4 $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Preparo do branco: Utilizou-se o mesmo procedimento adotado para a amostra, substituindo-se esta por água destilada.

Cálculo:

$$\text{Concentração em mg L}^{-1} \text{ de N amoniacal} = \frac{(A - B) \times 0,28 \times 1000}{C} \quad (19)$$

Onde: A = volume de H_2SO_4 gasto na titulação

B = volume de H_2SO_4 gasto no branco

C = volume de amostra utilizado.

3.3.4. Nitrogênio orgânico

Realizou-se a determinação de nitrogênio orgânico ($\text{N}_{\text{org.}}$) na amostra seguindo a metodologia descrita em Silva, 1977.

Preparo das soluções:

- Solução tiosulfato - hidróxido de sódio: Dissolveram-se 500 g de NaOH e 25,0 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em água destilada e completou-se o volume para 1000 mL.
- Indicador fenolftaleína: dissolveram-se 5,00 g de fenolftaleína 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 da mesma maneira descrita para a determinação do nitrogênio amoniacal.

Metodologia aplicada na amostra: Adicionaram-se 10 mL de ácido sulfúrico concentrado e ao redor de 1 g de mistura catalítica a 10 mL da amostra. Digeriu-se esta solução em refluxo aberto até a solução tornar-se 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. Destilaram-se cerca de 50 mL da amostra, recolhendo-se o destilado em um erlenmeyer contendo 50,0 mL da solução indicadora de ácido

bórico. O terminal do condensador deve estar mergulhado na solução indicadora. Titulou-se com H_2SO_4 $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Preparo do branco: Utilizou-se o mesmo procedimento adotado para a amostra, substituindo-se esta por água destilada.

Cálculo:

$$\text{Concentração em } \text{mg L}^{-1} \text{ de N - orgânico} = \frac{(A - B) \times 280}{C} \quad (20)$$

Onde: A = volume de H_2SO_4 gasto na titulação

B = volume de H_2SO_4 gasto no branco

C = volume de amostra utilizado

3.3.5. Nitrito

Os procedimentos das análises de nitrito (NO_2^-) (método colorimétrico), foram realizados de acordo com o Standard Methods (APHA, 1998), seção 4500 – NO_2^- - A.

Preparo das soluções:

- a) Solução padrão de 1000 mg L^{-1} : Dissolveram-se $0,4926 \text{ g}$ de nitrito de sódio e completou-se o volume a 1000 mL com H_2O em balão volumétrico.
- b) Reagente complexante: Dissolveram-se $10,00 \text{ g}$ de sulfanilamida em 800 mL de água deionizada. Adicionaram-se $100,0 \text{ mL}$ de ácido fosfórico a 85% e, em seguida, dissolveu-se $1,000 \text{ g}$ de N-1-nafiletilenodiamino. Completou-se o volume para 1000 mL .

Construção da curva analítica: Diluíram-se 10 mL da solução padrão para 1000 mL em balão volumétrico. Foram tomadas da solução acima, triplicatas de $1,00$ a $6,00 \text{ mL}$ em bureta de $10,00 \pm 0,05 \text{ mL}$ e introduziram-se em balões volumétricos de 100 mL . Completou-se o volume com água destilada. Adicionaram-se em cada um dos 18 balões, $2,00 \text{ mL}$ da solução reativa, agitou-se e após 10 min , mediu-se a absorvância em 543 nm . A curva analítica obtida apresentou a seguinte equação da reta.

Metodologia aplicada na amostra: A amostra foi diluída cinco vezes para diminuir a interferência da cor do efluente na análise. Pipetaram-se $10,0 \text{ mL}$ da amostra diluída e adicionou-se $0,20 \text{ mL}$ do reativo. As amostras foram analisadas em triplicata.

Preparo do branco: Utilizou-se como branco a amostra diluída cinco vezes para eliminar a interferência da cor na análise.

3.3.6. Nitrato

Realizou-se a determinação de nitrato (NO_3^-) (método colorimétrico) de acordo com o Standard Methods (APHA, 1998), seção 4500 – NO_3^- - E.

Preparo das soluções:

- a) Solução padrão de 1000 mg L^{-1} : Dissolveram-se 0,7218 g de nitrato de potássio em água destilada e completou-se o volume a 1000 mL em balão volumétrico.
- b) Solução NH_4Cl – EDTA: Dissolveram-se 13,0 g de NH_4Cl e 1,70 g de EDTA em 900 mL de água deionizada. Ajustou-se o pH para 8,5 com NH_4OH e completou-se o volume para 1000 mL.
- c) Reagente complexante: Utilizou-se o mesmo reagente complexante descrito para a determinação de nitrito.

Metodologia usada para determinação de nitrato: Utilizou-se a mesma metodologia usada para a determinação de nitrito, porém a solução padrão de nitrato, a amostra e o branco foram passados por uma coluna de cádmio (granulados dentro de uma bureta adaptada), 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 metais ferro, cobre e outros, com concentrações acima de alguns mg L^{-1} , diminuem a eficiência de redução do nitrato, sendo eliminados através da adição de 5 ml de solução NH_4Cl – EDTA. A limpeza da coluna foi feita com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e a ativação da mesma foi realizada com sulfato de cobre 2 % (m/v).

3.3.7. Fosfato

Os procedimentos das análises de fosfato (método colorimétrico) foram realizados de acordo com o Standard Methods (APHA, 1998), seção 4500 – P – E.

Preparo das soluções:

- a) Solução padrão de 1000 mg L^{-1} : Dissolveram-se em água destilada 1,433 g de fosfato de potássio monobásico e completou-se o volume a 1000 mL com água destilada em balão volumétrico.
- b) Solução de ácido sulfúrico $2,50 \text{ mol L}^{-1}$.
- c) Solução de tartarato de antimônio: Dissolveram-se 0,6858 g de tartarato de antimônio em 250,0 mL de água destilada.

- d) Solução de molibdato de amônio: Dissolveram-se 20,0 g de molibdato de amônio em 500 mL de água destilada.
- e) Solução de ácido ascórbico: Dissolveram-se 1,76 g de ácido ascórbico em 100,0 mL de água destilada.
- f) Solução de ácido forte: Adicionaram-se lentamente 300 mL de ácido sulfúrico concentrado em 600 mL de água destilada. Esfriou-se a solução e adicionaram-se 4,0 mL de ácido nítrico concentrado e completou-se o volume a 1000 mL com água destilada.
- g) Solução reativa: Misturaram-se, respectivamente, 50,0 mL da solução de ácido sulfúrico $2,50 \text{ mol L}^{-1}$, 5,0 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.

Construção da curva analítica: Foram tomadas 5,00 mL da solução padrão e diluiu-se a 1000 mL com água destilada. Tomaram-se de 1,00 à 7,00 mL dessa solução, em triplicata, utilizando-se bureta de $10,00 \pm 0,05$ mL e introduziram-se em erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se 1,00 mL de ácido forte e completou-se o volume a 50,00 mL com água destilada. Levaram-se os erlenmeyers para a chapa de aquecimento, deixando em ebulição por 90 min, mantendo um volume próximo de 25 mL com água destilada. Esfriou-se a solução, adicionaram-se 3 gotas de fenolftaleína em cada erlenmeyer. Adicionaram-se NaOH até ligeira coloração rosa, transferiram-se para balões de 50 mL e completaram-se os volumes com água destilada. Transferiram-se para béquers e adicionaram-se 8,00 mL da solução reativa. Depois de 10 min mediu-se a absorvância em 680 nm.

Metodologia aplicada na amostra: Foram tomadas 50 mL da amostra, em triplicata, e transferiu-se a erlenmeyers de 125 mL. Procedeu-se utilizando a técnica para a preparação da curva analítica.

Preparo do branco: Procedeu-se utilizando a Metodologia para a preparação da amostra, substituindo esta por 50 mL de água destilada.

3.3.8. Sulfato

Realizou-se a determinação de sulfato (SO_4^{2-}) (método turbidimétrico) de acordo com o Standard Methods (APHA, 1998), seção 4500 – SO_4^{2-} - E.

Preparo das soluções:

- a) Solução padrão de 1000 mg L^{-1} : Dissolveram-se em água destilada, 1,4792 g de sulfato de sódio e completou-se o volume a 1000 mL com água em balão volumétrico.
- b) Solução de cloreto de bário 5 %: Dissolveram-se em água destilada, 10,00 g de cloreto de bário e completou-se o volume a 200 mL com água em balão volumétrico.

Preparo da curva analítica: Foram tomadas 25,0 mL da solução padrão e diluiu-se, em balão volumétrico, a 200,0 mL com água destilada. Tomaram-se dessa solução, volumes de 1,00 a 10,00 mL em triplicata, utilizando-se bureta de $10,00 \pm 0,05 \text{ mL}$ e introduziram-se em béquers de 50 mL, a seguir completaram-se para o volume de 20,0 mL. Adicionaram-se aos béquers, cinco gotas de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ levando-os a chapa de aquecimento até a fervura. Após fervura, retirou-se da chapa de aquecimento e adicionaram-se 2,00 mL da solução de cloreto de bário. Deixaram-se esfriar e transferiu-se para balões de 25 mL, completando o volume com água destilada. Mediu-se a absorvância em 400 nm.

Metodologia aplicada na amostra: Foram tomados 5,00 mL da amostra em triplicata e transferiu-se a béquers de 50 mL. Procedeu-se utilizando a técnica para a preparação da curva analítica.

Preparo do branco: Utilizou-se como branco a amostra diluída cinco vezes para eliminar a interferência da cor do efluente na análise.

3.3.9. Cloreto

As determinações de íons cloreto foram realizadas pelo método potenciométrico descrito em APHA, 1998 seção 4500 Cl⁻ D.

Preparo das soluções

- a) Solução de nitrato de prata $0,05 \text{ mol L}^{-1}$: 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 aplicada na amostra: A 5,0 mL de amostra adicionou-se 1 mL de ácido nítrico, e mediu-se 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 10,0 mL, monitorando-se o potencial após cada adição.

Plotou-se o potencial (mV) em função do volume de AgNO_3 , obtendo-se a seguir os gráficos da 1ª e 2ª derivada, possibilitando o cálculo da concentração de cloreto na amostra.

3.4. Procedimento de coagulação-floculação – ETAPA 1 (teste de jarros)

Nesta etapa do trabalho efetuaram-se estudos de duas coletas de efluente da indústria papelreira obtidas em épocas diferentes (Coleta 1, realizada em 14/12/2005 e Coleta 2, realizada em 08/03/2006). Os testes de coagulação/floculação foram realizados no aparelho para teste de jarros (modelo Milam - JT 1010, 120 rpm) (Figura 7) utilizando-se béquers contendo 1000 mL de amostra. Testaram-se duas soluções de coagulantes separadamente, o cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e o sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ambos na concentração de 10 % (m/v), ou seja respectivamente 0,37 e 0,19 mol L^{-1} , e uma solução acidificada de quitosana 1% (m/v) como auxiliar na coagulação. Trabalhou-se com um polieletrólito e coagulantes catiônicos devido ao efluente da etapa de branqueamento da indústria de papel e celulose possuir características aniônicas (Li *et al.*, 2004).

Os procedimentos de otimização do pH, dosagem do coagulante e do polieletrólito foram realizados seguindo Eckenfelder, 1966. O tempo de sedimentação dos flocos, para posterior realização da coleta do sobrenadante, foi determinado experimentalmente, retirando-se alíquotas do sobrenadante em tempos determinados para a realização de medidas de absorvância em espectrofotômetro UV-Vis.

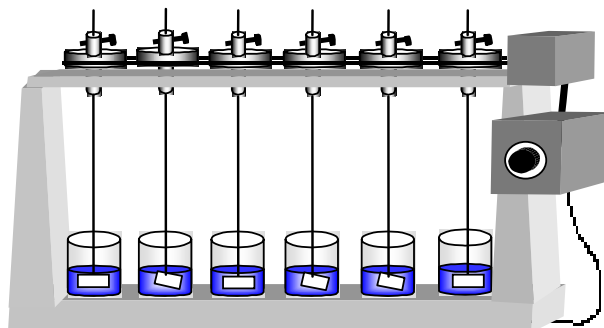


Figura 7. Aparelho utilizado para a realização do teste de jarros.

3.4.1. Otimização da dosagem dos coagulantes

Ajustou-se o pH do efluente para 6,0 com HCl 0,1 mol L^{-1} e NaOH 0,1 mol L^{-1} , e sob agitação manual, adicionaram-se pequenas quantidades do coagulante (cerca de 0,10 mL). Após cada adição, agitou-se rapidamente durante 1 minuto, e em seguida, agitou-se lentamente por mais 3 minutos. Repetiu-se esse procedimento até a visível formação dos flocos.

3.4.2. Otimização do pH

Ajustou-se o pH do efluente para os valores de 3,5 a 8,0, com intervalos de 0,5 unidades de pH. Levaram-se estas amostras ao aparelho para teste de jarros e, sob rápida agitação, adicionou-se o agente coagulante na melhor concentração encontrada anteriormente. As amostras foram submetidas a 30 s de agitação rápida (120 rpm), seguidas de 15 min de agitação lenta (20 rpm). Aguardou-se 30 min, observando-se a sedimentação dos flocos.

3.4.3. Otimização da dosagem dos agentes coagulantes no valor de pH otimizado

Após a otimização do pH realizou-se, no aparelho para teste de jarros, uma nova otimização da concentração do agente coagulante com a intenção de confirmar o valor encontrado com o teste realizado com agitação manual e em pH= 6,0. Foram adicionados 1000 mL de amostra em quatro béquers de 1000 mL, ajustando-se o pH para o valor ótimo encontrado no ensaio anterior. Em seguida, levaram-se os béquers ao aparelho para teste de jarros e adicionaram-se, sob agitação, volumes da solução do agente coagulante próximos a aquele encontrado anteriormente. Em seguida, procedeu-se de maneira análoga ao teste para otimização do pH.

3.4.4. Otimização da dosagem do polieletrólito

A solução do polieletrólito foi preparada sob agitação (utilizando-se agitadores magnéticos), por aproximadamente 6 horas, para solubilização de 1,000 g de quitosana em 100,0 mL de ácido clorídrico diluído ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Esta solução apresentou pH= 3,5.

Ajustou-se o pH de várias amostras de efluente para o valor ótimo encontrado no ensaio anterior e levou-se ao aparelho para teste de jarros; adicionou-se sob agitação, o agente coagulante em sua concentração ótima e diferentes volumes de solução de quitosana 1% (m/v). Em seguida, procedeu-se de maneira análoga ao teste para otimização do pH.

3.4.5. Coleta e determinações analíticas do sobrenadante

Transcorridos 15 minutos de agitação lenta de todos os testes de jarros realizados, desligou-se o aparelho, aguardou-se a sedimentação dos flocos por 30 min e coletou-se o sobrenadante para a realização das leituras das absorvâncias em comprimentos de onda de 200 a 800 nm e análises de DQO. Através destas medidas, otimizou-se o pH, a concentração do coagulante e da quitosana. Nas amostras que apresentaram estas concentrações otimizadas, realizaram-se as demais análises físico-químicas utilizadas para caracterizar o efluente.

3.5. Procedimento de fotooxidação – ETAPA 2

As condições otimizadas do tratamento por coagulação/floculação com cloreto férrico como coagulante e sem a quitosana foram empregadas no efluente a ser tratado por fotocátalise (nesta etapa todo o trabalho foi realizado com efluentes da coleta 2). A seguir a amostra foi refrigerada e o sobrenadante foi retirado e armazenado para a realização do tratamento complementar por fotodegradação. Nos ensaios de fotocátalise utilizaram-se, além das amostras do sobrenadante, a amostra *in natura* diluída.

3.5.1. Irradiação das amostras

A irradiação artificial foi realizada em um foto-reator: caixa de madeira (80 cm de largura e 50 cm de altura) revestida com folhas de alumínio. Em sua parte superior foram fixadas 3 lâmpadas de vapor de mercúrio de 250 W cada (Empalux) sem o bulbo, cujo espectro é mostrado na Figura 8. O efeito do calor, provocado pelas lâmpadas durante as irradiações, foi reduzido pela colocação de ventiladores nas paredes laterais. Colocou-se nesta caixa, a 10 cm de distância das lâmpadas e sob agitação (utilizando-se agitadores magnéticos), 3 erlenmeyers de borossilicato (600 mL de capacidade) contendo 300 mL de amostra em cada um deles. O esquema do reator e o espectro de absorção do vidro borossilicato estão apresentados respectivamente nas Figuras 9 e 10.

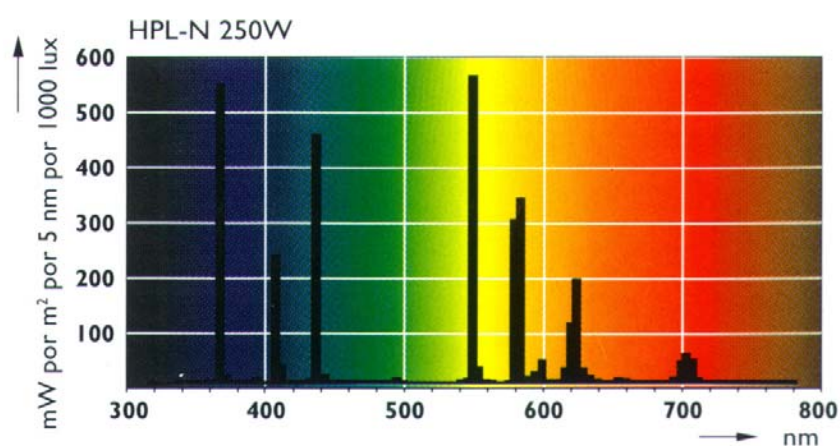


Figura 8. Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio.

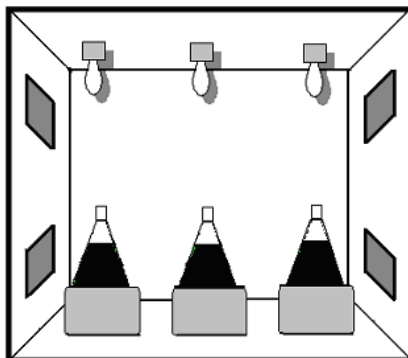


Figura 9. Ilustração do foto-reator.

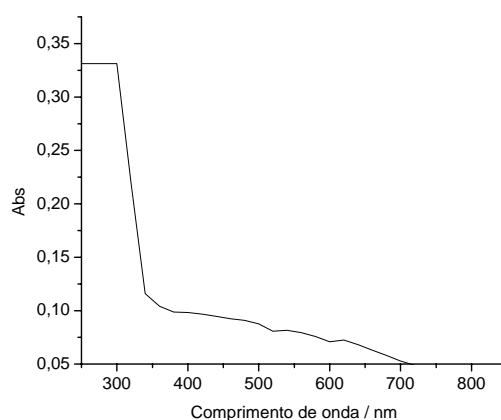


Figura 10. Espectro de absorção do vidro de borossilicato utilizado nos experimentos.

3.5.2. Otimização do pH

A otimização do pH foi realizada utilizando-se o efluente bruto diluído 1:1, v/v, e a concentração de $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 . Foram colocados 300 mL do efluente em cada erlenmeyer, ajustando-se o pH respectivamente para 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 pela adição de HCl e NaOH diluídos e em seguida adicionaram-se $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 em cada amostra irradiando-as por 360 min.

3.5.3. Otimização da concentração de TiO_2

Esta otimização foi realizada adicionando-se 300 mL do sobrenadante do efluente tratado por floculação/coagulação com o pH ajustado para 3,0 em todos os três erlenmeyers. Foram trabalhadas, respectivamente, com as concentrações de 0,25, 0,50 e $0,75 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 . Irradiaram-se as amostras por 360 min.

3.5.4. Otimização da concentração de peróxido de hidrogênio

Ajustou-se o pH do sobrenadante para 3,0, adicionaram-se 300 mL deste e 0,50 g L⁻¹ de TiO₂ em cada um dos 3 erlenmeyers. Em seguida colocaram-se, respectivamente, as concentrações de 10, 50 e 75 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio e irradiaram-se por 360 min.

3.5.5. Experimentos de controle

3.5.5.1. *Fotólise em meio homogêneo*

O experimento de fotólise - controle foi realizado com 300 mL do sobrenadante da coagulação, através da irradiação por 360 min na presença e na ausência de 10 mmol L⁻¹ de H₂O₂.

3.5.5.2. *Efeito da temperatura*

O teste controle de decomposição térmica dos poluentes foi realizado com 300 mL do sobrenadante. Em um dos experimentos foi adicionado 0,50 g L⁻¹ de TiO₂ e no outro foi adicionado 10 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio. Em seguida os erlenmeyers foram embrulhados em folhas de alumínio (ou seja, as soluções ficaram no escuro), dentro do fotoreator com as lâmpadas ligadas por 360 min ocorrendo o aquecimento das amostras de maneira similar ao aumento que ocorre durante a fotólise.

3.5.6. Coleta e determinações analíticas das amostras

Em tempos determinados de irradiação, realizaram-se coletas - alíquotas de 5,0 mL da amostra através de seringas conectadas aos vasos reatores (erlenmeyers) por mangueiras de silicone, evitando-se assim a abertura da caixa do reator. Todas as amostras foram filtradas em membranas (Millipore, 0,22 ou 0,45 µm de porosidade) para a separação do TiO₂ e refrigeradas até as análises. Foram realizadas leituras de absorvâncias em espectrofotômetro UV/Vis para observar a degradação dos compostos cromóforos contidos no efluente. O grau de mineralização destes foi acompanhado através das análises físico-químicas citadas anteriormente. A análise do peróxido residual foi feita pelo método do metavanadato de amônio, conforme descrito abaixo.

3.5.6.1. Determinação de peróxido residual

O peróxido residual foi determinado pelo método descrito em Silva *et al.*, 2004.

Preparo das soluções:

- a) Metavanadato de amônio (NH_4VO_3) : Pesou-se 0,705 g de NH_4VO_3 e diluiu-se para 100 mL com H_2SO_4 0,36 mol L^{-1} (obtido pela dissolução de 2,0 mL de H_2SO_4 para 100 mL com água destilada).
- b) Solução padrão de 100,0 mg L^{-1} : Diluíram-se 30,00 μL de H_2O_2 30 % (v/v) em água destilada e completou-se o volume a 100 mL em balão volumétrico.

Preparo da curva analítica: Diluíram-se 25,0 mL da solução padrão para 100,0 mL em balão volumétrico. Foram tomadas da solução acima triplicatas de 1,00 a 10,00 mL, em bureta de $10,00 \pm 0,05$ mL e introduziram-se em balões volumétricos de 25,0 mL. Completou-se o volume com água destilada e em seguida transferiu-se para béquers de 50 mL. Adicionaram-se em cada béquer, 4,00 mL da solução de metavanadato de amônio e mediu-se a absorvância em 452,5 nm.

Metodologia para aplicação na amostra: A concentração de peróxido nas amostras degradadas foi determinada utilizando-se o mesmo procedimento, porém sem adição de padrão de H_2O_2 . As amostras também foram diluídas quando necessário.

Preparo do branco: Procedeu-se utilizando a técnica para a preparação da amostra, substituindo esta por 25,0 mL de água destilada.

3.6. Procedimento dos estudos de ecotoxicidade

Os ensaios de toxicidade com *Artemia salina* foram realizados seguindo-se a metodologia descrita em Meyer *et al*, 1982. Os ovos de *Artemia salina* foram eclodidos em um recipiente contendo água e NaCl na concentração de 3,8 g L^{-1} sob iluminação externa (luz branca, 6 W) em temperatura ambiente. Transcorridos 48 horas, transferiu-se cerca de 20 camarões (*Artemias*) para cada tubo-teste. Adicionaram-se 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5 mL de efluentes e o volume foi completado até 3 mL com água salina, gerando amostras com efluentes nas porcentagens de 17, 33, 50, 67, 83 (v/v). Após 24 horas da adição, contaram-se as *Artemias* vivas e mortas de cada tubo. Todos os experimentos foram realizados em triplicata, sendo preparadas soluções de referência (branco) para cada diluição.

3.7. Tratamento estatístico dos resultados

Os resultados das análises físico-químicas, realizadas em triplicata, foram analisados pelo Programa Estatística 5.0, utilizando-se o teste de Tukey. O programa indica se as médias dos resultados comparados são significativamente iguais ou diferentes (com $P < 0,05$). Os

resultados que se mostraram estatisticamente iguais entre si foram indicados com letras iguais na mesma linha ou na mesma coluna, dependendo da tabela apresentada neste trabalho. Os resultados estatisticamente diferentes são indicados com letras diferentes.

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização do efluente

Os resultados das análises físico-químicas realizadas nos efluentes coletados em duas datas distintas (efluente bruto proveniente do canal de branqueamento da indústria) estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros físico-químicos do efluente *in natura* determinados experimentalmente. As coletas 1 e 2 foram realizadas respectivamente em 14/12/2005 e 08/03/2006.

Parâmetro	Coleta 1	Coleta 2
pH	9,6	9,8
Turbidez (F.T.U.)	13	10
DQO* (mg L ⁻¹)	1313 ± 7 ^a	1302 ± 25 ^a
DBO* (mg L ⁻¹)	163±11 ^a	148 ± 5 ^a
Condutividade (mS cm ⁻¹)	1,63	2,08
N-amoniaco* (mg L ⁻¹)	N.D*	1,7 ± 0,0
N-orgânico* (mg L ⁻¹)	N.D*	108 ± 0,0
Nitrato* (µg L ⁻¹)	112,9± 0,8 ^a	168,5 ± 13,5 ^b
Nitrito* (µg L ⁻¹)	56,3± 0,8 ^a	44,8 ± 0,3 ^b
Fosfato* (µg L ⁻¹)	582,8± 56,4 ^a	871,6 ± 2,3 ^b
Sulfato* (mg L ⁻¹)	590,1± 9,1 ^a	677,6 ± 7,2 ^b
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	-	80,1

*n (quantidades de ensaios) = 3

**ND: Não detectado,

✓ As letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas (P<0,05) pelo Teste de Tuckey.

A análise estatística, realizada pelo Teste de Tukey, representada pelas letras na mesma linha da Tabela 1, indicam se há diferença significativa entre as amostras nos dando a informação sobre os parâmetros que variaram nos efluentes coletados em épocas distintas. Observa-se (pelas letras iguais na mesma linha) que apenas os valores de DBO e DQO se apresentaram estatisticamente iguais entre as coletas realizadas.

Através da Tabela 1 pode-se constatar que os valores de DBO para o efluente *in natura* são muito baixos em relação aos valores de DQO, apresentando valores de biodegradabilidade (dada pela razão DBO/DQO) próximos a 0,11. Segundo Morais, 2006, razões DBO/DQO abaixo de 0,30 indicam que o efluente não possui boa biodegradabilidade, e conforme Chamarro *et al*, 2001, para o efluente ser completamente biodegradável é necessário razões

acima de 0,40. De acordo com Srivastava *et al.*, 2005, o tratamento biológico e o tratamento físico-químico não atingem os padrões necessários para o descarte deste efluente *in natura* (biodegradabilidade 0,11). Assim é necessária à busca de uma metodologia físico-química ou química que conduza a biodegradabilidade a valores no mínimo superiores ao limite 0,30, sendo buscado idealmente valores superiores a 0,40 (reiterando-se que quanto maior a relação, maior a eficiência do método, Esplugas *et al.*, 2002; Srivastava *et al.*, 2005).

A fotocatalise, método de eliminação dos resíduos tóxicos resistentes nos efluentes tratados convencionalmente, foi a alternativa inicialmente empregada. Entretanto, segundo Gogate e Pandit (2004), para a aplicação direta da fotocatalise são necessários que os efluentes possuam DQO abaixo de 800 mg L⁻¹, o que não foi o caso do efluente em estudo; para averiguar esta afirmação, testou-se irradiar o efluente bruto na presença de TiO₂ (com duas concentrações: 0,50 e 1,00 g L⁻¹). Dos monitoramentos pelos espectros UV-Vis, notou-se que nos primeiros 10 minutos de luz ocorreu uma pequena diminuição da absorvância. Este decaimento indica ocorrência de adsorção de poluentes na superfície do TiO₂, fato este comprovado pela coloração marrom adquirida pelo catalisador; nos tempos seguintes aparentemente ocorreu uma pequena desorção (experimentalmente teve-se aumento da absorção, que de acordo com Pekakis *et al.*, 2006, é devido ao alcance do equilíbrio entre adsorção/desorção de substâncias na superfície do TiO₂), mas o catalisador continuou com a intensa cor marrom. Esta coloração indica haver ainda considerável quantidade de matéria orgânica impregnada em sua superfície, sendo que esta persistiu mesmo após 6 horas de irradiação; no geral não houve indicativos de diminuição da carga de poluentes no efluente sob tratamento.

Segundo Daneshvar *et al.*, 2003 e Faisal *et al.*, 2007, quando há altas concentrações de matéria orgânica, esta tende a recobrir de maneira significativa a superfície do TiO₂, impedindo que a luz incidente alcance os sítios foto-ativos do catalisador, não ocorrendo assim boa fotodegradação dos poluentes. Neppolian *et al.*, 2002, Pera-Titus *et al.*, 2004 e Qamar *et al.*, 2006 relataram que se a concentração inicial de matéria orgânica for aumentada gradativamente, ocorre um aumento da adsorção desta na superfície do TiO₂. Acima de uma determinada concentração, a adsorção se tornaria tão alta que ocorreria uma diminuição da ativação do catalisador pela luz (já que a intensidade de luz e o tempo de iluminação são constantes), e conseqüentemente seriam formados menos radicais hidroxilos e radicais orgânicos. Assim a

foto-degradação dos poluentes adsorvidos sofreria um decréscimo, chegando, em casos de elevada adsorção, a ter-se o interrompimento da foto-reação.

Outra possibilidade é que com a alta concentração de matéria orgânica adsorvida, o radical hidroxilo ao invés de somente oxidar essa matéria orgânica, tenha gerado radicais livres dessa matéria sendo que em função de sua alta concentração promova-se a polimerização da mesma (reações do tipo polimerização em cadeia). Nessa situação cria-se uma superfície modificada (cobertura) que afetaria os processos subseqüentes como os de nova absorção de luz pelo TiO_2 , de adsorção e aproximação de outras espécies, e outros.

Para atenuar este problema poderia ser feita a diluição do efluente antes da fotocatalise (Gogate e Pandit, 2004), o que ocasionaria, entretanto, em um aumento considerável no volume do efluente a ser tratado com conseqüente aumento de custos, trabalho e tempo. Diante deste quadro optou-se por realizar um tratamento primário antes da fotocatalise, ou seja, usar-se de uma combinação de tratamentos.

Dessa forma, inicialmente submeteu-se o efluente a um processo físico-químico de coagulação/floculação (ETAPA 1), que eliminaria uma considerável mas não suficiente quantidade de compostos orgânicos (DQO), para então realizar no sobrenadante deste a reação de fotocatalise (ETAPA 2). Assim, efetuou-se a coagulação/floculação utilizando-se sais de ferro e quitosana, seguida da fotocatalise com radiação UV na presença de TiO_2 e H_2O_2 .

4.2. Coagulação/floculação (ETAPA 1)

Para a obtenção das condições ótimas de operação, foram realizados experimentos de otimização do pH, agentes coagulantes e polieletrólito, conforme já descrito, a fim de atingir a melhor sedimentação das partículas em suspensão.

O tempo necessário para ocorrer a total sedimentação dos flocos, para efetuar-se a separação do sobrenadante, foi determinado experimentalmente pelos testes de jarros. Os resultados obtidos de redução de absorvância em diferentes comprimentos de onda e da observação da compactação dos flocos na parte inferior do béquer apontaram que o tempo de 30 minutos era suficiente para realizar a coleta do maior volume do sobrenadante livre de partículas floculadas.

4.2.1. Comparação da eficiência entre agentes coagulantes em relação ao pH e dosagem de coagulante (primeira coleta)

Para a coleta 1 testaram-se dois coagulantes separadamente: o cloreto férrico hexahidratado, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e o sulfato férrico hepta-hidratado, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Na Figura 11 têm-se os resultados para o estudo da otimização do pH, onde estão apresentadas as reduções de absorvância, em diferentes comprimentos de onda, após a coagulação com $45,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cloreto férrico e $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ de sulfato férrico (concentrações obtidas através do teste preliminar de coagulação/floculação realizado manualmente em $\text{pH} = 6,0$). De testes nas mesmas situações experimentais, na Figura 12 apresentam-se os valores de DQO e turbidez.

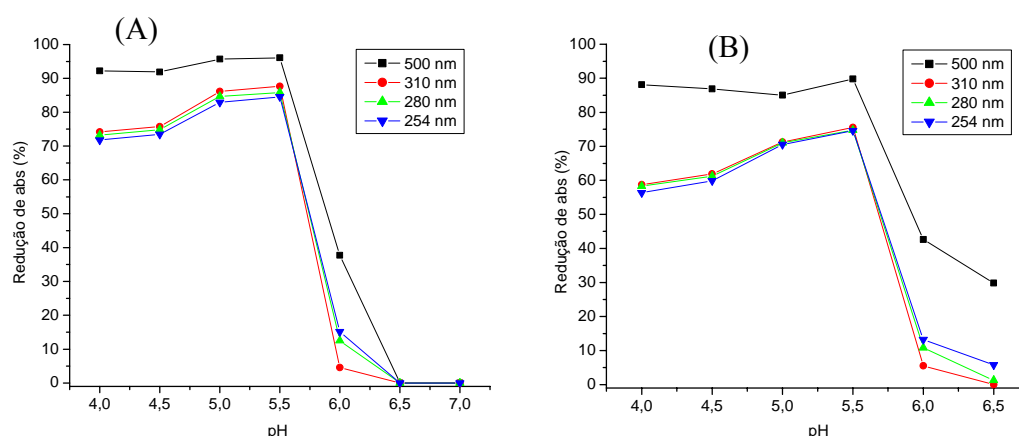


Figura 11. Redução porcentual de absorvância em diferentes comprimentos de onda no efluente da coleta 1 em tratamento a diversos pHs, utilizando: (A) $45,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cloreto férrico e (B) $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ de sulfato férrico.

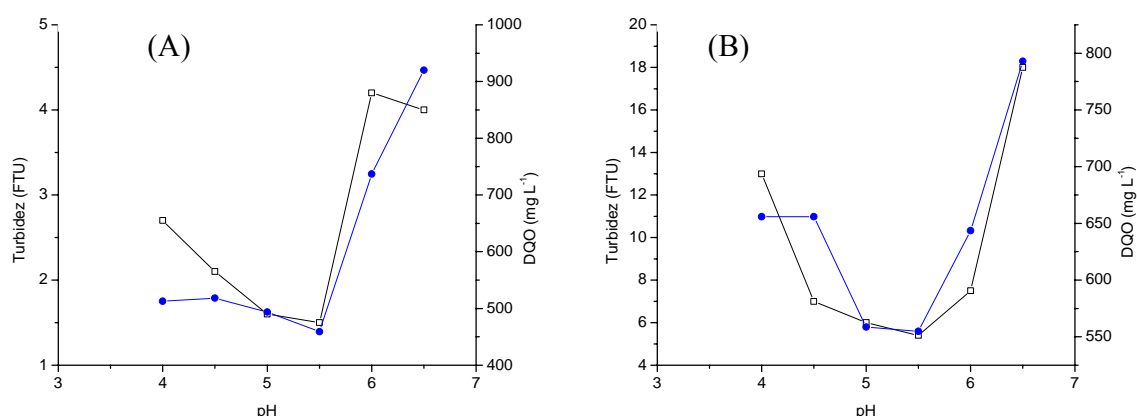


Figura 12. (\square) valores de turbidez e (\bullet) concentração de DQO no efluente em função do pH no tratamento por coagulação, utilizando (A) $45,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cloreto férrico e (B) $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ de sulfato férrico. Coleta 1.

Na Tabela 2 apresentam-se as medidas experimentais de DQO e turbidez nos pHs estudados para a otimização da coagulação (ETAPA 1), utilizando os dois sais de ferro como coagulantes.

Tabela 2: Concentração de DQO e porcentagens de redução de DQO e de turbidez. Resultados dos testes realizados para a otimização do pH no tratamento do efluente (coleta 1) por coagulação utilizando sais de ferro (III).

pH	FeCl ₃ , 45,0 mg L ⁻¹			Fe ₂ (SO ₄) ₃ , 50,0 mg L ⁻¹		
	DQO* (mg L ⁻¹)	% redução DQO	% redução turbidez	DQO* (mg L ⁻¹)	% redução DQO	% redução turbidez
4,0	513 ± 3 ^a	54,1	79	659 ± 1 ^a	41,3	0,0
4,5	518 ± 3 ^a	53,6	84	603 ± 5 ^b	46,1	46
5,0	494 ± 5 ^b	55,8	88	559 ± 9 ^c	50,0	54
5,5	459 ± 8 ^c	58,9	88	555 ± 7 ^c	50,4	58
6,0	737 ± 9 ^d	34,1	68	644 ± 0 ^d	42,4	42
6,5	920 ± 9 ^e	17,7	69	793 ± 3 ^e	29,0	0,0

*n=3

✓ As letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (P<0,05) pelo Teste de Tuckey.

Na Tabela 2, as letras na mesma coluna indicam os resultados da análise estatística realizada pelo Teste de Tukey, onde se pode observar que os valores de DQO apresentaram-se estatisticamente diferentes para a maioria dos pHs estudados, com exceção do pH 4,0 e 4,5 para o cloreto férrico e do pH 5,0 e 5,5 para o sulfato férrico.

Para o cloreto férrico pode-se analisar pelas Figuras 11 A e 12 A que se obtiveram as maiores reduções de absorvância e turbidez nos pH 5,0 e 5,5, com resultados próximos entre si. No entanto, a análise estatística apresentada na tabela 2 mostra que nestes dois pHs os resultados de DQO apresentam diferença real, sendo que no pH 5,5 obteve-se a maior redução de DQO. Desse modo, o pH escolhido foi 5,5 para se trabalhar com o cloreto férrico, ou seja, a forma aparentemente dominante deste seria inicialmente a Fe(OH)₂⁺ (conforme discutido e apresentado na Figura 3).

No caso do sulfato férrico, os pHs 5,0 e 5,5 levaram as maiores reduções de absorvâncias, turbidez e DQO, sendo que os valores de DQO não se apresentaram estatisticamente diferentes nestes meios (Tabela 2 e Figuras 11 B e 12 B). Então com o sulfato se optou por trabalhar no valor de pH= 5,5, inclusive devido à similaridade com o do cloreto.

Nas Figuras 13 e 14 apresentam-se os resultados da otimização da concentração dos agentes coagulantes avaliados na condição de pH otimizada de 5,5 (ambos coagulantes); estão mostrados a redução de absorvâncias e os valores de DQO e turbidez.

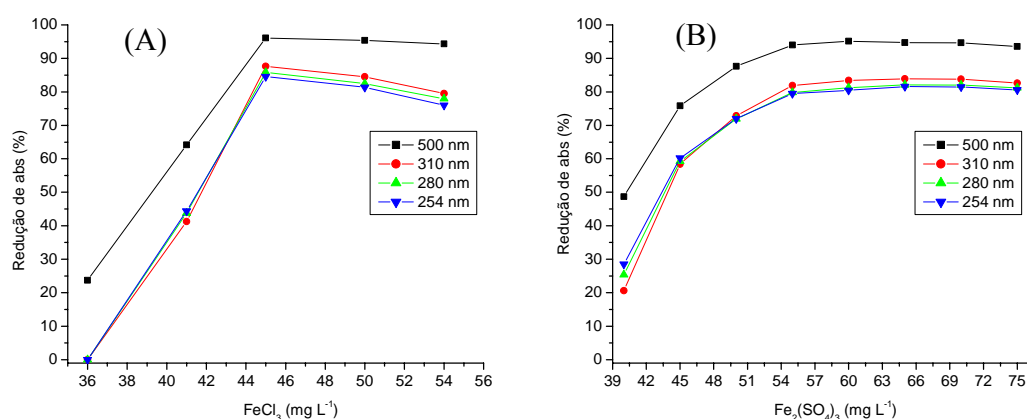


Figura 13. Porcentagem de redução de absorvância, em diferentes comprimentos, de onda para a coagulação realizada no pH ótimo de operação 5,5, variando-se a concentração de (A) cloreto férrico e (B) sulfato férrico.

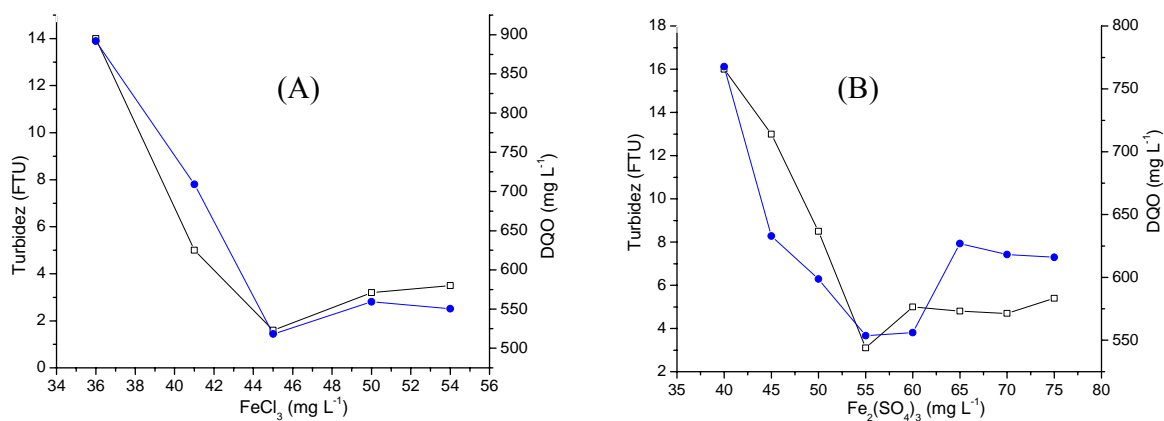


Figura 14. (□) valores de turbidez e (●) concentração de DQO no efluente após a realização dos testes de coagulação, em pH= 5,5, para estudo da influência da concentração de (A) cloreto férrico e (B) sulfato férrico.

Na Tabela 3 apresentam-se os resultados sobre a DQO e turbidez para as diferentes concentrações de sais coagulantes investigados, com o pH das amostras ajustado para 5,5. Apesar da repetição/duplicação de dados apresentados em ambos, Figuras e Tabela, esta última

é mais adequada para a análise estatística dos dados, enquanto que a Figura facilita a visualização do decaimento.

Tabela 3: Resultados do estudo de influência da concentração de cloreto férrico e de sulfato férrico na coagulação realizada em pH 5,5. Concentração de DQO e redução de DQO e turbidez. Coleta 1.

FeCl ₃ (mg L ⁻¹)	DQO* (mg L ⁻¹)	% red. DQO	% red. turb.	Fe ₂ (SO ₄) ₃ (mg L ⁻¹)	DQO* (mg L ⁻¹)	% red. DQO	% red. Turb.
36,0	892 ± 9 ^a	20,2	0,0	40,0	768 ± 9 ^a	31,3	0,0
41,0	709 ± 9 ^b	36,5	62	45,0	633 ± 9 ^b	43,4	0,0
45,0	518 ± 7 ^c	53,6	88	50,0	599 ± 10 ^c	46,4	35
50,0	559 ± 8 ^d	50,0	75	55,0	554 ± 10 ^d	50,5	76
54,0	550 ± 9 ^e	50,8	73	60,0	556 ± 8 ^d	50,2	62
-	-	-	-	65,0	626 ± 10 ^b	43,9	63
-	-	-	-	70,0	618 ± 13 ^e	44,7	64
-	-	-	-	75,0	613 ± 15 ^e	44,9	58

*n=3

✓ As letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (P<0,05) pelo Teste de Tuckey.

Na Tabela 3 as letras na mesma coluna indicam os resultados da análise estatística realizada pelo Teste de Tukey, onde se pode constatar que os valores de DQO apresentaram-se significativamente diferentes para as concentrações de cloreto férrico estudadas, enquanto que para o sulfato férrico, os valores não apresentaram diferenças significativas entre alguns pares de concentração do mesmo.

Nas Figuras 13 A e 14 A, nota-se que para o cloreto férrico as concentrações acima de 45,0 mg L⁻¹ proporcionaram as maiores reduções da DQO, absorvância e turbidez. A maior redução no valor de DQO ocorreu quando foi utilizada a concentração de 45,0 mg L⁻¹ do coagulante; os dados estatísticos na Tabela 3 mostram que este valor é significativamente diferente dos demais.

No estudo da otimização da concentração de sulfato férrico observou-se, através da Figura 13 B, que acima de 55,0 mg L⁻¹ as reduções das absorvâncias foram as maiores e apresentam-se constantes. A maior redução da turbidez foi alcançada em 55,0 mg L⁻¹ do coagulante e a máxima diminuição da DQO também foi atingida neste mesmo teor, mas a DQO neste não foi significativamente diferente do valor obtido com concentração do coagulante de 60,0 mg L⁻¹.

Diante dessas análises para os dois agentes coagulantes, tem-se que as melhores condições de trabalho são exercidas nas concentrações de cloreto férrico e de sulfato férrico em, respectivamente, 45,0 e 55,0 mg L⁻¹.

Para a escolha final do melhor agente coagulante para se tratar o efluente, deve ser avaliado que ambos apresentaram a mesma região de pH ótimo de operação e eficiências similares na redução de DQO e absorvâncias com pequena superioridade ao cloreto férrico. Entretanto, na remoção de outros rejeitos do efluente, novamente o cloreto apresentou uma eficácia superior ao sulfato, como é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4: Características físico-químicas do efluente *in natura* (para a coleta 1), e do sobrenadante do efluente após a realização de experimentos de coagulação: com 55,0 mg L⁻¹ de sulfato férrico e outro com 45,0 mg L⁻¹ de cloreto férrico.

Parâmetro	Efluente bruto	Fe ₂ (SO ₄) ₃	FeCl ₃
pH ótimo	-	5,5	5,5
Turbidez (F.T.U.)	13	3,1	1,6
DQO ** (mg L ⁻¹)	1314 ± 7 ^a	554 ± 10 ^b	459 ± 18 ^b
N-amoniacoal ** (mg L ⁻¹)	N.D [*]	N.D [*]	N.D [*]
N-orgânico ** (mg L ⁻¹)	N.D [*]	N.D [*]	N.D [*]
Nitrato ** (µg L ⁻¹)	112,9 ± 0,8	N.D [*]	N.D [*]
Nitrito ** (µg L ⁻¹)	56,3 ± 0,8 ^a	20,8 ± 0,1 ^b	18,8 ± 0,2 ^c
Fosfato ** (µg L ⁻¹)	582,8 ± 56,4 ^a	17,6 ± 2,4 ^b	12,0 ± 1,4 ^b
Sulfato ** (mg L ⁻¹)	590,1 ± 9,1 ^a	477,5 ± 7,8 ^b	207,4 ± 1,3 ^c
DBO ** (mg L ⁻¹)	163 ± 11	-	-
% redução abs *** (λ=280nm)	-	80,50	86,29

✓ As letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas (P<0,05) pelo Teste de Tukey.

*ND: Não detectado

**n=3

*** % redução abs = (abs_f/abs_i) x100

Na Tabela 4, (as letras na mesma linha indicam os resultados da análise estatística realizada pelo Teste de Tukey) pode-se observar que houve diferenças significativas nas características do efluente após a realização da coagulação com os dois agentes estudados. O cloreto férrico diferenciou-se significativamente do sulfato férrico em termos de redução de íons sulfato e nitrito no sobrenadante do efluente, apresentando-se mais eficiente. Entre outras desvantagens do sulfato férrico (55,0 mg L⁻¹ corresponde a [Fe³⁺]= 0,65 mol L⁻¹) tem-se que o mesmo possui custo mais elevado que o cloreto (45,0 mg L⁻¹ corresponde a [Fe³⁺]= 0,52 mol L⁻¹). Além disto, segundo Richter e Netto, 2003, o íon sulfato possui propriedades laxativas e causa dureza permanente na água quando associado a íons cálcio e magnésio; já o íon cloreto

não é considerado tóxico, até mesmo em concentrações mais elevadas para a água potável. Assim, devido a essas desvantagens, e considerando os resultados obtidos, adotou-se o cloreto férrico como agente coagulante.

Nas melhores condições obteve-se para o cloreto férrico (45,0 mg L⁻¹ e pH= 5,5), uma redução de absorvância de aproximadamente 90 % nos comprimentos de onda da região do visível (500 nm) e acima de 80 % para os comprimentos de onda associados a grupos alifáticos e anéis aromáticos (254, 280 e 310 nm). A redução da DQO foi de aproximadamente 55 % e da turbidez 88 % em média. Os resultados mostrados na Tabela 4 indicam que também ocorreu significativa redução de íons inorgânicos atingindo valores estatisticamente diferentes do efluente *in natura* (análise pelo Teste de Tukey).

4.2.2. Otimização do pH e da dosagem do coagulante para a segunda coleta

Dada as variações nas características físicas e químicas do efluente industrial entre coletas, eventualmente é necessário introduzirem-se mudanças nas condições experimentais otimizadas ou os resultados comparativos entre reagentes são prejudicados. Na coleta 2 o efluente apresentou coloração marrom bem mais intensa, possivelmente devido à presença de uma maior quantidade de lignina dissolvida (Ali e Sreekrishnan, 2001; Pelegrini *et al.*, 2005). Isto fez com que a quantidade de coagulante e o valor de pH utilizados no tratamento do efluente anterior (coleta 1) mostrarem-se não totalmente adequados nesta nova amostra; desta forma realizou-se nova otimização.

Os resultados dos testes de coagulação e floculação realizados para a coleta 2 estão apresentados nas Figuras 15 e 16.

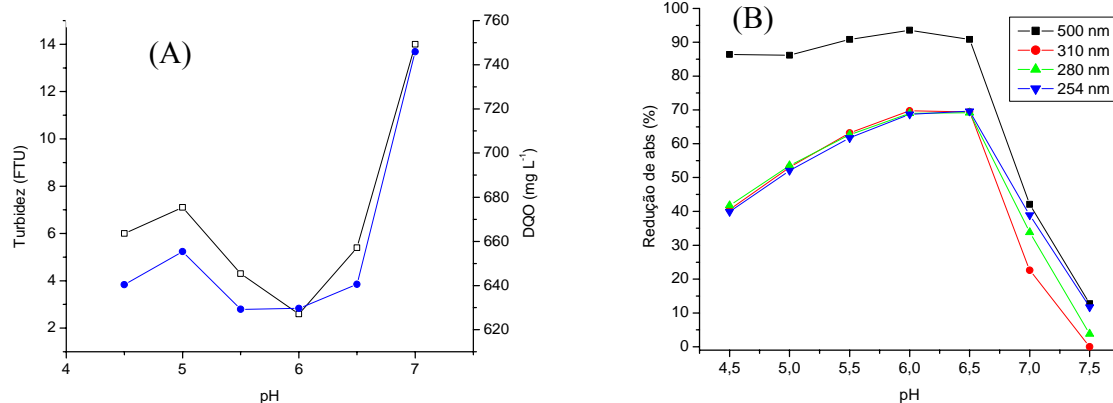


Figura 15. Estudo da influência do pH na coagulação dos poluentes da coleta 2: (A) (□) valores de turbidez e (●) concentração de DQO. (B) redução de absorvância em diferentes comprimentos de onda. Amostras analisadas após coagulação com $80,0 \text{ mg L}^{-1}$ de FeCl_3 .

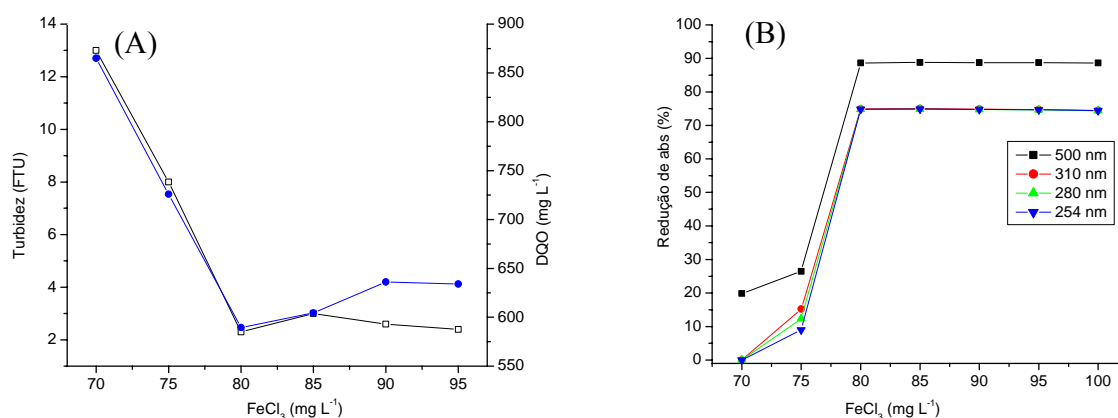


Figura 16. Estudo da influência da concentração do FeCl_3 na coagulação dos poluentes da coleta 2: (A) (□) turbidez e (●) DQO. (B) redução de absorvância porcentual em diferentes comprimentos de onda. Amostras analisadas após coagulação em $\text{pH} = 6,0$.

Na Tabela 5 estão transcritos os valores de porcentagem de redução de turbidez e DQO, além da concentração de DQO, obtidos nos estudos de otimização de dois ensaios diferentes, do pH e da concentração do agente coagulante, para o efluente da coleta 2 gerado no tratamento *via* coagulação.

Tabela 5: Dados de DQO e turbidez para otimização do pH (80 mg L⁻¹ de FeCl₃ fixo) e de otimização da concentração do cloreto férrico (em pH= 6,0 fixo). Amostras (da coleta 2) tratadas por coagulação.

pH	DQO* (mg L ⁻¹)	% redução DQO	% redução turbidez	FeCl ₃ (mg L ⁻¹)	DQO* (mg L ⁻¹)	% redução DQO	% redução turbidez
4,50	640 ± 11 ^a	50,8	40	70	867 ± 4 ^a	33,4	0
5,00	655 ± 2 ^b	49,7	29	75	728 ± 7 ^b	44,1	20
5,50	629 ± 12 ^c	51,7	57	80,0	589 ± 3 ^c	54,7	77
6,00	630 ± 7 ^c	51,7	74	85,0	605 ± 3 ^d	53,6	70
6,50	641 ± 4 ^a	50,8	46	90,0	636 ± 7 ^e	51,2	74
7,00	746 ± 2 ^d	42,7	40	95,0	634 ± 2 ^e	51,3	76
7,50	858 ± 2 ^e	34,1	29	-	-	-	-

*n=3

✓ As letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (P<0,05) pelo Teste de Tuckey.

Na Tabela 5 as letras na mesma coluna indicam os resultados da análise estatística realizada pelo Teste de Tukey. Os valores de pH de 5,5 a 6,5 apresentaram as maiores reduções de DQO (Tabela 5 e Figura 15 A), turbidez (Tabela 5 e Figura 15 A) e absorvâncias (Figura 15 B). Os valores de DQO não se apresentaram estatisticamente diferentes entre esses pHs (5,5 e 6,0) entretanto a redução da turbidez foi bem maior em pH= 6,0. Assim, neste efluente (coleta 2) se optou por trabalhar em pH= 6,0 (no efluente anterior, coleta 1, trabalhou-se em 5,5).

Para o estudo da concentração do coagulante, de acordo com a Figura 16, a maior eficiência no processo foi alcançada em concentrações acima de 80,0 mg L⁻¹ de cloreto férrico, e dos dados da Tabela 5, confirma-se que nesta concentração foram obtidas as maiores reduções percentuais de turbidez e de DQO; inclusive o valor de DQO para 80,0 mg L⁻¹ apresentou-se estatisticamente diferente dos outros. Portanto, 80,0 mg L⁻¹ foi a concentração do agente coagulante otimizada para a coleta 2 (para registro no efluente anterior, coleta 1, usou-se 45,0 mg L⁻¹).

Conforme os resultados para as coletas 1 e 2 nota-se que os efluentes analisados em épocas distintas apresentaram diferenças, característica considerada normal em uma indústria de grande porte que recebe por exemplo diferentes matérias primas (diferentes tipos de árvores). Na Tabela 6 estão transcritos os resultados da caracterização realizada no efluente bruto (coleta 2) e após a coagulação (utilizando-se 80,0 mg L⁻¹ de cloreto férrico e pH= 6,0).

Tabela 6: Características físico-químicas do efluente *in natura* (coleta 2) e após coagulação utilizando-se 80,0 mg L⁻¹ de FeCl₃ e pH= 6,0.

Parâmetro	Efluente bruto	Após coagulação
pH	9,8	-
Turbidez (F.T.U.)	10	2,5
DQO ** (mg L ⁻¹)	1303± 25 ^a	545 ± 18 ^b
DBO ** (mg L ⁻¹)	148 ± 5	-
N-amoniaca ^l ** (mg L ⁻¹)	1,68 ± 0,00	N.D [*]
N-orgânico ** (mg L ⁻¹)	1,1	N.D [*]
Nitrato ** (µg L ⁻¹)	168,5 ± 13,5 ^a	16,3± 0,4 ^b
Nitrito ** (µg L ⁻¹)	44,8 ± 0,3	N.D [*]
Fosfato ** (µg L ⁻¹)	871,6 ± 2,3 ^a	14,4 ± 0,5 ^b
Sulfato ** (mg L ⁻¹)	677,6 ± 7,3 ^a	341,1 ± 4,6 ^b
pH final	-	4,3

✓ As letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas (P<0,05) pelo Teste de Tuckey.

*ND: Não detectado

**n=3

Nas condições otimizadas de coagulação/floculação (80,0 mg L⁻¹ de FeCl₃, pH= 6,0) a redução da absorvância foi de aproximadamente 90 % para os comprimentos de onda correspondentes as regiões do visível (500 nm) e entre 70 a 80 % para os comprimentos de onda de anéis aromáticos (254, 280 e 310 nm). A redução da DQO e da turbidez foi de, respectivamente, cerca de 55 e 75 %. A Tabela 6 mostra também a ocorrência de remoção de íons inorgânicos, sendo esta estatisticamente diferente do efluente *in natura*.

Os flocos foram gerados em meios de pH final 4,3, sendo menor que aquele ajustado inicialmente (otimizado), devido à formação de íons H⁺ pela reação do coagulante metálico com a água formando hidróxidos (Nunes, 1996).

4.2.3. Otimização da dosagem do polieletrólito (quitosana)

Constam na Figura 17 os dados obtidos para a otimização da concentração do polieletrólito, provenientes dos testes de jarros com cloreto férrico e quitosana em diferentes concentrações.

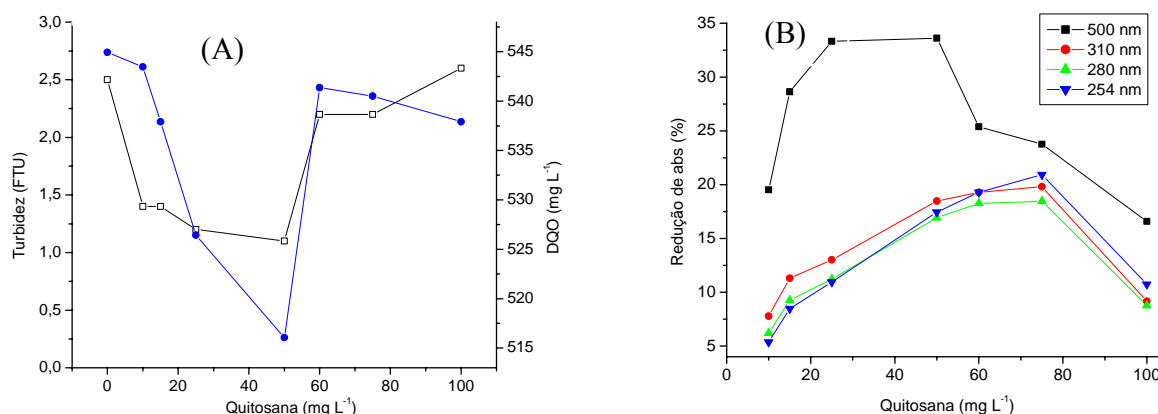


Figura 17. Influência da concentração de quitosana na floculação. (A) (□) valores de turbidez e (●) de DQO. (B) redução de absorvância em diferentes comprimentos de onda, com as porcentagens calculadas tomando-se como referência o valor resultante do tratamento por coagulação sem quitosana. Resultados após o teste de jarros (80,00 mg L⁻¹ de FeCl₃ e pH= 6,0) variando-se a concentração de quitosana.

Os valores de turbidez e de DQO para a coagulação e floculação realizada com diferentes concentrações de quitosana estão transcritos na Tabela 7, para avaliação da estatística dos resultados.

Tabela 7: Valores de DQO e turbidez com suas porcentagens de redução para o teste de coagulação em 80,0 mg L⁻¹ de FeCl₃ (pH= 6,0) e diferentes teores de quitosana.

Quitosana (mg L ⁻¹)	DQO* (mg L ⁻¹)	% redução DQO	Turbidez (FTU)	% redução turbidez coagulação FeCl ₃ **	% redução turbidez <i>in natura</i> ***
0,0	545 ± 18 ^a	0,0	2,5	0	75
10,0	543 ± 4 ^a	0,3	1,4	44	86
15,0	538 ± 20 ^a	1,3	1,4	44	86
25,0	526 ± 14 ^{a, b}	3,4	1,2	52	88
50,0	516 ± 9 ^b	5,3	1,1	56	89
60,0	541 ± 8 ^a	0,7	2,2	12	78
100,0	538 ± 23 ^a	1,3	2,2	12	78

*n=3

** redução de turbidez em relação ao tratamento por coagulação apenas com o agente coagulante.

***Redução de turbidez em relação ao efluente sem nenhum tratamento.

✓ As letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (P<0,05) pelo Teste de Tuckey.

Observou-se que o aumento na eficiência de remoção de turbidez e DQO aparentemente foi maior com a adição de 25 e 50 mg L⁻¹ de quitosana. A análise estatística para os resultados de DQO (realizada pelo Teste de Tukey e representadas pelas letras na

mesma coluna) indicou que com exceção de 50 mg L⁻¹, as demais concentrações não foram significativamente diferentes entre si, e que os valores de 25 e 50 mg L⁻¹ apresentaram-se estatisticamente iguais entre si.

As análises de porcentagem de redução de absorvância indicaram que as concentrações de 50, 60 e 75 mg L⁻¹ alcançaram níveis de branqueamento próximos em comprimentos de onda de anéis aromáticos, sendo que 25 e 50 mg L⁻¹ proporcionaram maior redução de absorvância em 500 nm (acréscimo de ~ 33 %), ou seja, maior redução de cor. Portanto, decidiu-se otimizar a concentração do polieletrólito em 50 mg L⁻¹.

Na Tabela 8 estão transcritos os resultados da caracterização realizada no efluente bruto (coleta 2) e após a coagulação (utilizando-se 80,0 mg L⁻¹ de cloreto férrico e pH= 6,0) para experimentos sobre o efeito do agente auxiliar quitosana. Decidiu-se por repetir os dados da Tabela 6 acrescentando-se os do efeito da quitosana para poder efetuar-se uma melhor comparação entre os resultados, tanto os numéricos quanto os estatísticos.

Tabela 8: Características físico-químicas do efluente *in natura* (coleta 2) e após coagulação na ausência e presença de quitosana (50,0 mg L⁻¹) utilizando-se 80,0 mg L⁻¹ de FeCl₃ e pH= 6,0.

Parâmetro	Efluente bruto	Após coagulação	Com quitosana
pH	9,8	-	-
Turbidez (F.T.U.)	10	2,5	1,1
DQO ** (mg L ⁻¹)	1303 ± 25 ^a	545 ± 18 ^b	516 ± 9 ^c
DBO ** (mg L ⁻¹)	148 ± 5	-	-
N-amoniacoal ** (mg L ⁻¹)	1,68 ± 0,00	N.D [*]	N.D [*]
N-orgânico ** (mg L ⁻¹)	1,1	N.D [*]	N.D [*]
Nitrato ** (µg L ⁻¹)	168,5 ± 13,5 ^a	16,3 ± 0,4 ^b	7,0 ± 0,5 ^c
Nítrito ** (µg L ⁻¹)	44,8 ± 0,3	N.D [*]	N.D [*]
Fosfato ** (µg L ⁻¹)	871,6 ± 2,3 ^a	14,4 ± 0,5 ^b	10,4 ± 0,6 ^c
Sulfato ** (mg L ⁻¹)	677,6 ± 7,3 ^a	341,1 ± 4,6 ^b	271,0 ± 9,2 ^c
pH final	-	4,3	4,2

✓ As letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas (P<0,05) pelo Teste de Tuckey.

*ND: Não detectado

**n=3

Através da Tabela 8 pode-se constatar pela análise (representadas pelas letras na mesma linha) que com a adição de 50,0 mg L⁻¹ de quitosana houve uma remoção estatisticamente considerada significativa dos íons inorgânicos e da DQO, mesmo este último sendo apenas de aproximadamente 5 % (em relação ao tratamento de coagulação sem a adição da quitosana). Adicionalmente a quitosana reduziu 56 % da turbidez (em relação ao tratamento

sem a presença da quitosana); porém essa redução foi de 2,5 FTU para 1,1 FTU, ou seja, não envolve valores expressivos.

Porém, apesar dessa redução de turbidez, a quitosana não produziu elevados níveis de remoção de DQO e absorvância (região de aromáticos e alifáticos conjugados), que pode ser devido ao fato da própria quitosana ser matéria orgânica.

Diante destes resultados não se justificava a adição deste polieletrólito auxiliar, realizando-se assim os estudos subseqüentes de fotocatalise (etapa 2) em amostras do sobrenadante tratadas por coagulação sem o emprego da quitosana (etapa 1). Entretanto, sendo utilizada para tratar efluentes em escala industrial, a quitosana traria benefícios, já que foi observado experimentalmente que esta possui uma considerável capacidade de promover maior sedimentação e a compactação da matéria orgânica coagulada/floculada em um tempo bem reduzido, causando a diminuição do volume do sedimento e do tempo de tratamento do efluente.

4.3. Fotocatálise (ETAPA 2)

Na fotocatalise heterogênea sobre o sobrenadante da etapa 1 (efluente da coleta 2, pós-tratamento por coagulação/floculação), através do sistema UV/TiO₂/H₂O₂, otimizaram-se as condições de pH, concentração de TiO₂ e H₂O₂ acompanhando-se também a cinética da reação de foto-degradação das substâncias presentes.

Conforme visto na Figura 10 (espectro do vidro de borossilicato) os erlenmeyers empregados como recipientes permitem a passagem de radiações na região de comprimentos de onda superiores a 340 nm (a região conhecida por UV-A vai de 320 a 380 nm). Radiações em 390-400 nm são as mais importantes por promoverem a excitação do TiO₂. Como se pode observar através do espectro da lâmpada de vapor de mercúrio (Figura 8), têm-se linhas de emissão de radiação nas proximidades desta região (em aproximadamente 370 e 405 nm). Dessa forma, as condições experimentais empregadas permitem a absorção de radiação pelo TiO₂ para a ocorrência da foto-ativação.

4.3.1. Otimização do pH

O pH influencia na carga da superfície do catalisador e, conseqüentemente, na adsorção dos poluentes e no número de agregados formados (Singh *et al.*, 2006), afetando fortemente o processo. Os resultados da eficiência do processo com o pH estão apresentados na Figura 18;

no estudo realizado com o efluente bruto (*in natura*), foi necessária inicialmente uma diluição 1:1 (v/v) para eliminar o efeito da alta adsorção da matéria orgânica na superfície do catalisador

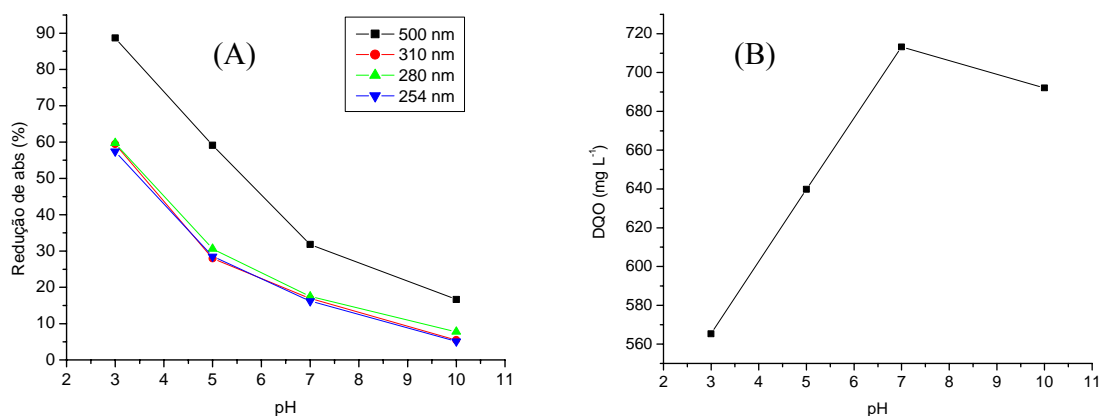
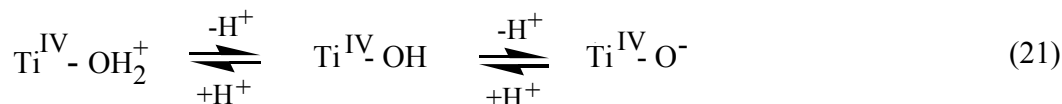


Figura 18. Estudo do pH na fotocatalise com o TiO₂. (A) redução de absorvância em diferentes comprimentos de onda; (B) concentração de DQO. Amostras de efluente *in natura* (diluído 1:1, v/v) após 360 min de irradiação com 0,50 g L⁻¹ de TiO₂.

Como já discutido anteriormente, a adsorção da matéria orgânica junto ao sítio fotocatalítico é condição necessária para haver o processo de catálise foto-oxidativa, entretanto esta adsorção não pode ser muito forte e extensa como a que ocorre quando se tem excesso de matéria orgânica presente, sob risco de bloqueio da luz com diminuição de eficiência. Adicionalmente é necessário que no TiO₂ parte dos sítios reativos foto-excitados interajam com a água ou com íons hidróxidos, levando a formação do radical hidroxilo (principal agente oxidante que ataca a matéria orgânica); no caso dos sítios no TiO₂ estarem totalmente bloqueados por matéria orgânica, o processo de geração do radical hidroxilo é prejudicado, dificultando o tratamento (Pera-Titus *et al.*, 2004). Desta maneira, reforça-se a necessidade da diluição prévia do efluente *in natura* para o estudo do pH na fotocatalise.

Na região de pH investigada, a fotocatalise realizada em pH= 3,0 apresentou a maior eficiência na redução de absorvância e DQO, visualizadas nas Figura 18 A e B, respectivamente. Pode-se explicar este resultado pelo ponto de carga zero (pH_{pcz}) do TiO₂, ou seja, o pH no qual o óxido está sem carga é definido como o pH_{pcz}. O TiO₂ (P25 Degussa) possui seu pH_{pcz}= 6,25, sendo que em regiões de pH superiores e inferiores a este, o catalisador

está respectivamente com carga negativa e positiva (Singh *et al.*, 2006), conforme é esquematizado abaixo (Wang *et al.*, 1999):



Assim em meios de pH mais baixos que o pH_{pcz} , a superfície positivamente carregada promove uma adsorção mais eficiente entre Ti-OH_2^+ e: íons hidróxidos ou outros íons, moléculas com cargas residuais (Chu e Wong, 2003) ou compostos orgânicos com densidades de cargas negativas geradas pelos pares isolados de um ou mais átomos de oxigênio (Pera-Titus *et al.*, 2004). Assim, a adsorção de moléculas orgânicas na superfície do Ti-OH_2^+ possivelmente deve ocorrer nas regiões com maiores densidades de carga eletrônica, localizadas principalmente sobre os átomos de oxigênio dos grupamentos das moléculas de poluentes. A molécula da lignina, mostrada na Figura 2, indica que há as regiões com maior densidade de carga devido aos átomos de oxigênio, sugerindo que os derivados desta molécula, contidos no efluente estudado, também possuam regiões com densidades de cargas negativas.

A diminuição da eficiência de degradação em pH próximo a 7 é devido às fracas interações entre a matéria orgânica e o semicondutor na sua forma neutra (Ti-OH), reduzindo o contato/proximidade necessária entre o substrato orgânico e o agente oxidante foto-gerado nos sítios ativos, reduzindo consideravelmente a efetividade do tratamento.

A fotooxidação realizada em pH alcalino resultou nos mais baixos valores de foto-degradação, indicando que interações repulsivas possivelmente ocorreram e não permitiram a proximidade entre as moléculas dos poluentes ionizadas negativamente e o Ti-O^- , diminuindo a efetividade das foto-reações.

4.3.2. Otimização da concentração de TiO_2

Na Figura 19 apresentam-se os resultados para o estudo da concentração de TiO_2 , realizado em $\text{pH} = 3,0$ com o sobrenadante do efluente após o tratamento por coagulação/floculação (processo combinado).

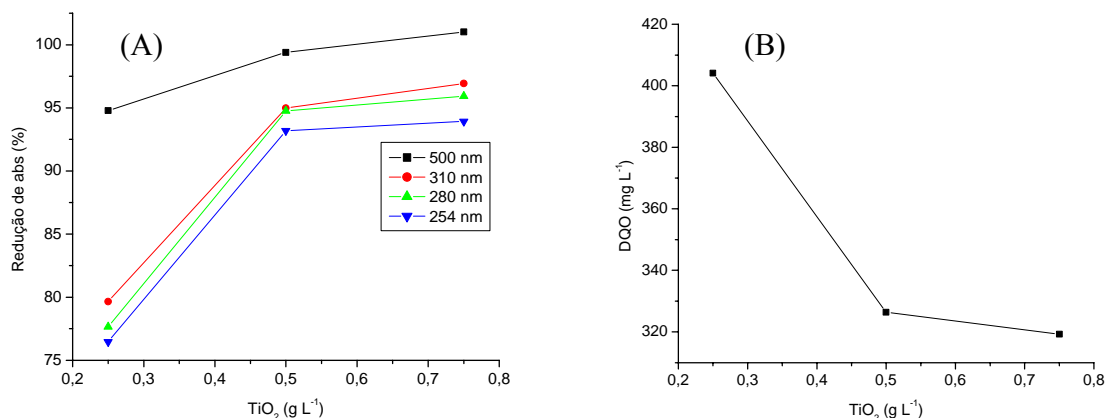


Figura 19. Otimização da concentração de TiO₂ na fotocatalise. (A) redução de absorvância em diferentes comprimentos de onda; (B) concentração de DQO. Efluente submetido ao tratamento combinado. Etapa 1: 80 mg L⁻¹ de FeCl₃ e pH= 6,0. Etapa 2: irradiação por 360 min e pH= 3,0.

Na Tabela 9 estão transcritas as porcentagens de redução e de concentração de DQO, em relação ao efluente tratado por coagulação/floculação (com 80,0 mg L⁻¹ de FeCl₃ e pH= 6,0) e ao efluente *in natura*, obtidos no estudo da influência da concentração de TiO₂ na fotocatalise (realizada com o sobrenadante do efluente) em pH= 3,0.

Tabela 9: Concentração de DQO e porcentagem de redução em relação ao efluente coagulado (Etapa 1: 80,0 mg L⁻¹ de FeCl₃ e pH= 6,0) e em relação ao efluente *in natura* para o estudo da concentração de TiO₂ na fotocatalise. pH= 3,0.

TiO ₂ (g L ⁻¹)	DQO* (mg L ⁻¹)	% redução DQO sobrenadante**	% redução DQO <i>in natura</i> ***
0,25	404 ± 4 ^a	15,0	67,4
0,50	326 ± 4 ^b	31,3	73,7
0,75	319 ± 7 ^b	32,8	74,3

*n=3

** redução de DQO em relação ao sobrenadante do efluente tratado por coagulação com FeCl₃.

***Redução de DQO em relação ao efluente sem nenhum tratamento.

✓ As letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (P<0,05) pelo Teste de Tuckey.

Na Figura 19 visualiza-se que nas concentrações de 0,50 e 0,75 g L⁻¹ as eficiências na remoção de absorvâncias e DQO apresentam-se muito próximas entre si, fato este corroborado através da análise estatística (realizada pelo Teste de Tukey e representadas pelas letras na mesma coluna) da Tabela 9, que mostra que os valores de DQO não são estatisticamente diferentes nestas concentrações. Assim, tem-se um indicativo de que em determinadas

condições, um aumento da concentração do TiO_2 não se reflete em aumento da eficiência do processo na mesma proporção. Alguns autores (Gogate e Pandit, 2004; Pera-Titus *et al.*, 2004) acreditam que o excesso de TiO_2 pode causar um aumento da turbidez da solução, dificultando a passagem da luz (através da solução heterogênea e até o sítio fotocatalítico), isto é, um efeito de blindagem na penetração da energia fotônica diminuindo a fotodegradação. Esses autores também citam que a dosagem ótima do catalisador depende do tipo e da concentração dos poluentes, bem como do índice de geração dos radicais livres, que está relacionado às condições de operação do foto-reator utilizado. No presente caso optou-se por trabalhar com $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 .

4.3.3. Otimização da concentração de peróxido de hidrogênio

Na Figura 20 estão apresentados os resultados dos testes da Etapa 2 para a otimização da concentração de peróxido de hidrogênio, irradiação por 360 min com $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 e $\text{pH}= 3,0$ para o efluente pós-tratamento *via* coagulação/floculação.

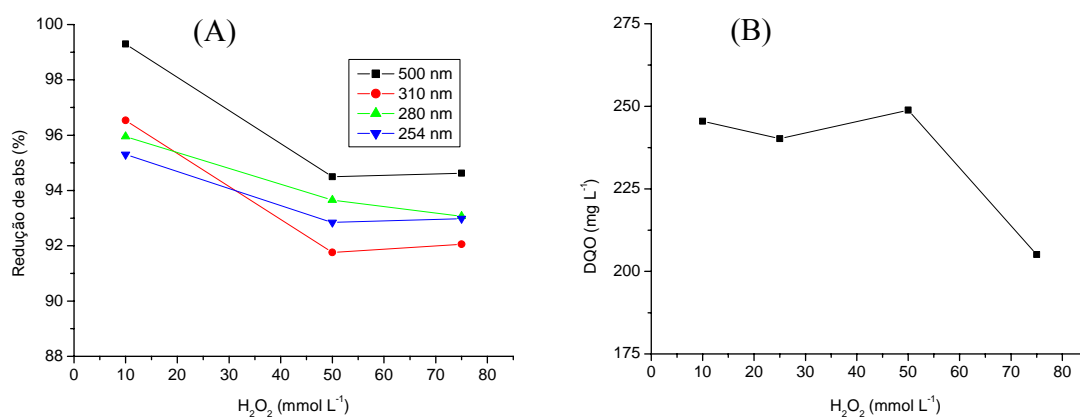


Figura 20. Otimização da concentração de H_2O_2 na fotodegradação. (A) redução de absorvância em diferentes comprimentos de onda; (B) concentração de DQO. Efluente do tratamento combinado. Etapa 1: 80 mg L^{-1} de FeCl_3 e $\text{pH}= 6,0$. Etapa 2: irradiações por 360 min, $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 e $\text{pH}= 3,0$.

Na Tabela 10 estão transcritos os valores de concentração de DQO e de porcentagem de redução de DQO em relação ao efluente coagulado e ao efluente *in natura* obtidos no estudo da influência da concentração inicial de H_2O_2 na fotocatalise, realizada com o sobrenadante do efluente (coagulação com $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 e $\text{pH}= 3,0$).

Tabela 10: Concentração de DQO e suas reduções em relação ao efluente coagulado (com 80,0 mgL⁻¹ de FeCl₃ e pH= 6,0) e em relação ao efluente *in natura* no estudo da [H₂O₂] inicial sobre a fotocatalise (0,50 g L⁻¹ de TiO₂ e pH= 3,0). Amostra irradiada, sobrenadante da coagulação.

H ₂ O ₂ (mmol L ⁻¹)	DQO* (mg L ⁻¹)	% redução DQO sobrenadante**	% redução DQO <i>in natura</i> ***
0	326 ± 4 ^a	31,3	73,7
10	246 ± 1 ^b	48,3	80,2
50	249 ± 10 ^b	47,6	79,9
75	205 ± 4 ^c	56,8	83,5

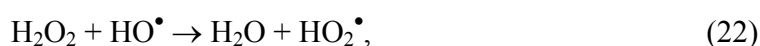
*n=3

** redução de DQO em relação ao sobrenadante do efluente tratado por coagulação com FeCl₃.

***Redução de DQO em relação ao efluente sem nenhum tratamento.

✓ As letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas (P<0,05) pelo Teste de Tuckey.

Dos resultados apresentados na Tabela 10 nota-se que a adição de peróxido de hidrogênio ao meio com TiO₂ reduz significativamente a DQO sugerindo maior mineralização dos compostos degradados (Garcia, 2006). Da análise estatística (realizada pelo Teste de Tukey e representadas pelas letras na mesma coluna) pode-se constatar que para as concentrações de 10 e 50 mmol L⁻¹ os valores de DQO não foram significativamente diferentes entre si, mas esses dois foram estatisticamente diferentes da obtida a 75 mmol L⁻¹. Entretanto esta diferença na DQO não é expressivamente proporcional ao aumento de 50% da concentração de peróxido (para 75 mmol L⁻¹). Segundo Chu e Wong, 2004, o excesso de peróxido de hidrogênio em dadas circunstâncias pode prejudicar a eficiência da foto-reação por diminuir a incidência de luz sobre a superfície do semicondutor, uma vez que o próprio peróxido também absorve radiação. Neste caso favorece-se a fotólise direta do peróxido gerando inicialmente o radical hidroxilo (HO•) que em excesso de peróxido, é convertido a radicais hidroperoxilo (HO₂•), que por sua vez é rapidamente aniquilado, conforme ilustrado no esquema abaixo, por outros radicais hidroxilos. Adicionalmente tem-se que nas reações com a matéria orgânica, o radical hidroperoxilo é menos reativo que o radical hidroxilo (lembra-se que esta espécie é considerada a principal em tratamentos oxidativos):



Conforme se pode observar na Figura 20 A, estranhamente a eficiência de remoção de substâncias coloridas e que absorvem nas regiões UV diminui um pouco com o aumento do teor de H₂O₂ (de 10 para 50 mmol L⁻¹). Como discutido acima, um excesso de peróxido

poderia afetar a ação do radical hidroxilo, mas eventualmente não a ponto de diminuir a remoção de cores.

De qualquer forma a concentração tomada para os ensaios subsequentes foi a de 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 . Ao final da foto-reação, as análises de H_2O_2 residual indicaram que este desaparece após 40 minutos de irradiação.

4.3.4. Comparação das condições de foto-reação e reações de controle

Com o intuito de poder efetuar melhores comparações das condições experimentais empregadas na fotocatalise, na Figura 21 apresentam-se os resultados durante o transcorrer do foto-tratamento a $\text{pH}= 3,0$ em situações de presença e ausência de TiO_2 e H_2O_2 (nas concentrações previamente otimizadas).

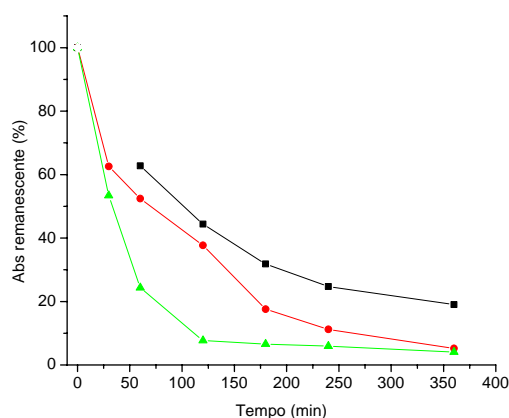


Figura 21. Estudos da presença de TiO_2 e H_2O_2 na absorvância residual em 280 nm durante fotocatalise (efluente coagulado com 80 mg L^{-1} de cloreto férrico e $\text{pH}= 6,0$), $\text{pH}= 3,0$ em: (■) 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 /sem TiO_2 . (●) $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 /sem H_2O_2 (▲) $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 + 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 .

Nesta Figura 21 torna-se mais evidente que o sistema UV/ TiO_2 / H_2O_2 (sistema completo) levou mais rapidamente a diminuição máxima da absorvância nas regiões relativas a grupos aromáticos e alifáticos conjugados, ao final alcançando redução de 94%. Ambos sistemas, sem peróxido - UV/ TiO_2 e sem óxido - UV/ H_2O_2 , foram mais lentos que o sistema completo. Já o sistema dióxido de titânio sozinho (UV/ TiO_2), apesar de lento, também consegue atingir a redução de 94%, a mesma marca observada no sistema completo (Figura 21). Note-se que, em geral, nos sistemas com TiO_2 , a presença ou ausência de H_2O_2 , pouco afeta o nível de

diminuição de absorvâncias (como discutido no item anterior), porém este influencia a velocidade da foto-reação.

Como mostrado na Figura 21, a fotólise na presença de H_2O_2 , mesmo sem o catalisador sólido, causa ataque aos grupamentos aromáticos e alifáticos conjugados dos resíduos por intermédio da reação degradativa direta pelo peróxido foto-ativado (ver discussão adiante).

A Tabela 11 contém as concentrações de DQO e sua redução (comparações ao efluente *in natura* e após o tratamento por coagulação) obtidos ao final de diferentes testes de fotooxidação realizados no sobrenadante (da etapa 1).

Tabela 11: DQO e redução de DQO em relação ao efluente *in natura* e após o tratamento por coagulação. Resultados obtidos das fotooxidações realizadas no efluente da etapa 1 (80 mg L^{-1} de $FeCl_3$ e $pH= 6,0$). (Conforme os casos: $pH= 3,0$; $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 ; 10 mmol de H_2O_2).

	DQO* (mg L^{-1})	% redução DQO sobrenadante**	% redução DQO <i>in natura</i> ***
UV	$441^a \pm 14$	21,8	66,6
UV + H_2O_2	$344^b \pm 2$	39,0	73,9
UV + TiO_2	$326^c \pm 4$	42,1	75,2
UV + H_2O_2 + TiO_2	$246^d \pm 1$	56,4	81,4

*n=3

** redução de DQO em relação ao sobrenadante do efluente tratado por coagulação com $FeCl_3$.

***Redução de DQO em relação ao efluente sem nenhum tratamento.

✓ As letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas ($P < 0,05$) pelo Teste de Tuckey.

Através da Tabela 11 observa-se que todos os tratamentos aplicados levaram a diminuições superiores a 66% na DQO quando comparados ao efluente bruto. A análise estatística mostra que as DQO são estatisticamente diferentes entre si sendo que o crescimento de eficiência na redução desta segue a seguinte ordem: luz < luz + H_2O_2 < luz + TiO_2 < luz + H_2O_2 + TiO_2 , seqüência similar à diminuição de absorvância em 280 nm. Entretanto neste caso a presença de peróxido junto ao TiO_2 causou considerável diminuição de DQO (56,4% contra 42,1%), efeito este não observado no abaixamento de absorvância em 280 nm.

Quanto aos experimentos de degradação térmica (controle), como descritos, foram realizados no foto-reator na presença de TiO_2 e H_2O_2 , com as lâmpadas ligadas, porém deixando as soluções no escuro (cobertas por papel alumínio). Observou-se que apesar da amostra atingir $65 \text{ }^\circ\text{C}$ a degradação da matéria orgânica não ocorreu; resultado concordante com o de Gogate e Pandit, 2004, que não notaram diminuição dos poluentes nos efluentes da indústria papelreira na faixa de 20 a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para o outro experimento de controle onde o sobrenadante do efluente foi submetido a fotólise na ausência de TiO_2 , com e sem peróxido de hidrogênio, verificou-se que a porcentagem de absorvância remanescente foi de, respectivamente 20 e 32 após 6 horas de irradiação. A diferença entre os valores é razoável, indicando que a degradação utilizando-se apenas H_2O_2 como catalisador é aumentada (já mencionado anteriormente). Entretanto a catálise direta por peróxido de hidrogênio foto-ativado, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ (sem TiO_2) apresenta limitações: (1) necessidade de empregar comprimentos de onda próximos a 254 nm e (2) o H_2O_2 possui um coeficiente de absorção de luz menor. Entretanto, quando se aplicou a irradiação na amostra com TiO_2 , a presença de H_2O_2 favorece de forma significativa o tratamento indicando que houve uma maior formação de radicais hidroxilos através da reação do H_2O_2 na superfície do TiO_2 .

4.3.5. Estudos da cinética de fotodegradação

Na Figura 22 mostra-se a degradação do efluente em diferentes tempos de irradiação (sistema UV/TiO_2 e $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$) através da intensidade de absorção monitorada em alguns comprimentos de onda.

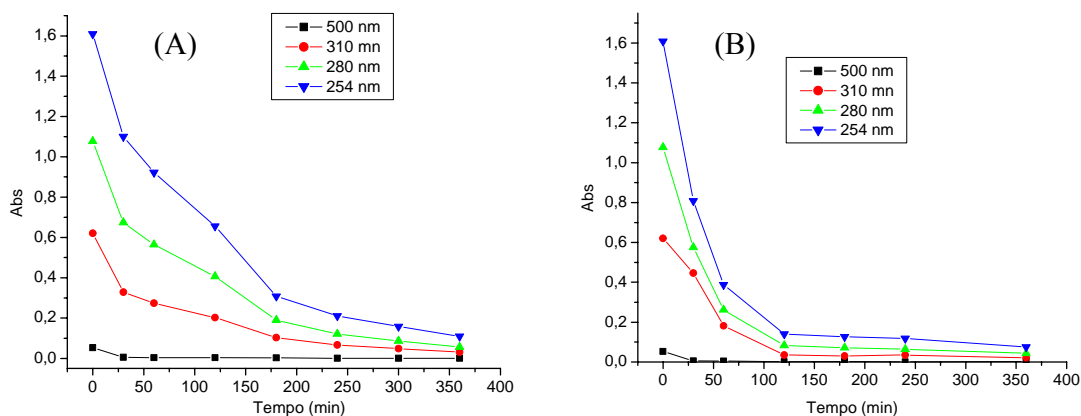


Figura 22. Cinética da fotodegradação realizada em amostras da Etapa 1 (coagulação com $\text{FeCl}_3 = 80 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH} = 6,0$) através da irradiação em $\text{pH} = 3,0$ utilizando-se: (A) $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 e (B) $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{TiO}_2 + 10 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 .

Ao aplicar as equações cinéticas clássicas, verificou-se que o melhor ajuste dos dados experimentais ocorreu para a lei de primeira-ordem. Na Figura 23 apresentam-se os ajustes obtidos com as respectivas regressões lineares para a relação $\{\ln \Delta \text{abs em função do tempo}\}$

aplicado ao processo de foto-decaimento nos quatro comprimentos de onda investigados. Na realidade a foto-reação é de pseudo primeira-ordem, uma vez que a concentração dos demais reagentes e o fluxo luminoso são considerados constantes durante o processo.

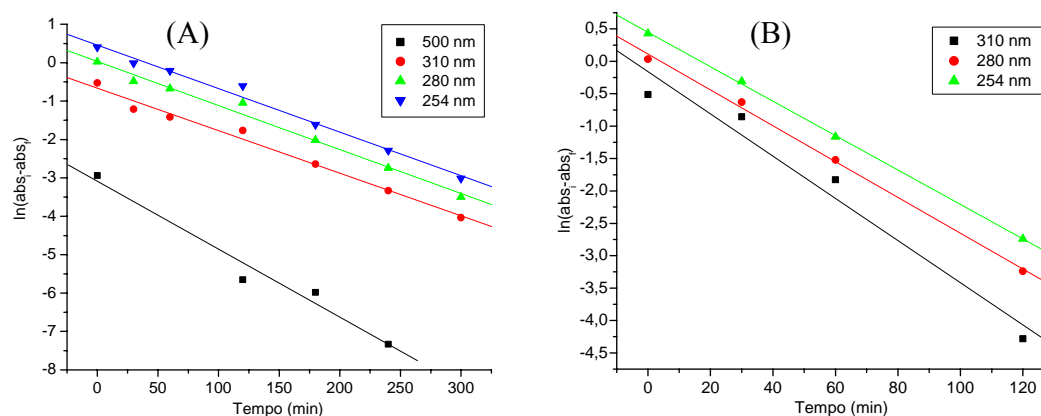


Figura 23. Parâmetros cinéticos do decaimento de primeira-ordem obtidos na amostra de sobrenadante do coagulado (80 mg L^{-1} de FeCl_3 e $\text{pH}= 6,0$) para a fotocatalise realizada a $\text{pH}= 3,0$ na presença de: (A) $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 e (B) $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 + 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 .

Mesmo com a pequena quantidade de pontos, as constantes de velocidade observadas (k), calculadas pelo coeficiente angular adquirido através dos dados da Figura 23, estão apresentadas na Tabela 12 juntamente com os valores de R , k e $t_{1/2}$ (equação 19) para o efluente irradiado nas duas condições.

$$t_{1/2} = (\ln 2) / k \quad (24)$$

Tabela 12: Valores de R , k e $t_{1/2}$ para o efluente pós-coagulação ($\text{FeCl}_3= 80 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{pH}= 6,0$), irradiado por 360 min e $\text{pH}= 3,0$ utilizando-se duas condições: $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 e $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 + 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 .

Parâmetros cinéticos	TiO_2 ($0,50 \text{ g L}^{-1}$)				TiO_2 ($0,50 \text{ g L}^{-1}$) + H_2O_2 (10 mmol L^{-1})		
	254 nm	280 nm	310 nm	500 nm	254 nm	280 nm	310 nm
R	0,994	0,994	0,993	0,985	0,999	0,999	0,981
k (min^{-1})	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$1,11 \cdot 10^{-2}$	$1,77 \cdot 10^{-2}$	$2,66 \cdot 10^{-2}$	$2,76 \cdot 10^{-2}$	$3,26 \cdot 10^{-2}$
$t_{1/2}$ (min)	61,3	60,3	62,5	39,2	26,1	25,1	21,3

As constantes de velocidade observadas, tendo como catalisador apenas o TiO_2 , nos vários comprimentos de onda monitorados são próximas entre si, com exceção da obtida em 500 nm. Neste comprimento de onda o decréscimo mais rápido fica bem representado pelo

baixo valor de $t_{1/2}$, apesar da alta dispersão dos pontos comprometer a acuracidade dos parâmetros cinéticos (visualizada na Figura 23 A e refletida na baixa qualidade do coeficiente de correlação - Tabela 12).

Nos experimentos com a adição de peróxido não se verificaram alterações da ordem de reação, de maneira concordante a Hachem *et al.*, 2001. A adição deste ao TiO_2 resultaram em constantes de velocidade de aproximadamente valores em dobro para as intensidades nos comprimentos de onda correspondentes a anéis aromáticos e grupos alifáticos (Tabela 12). Estes resultados comprovam a participação positiva do peróxido, não somente na quantidade (já apresentado), mas também na velocidade de fotocatalise heterogênea, possivelmente devido ao aumento na geração de radicais hidroxilos conforme mecanismo já discutido. Adicionalmente deve ser mencionado que para o último foto-sistema, foi tentado efetuar-se o monitoramento em 500 nm, porém o decréscimo de intensidade, rápido demais, não permitiu obter-se seus parâmetros de velocidade; a maior reatividade nestes, isto é, nos cromóforos que absorvem na região do visível, provavelmente está associada à rápida perda de ressonância decorrente de preferencial ataque nestes sítios por parte dos grupos radicais livres.

4.3.6. Estudo de mineralização na melhor condição experimental

Na Figura 24 apresenta-se a formação de íons sulfato, o decaimento do valor de DQO e o aumento da condutividade durante a fotocatalise.

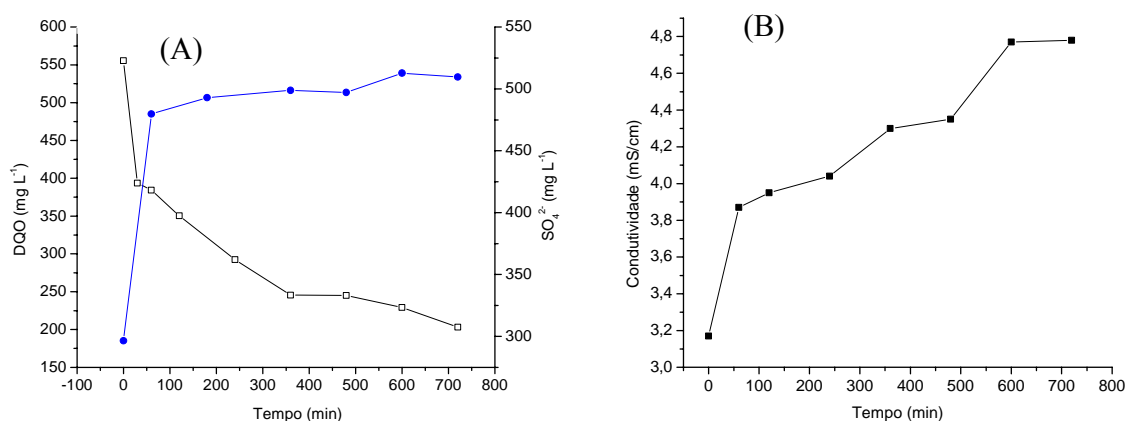


Figura 24. Efluente após etapa 1 (80 mg L^{-1} de FeCl_3 e $\text{pH}= 6,0$) e em diferentes tempos de irradiação, utilizando-se $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 e $\text{pH}= 3,0$. (A) Análise de mineralização do efluente (matéria orgânica) pela diminuição da DQO (\square) e aparecimento de SO_4^{2-} (\bullet); (B) aumento da condutividade.

A análise da amostra fotocatalisada aponta indícios de que tenha ocorrido mineralização do efluente, por exemplo: (1) a formação de íons SO_4^{2-} que se deu com bastante intensidade nos primeiros 60 minutos de irradiação, permanecendo praticamente constante nos períodos subseqüentes; (2) pelo aumento da condutividade, indicando que houve um acréscimo de espécies inorgânicas e orgânicas iônicas no meio. No entanto, não ocorreu alteração na concentração de íons NO_3^- e de PO_4^{3-} , e não houve formação de NH_3 e NO_2^- (resultados não ilustrados).

Pode-se observar através da Figura 24 que a maior redução da DQO ocorreu durante as 6 horas iniciais de irradiação; após este período a redução, não expressiva, sugere que o processo de mineralização dos poluentes foi praticamente completado nesse período.

4.4. Eficiência do tratamento combinado

Tem-se nas Figuras 25, 26 e 27, respectivamente, os resultados obtidos de desaparecimento de absorvância, porcentagem de DQO remanescente e a característica visual do efluente. Em todas as Figuras comparou-se o efluente *in natura* ao tratamento de coagulação/floculação e ao tratamento combinado.

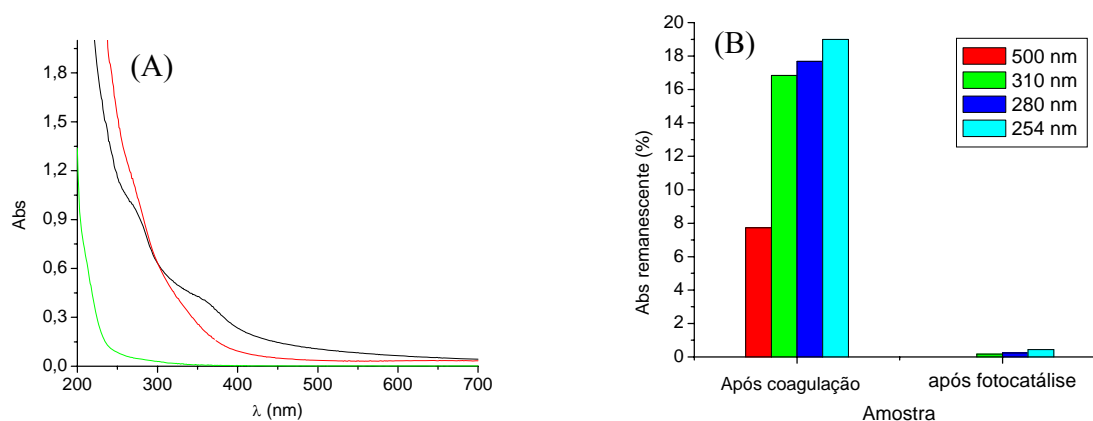


Figura 25. (A) espectros UV-Vis de absorção molecular para (—) o efluente *in natura* (diluído 10 vezes), (—) após coagulação/floculação e (—) após fotocatalise. (B) absorvância residual para o efluente após coagulação/floculação e após fotocatalise. Condições de coagulação/floculação: 80 mg L^{-1} de cloreto férrico e $\text{pH} = 6,0$; e de fotocatalise: $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 + 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 e $\text{pH} = 3,0$.

A coagulação/floculação (Etapa 1) reduziu em 70-80% da absorvância na região dos grupos aromáticos e alifáticos conjugados (254, 280 e 310 nm). Após o tempo de 2 horas de

fotocatálise do sobrenadante, a redução da absorvância nessa região foi mais de 98% em relação ao efluente *in natura* e de mais de 90% em relação ao sobrenadante antes da irradiação.

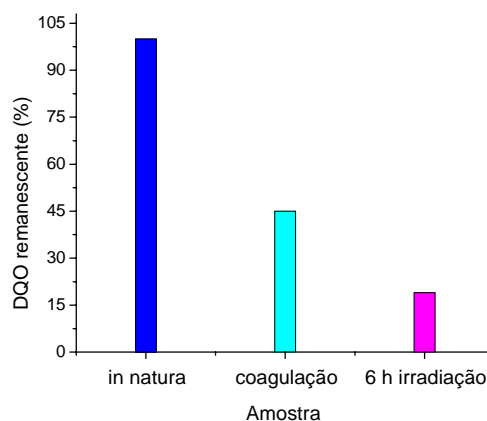


Figura 26. DQO para o efluente *in natura* (■); após a coagulação/floculação (com 80 mg L⁻¹ de cloreto férrico e pH= 6,0) (■); e após o tratamento combinado (6 h de fotocatalise em 0,50 g L⁻¹ de TiO₂ + 10 mmol L⁻¹ de H₂O₂ e pH= 3,0) (■).

Os valores de DQO obtidos foram: para o efluente *in natura* 1303 mg L⁻¹, para o efluente após tratamento via coagulação/floculação 560 mg L⁻¹ e após a combinação de tratamentos 245 mg L⁻¹. Estes resultados demonstram que a seqüência de tratamentos eleva a qualidade da água, sendo que a fotocatalise mineralizou, ou seja, converteu a CO₂ e H₂O aproximadamente 25 % da DQO total (aproximadamente 325 mg L⁻¹).

Os dados de redução de absorvância no efluente após os tratamentos, acima de 98% em comprimentos de onda de 250 a 800 nm, sugerem que os resíduos orgânicos remanescentes do tratamento combinado (responsáveis pelo valor de DQO residual de 245 mg L⁻¹) sejam, em sua maioria, grupos de cadeias simples (absorventes em comprimentos de onda abaixo de 230 nm). Dessa forma, os resultados evidenciam que os compostos orgânicos aromáticos, mesmo que não tenham sido mineralizados a CO₂ e H₂O, sofreram processos oxidativos transformando-os em compostos mais simples e, espera-se, menos tóxicos.

Na Figura 27 apresentam-se fotografias das amostras trabalhadas a fim de propiciar uma visualização dos resultados experimentais para a região visível do espectro.

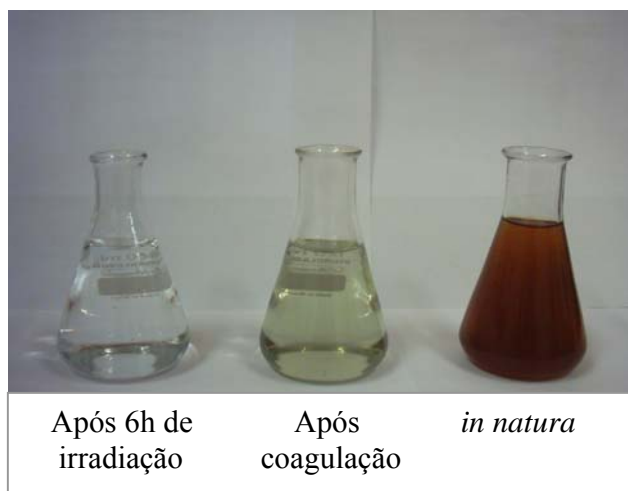


Figura 27. Perfil visual do efluente aquoso antes e após os tratamentos seguindo-se as condições experimentais obtidas nas otimizações.

Como pode ser visto a coloração marrom inicial do efluente (*in natura*) após o tratamento por coagulação diminui consideravelmente, mas ainda está presente no efluente. Entretanto, a combinação seqüencial com a fotocatalise remove com bastante eficiência essa coloração, mesmo em amostras irradiadas por apenas 30 minutos.

4.5. Testes de toxicidade

Os resultados do teste de toxicidade, realizados no efluente *in natura* e após o tratamento por coagulação/floculação (80 mg L^{-1} de cloreto férrico e $\text{pH} = 6,0$) e após o tratamento por fotocatalise ($0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 + 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 e $\text{pH} = 3,0$), utilizando-se a *Artemia salina* como bioindicador, podem ser observados na Figura 28.

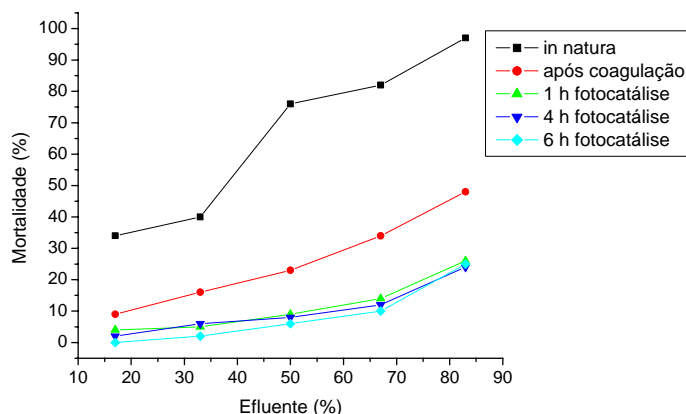


Figura 28. Mortalidade de *Artemia salina* para soluções diluídas com água contendo NaCl, 3,8 g L⁻¹ (v/v, onde as porcentagens representam o teor do efluente) de amostras: (1) *in natura*, (2) após a coagulação e (3) após diferentes tempos de fotocatalise. Todas as amostras tiveram seus pHs corrigidos para a região neutra antes do início dos ensaios.

Para os testes de toxicidade, a análise letal é muito importante para determinar a capacidade que os agentes tóxicos possuem de provocar a morte dos organismos. A LD₅₀ é definida como a concentração do agente tóxico que causa 50 % de mortalidade dos organismos submetidos ao teste.

Conforme mostra o gráfico da Figura 28, o percentual de mortalidade de *Artemia salina* variou com a concentração dos efluentes. O maior índice de mortandade foi observado nos testes realizados com o efluente *in natura*, indicando que a LD₅₀ foi atingida já na solução diluída de aproximadamente 35 %. Após a coagulação e floculação, o índice de mortalidade diminuiu significativamente sendo que a LD₅₀ foi atingida somente com o experimento em que havia a maior quantidade do efluente (~ 83 %).

Os estudos de toxicidade no efluente que foi submetido ao processo combinado indicaram que a taxa de mortalidade após a irradiação diminuiu tão significativamente que mesmo a amostra sem diluição não atingiu a LD₅₀. Quanto aos diferentes tempos de iluminação, observou-se que todos os ensaios resultaram em mortandades muito próximas, permitindo-se afirmar que o tempo mínimo empregado, de 1 hora, parece ser suficiente.

Analisando-se os dados de outra forma, isto é, tomando-se as amostras diluídas parcialmente, por exemplo a de 83 % de diluição (fixa), as irradiadas resultaram em taxas de mortalidade de *Artemias* ao redor de 24 a 26 %, enquanto o efluente após coagulação foi de ~

50 % e o efluente bruto de ~ 97 %. Esse perfil é o mesmo se forem tomados os três tipos de efluentes, independentemente de quanto foi a diluição efetuada (desde que a mesma em todos os efluentes). Esses resultados indicam que os tratamentos efetuados sobre a matéria residual presente no efluente da indústria de papel e celulose levam a diminuição de toxicidade no ambiente aquoso para este micro-crustáceo.

4.6. Estudos de biodegradabilidade

Foi realizada uma terceira coleta do efluente (em novembro de 2006) para o estudo da biodegradabilidade antes e após os tratamentos (ETAPA 1 e ETAPA 2). A coagulação/floculação foi realizada com $80 \text{ mg L}^{-1} \text{ FeCl}_3$ e $\text{pH} = 5,50$. Após o efluente ser submetido ao tratamento primário nas condições citadas, o sobrenadante deste foi irradiado por 4 h com $0,25 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 e 50 mmol L^{-1} de H_2O_2 . Os resultados das análises de DQO, DBO e da biodegradabilidade (razão DBO/DQO) para as amostras *in natura*, após a coagulação/floculação, e após o tratamento combinado estão transcritos na tabela 13.

Tabela 13: Estudo da biodegradabilidade do efluente *in natura* e após os tratamentos.

Amostra	DQO (mg L^{-1})	DBO (mg L^{-1})	Razão DBO/DQO
<i>In natura</i>	1162 ± 3	172 ± 1	0,14
Após coagulação	514 ± 14	257 ± 3	0,50
2 h fotocatalise	204 ± 7	129 ± 2	0,63
4 h fotocatalise	205 ± 6	145 ± 2	0,71

A Tabela 13 mostra que após o tratamento por coagulação/floculação a redução de DQO foi de 56% e a biodegradabilidade foi aumentada para 0,50 indicando que o tratamento biológico poderia ser aplicado com maior eficiência, já que este valor encontra-se acima de 0,40, como discutido anteriormente.

Com a associação da coagulação/floculação a fotocatalise, foram obtidas em 2 horas de tratamento, 82% de redução de DQO, e após este período os valores de DQO permaneceram praticamente constantes. O índice de biodegradabilidade do efluente foi aumentado ainda mais após o tratamento combinado, chegando a 0,63 após 2 h de irradiação e a 0,71 após 4 h de irradiação. Este resultado pode ser considerado muito positivo indicando que a fotocatalise contribui para aumentar a biodegradabilidade do efluente, permitindo-se assim que a DQO remanescente dos tratamentos possa ser eliminada através de tratamento biológico subsequente, um processo simples e de baixo custo.

5. Conclusões

O tratamento do efluente na etapa primária por coagulação/floculação utilizando os sais de ferro como agentes coagulantes foi significativamente eficiente, o que permite substituir os sais de alumínio no tratamento de águas proveniente da indústria papelreira. Esse fato é vantajoso dado a maior toxicidade do alumínio (III) em relação ao ferro (III).

A utilização da quitosana, nas condições trabalhadas, não contribui expressivamente para a redução da DQO e da absorvância em comprimentos de onda de anéis aromáticos, mas reduz a turbidez com maior eficiência, além de promover a sedimentação e a compactação dos sólidos num tempo bem menor.

O sistema UV/TiO₂/H₂O₂ apresentou grande eficiência na proporção e velocidade de oxidação dos poluentes do efluente aquoso comparado com o sistema UV/ H₂O₂ ou UV/TiO₂.

O emprego do tratamento combinado no efluente proporcionou a completa remoção da coloração marrom escura e eliminou aproximadamente 100 % dos seus grupos aromáticos e alifáticos conjugados.

Os resultados de bio-toxicidade mostraram que houve uma diminuição de compostos tóxicos após a coagulação e floculação, sendo este efeito mais acentuado após o uso do tratamento combinado nos efluentes. A indicação de que os processos degradativos levam a formação de subprodutos menos tóxicos do que os contidos no efluente *in natura* estimulam a utilização do tratamento investigado.

Os testes de biodegradabilidade indicaram que após os tratamentos, a matéria orgânica remanescente no efluente tornou-se biodisponível, podendo ser eliminada com tratamento biológico.

Este processo combinado pode vir a ser empregado nas indústrias, não somente as de papel e celulose, a fim de diminuir o impacto das águas residuais no meio ambiente.

6. Referências

- Aboulhassan, M. A.; Souabi, S.; Yaacoubi, A.; Baudu, M.; Improvement of paint effluents coagulation using natural and synthetic coagulant aids. *Journal of Hazardous Materials IN PRESS*, **2006**.
- Ali, M., Sreekrishnan, T. R., Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review; *Advances in Environmental Research* 5, 175-196, **2001**.
- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R.; Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53, 51–59, **1999**.
- APHA – American Public Health Association. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. AWWA, WPCF Washington, D.C, **1998**.
- Atkins, P.; Jones, L; *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*, 3^a edição, Porto Alegre: Bookman, pp.482, **2006**.
- Azevedo, F. A.; Chasin, A. A. M.; *As bases toxicológicas da ecotoxicologia*, São Carlos: RIMA 2003, São Paulo: Intertox, 2003.
- Barany, S.; Szepesszentgyfgyi, A.; Flocculation of cellular suspensions by polyelectrolytes. *Advances in Colloid and Interface Science* 111, 117–129, **2004**.
- Barros, M. J.; Nozaki, J.; *Redução de Poluentes de Efluentes das Indústrias de Papel e Celulose pela Floculação/Coagulação e Degradação Fotoquímica*. *Química Nova* 25 (5), **2002**.
- Brasil, leis, etc. Resolução CONAMA n° 20, de 18 de junho de 1986. Conselho Nacional do Meio Ambiente, **1986**.
- Brasil, leis, etc. Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente, **2005**.
- Bratskaya, S.; Schwarz, S.; Chervonetsky, D.; Comparative study of humic acids flocculation with chitosan hydrochloride and chitosan glutamate. *Wat. Res.* 38, 2955–2961, **2004**.
- Castritsi-Catharios, J.; Bourdaniotis, N; Persoone, G; A new simple method with high precision for determining the toxicity of antifouling paints on brine shrimp larvae (*Artemia*): First results. *Chemosphere* 67, 1127–1132, **2007**.
- Chamarro, E.; Marco, A.; Esplugas, S.; Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Wat. Res.* 35 (4), 1047-1051, **2001**.

- Chapman, P. M.; Determining when contamination is pollution – Weight of evidence determinations for sediments and effluents. *Environment International*, IN PRESS, **2006**.
- Chen, C.-C. Degradation pathways of Ethyl Violet by photocatalytic reaction with ZnO dispersions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, IN PRESS, **2006**.
- Cheng, W. P.; Comparison of hydrolysis/coagulation behavior of polymeric and monomeric iron coagulants in humic acid solution. *Chemosphere* 47, 963–969, **2002**.
- Chu, W.; Wong, C.C.; The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations. *Wat. Res.* 38, 1037–1043, **2004**.
- Cuzzola, A.; Bernini, M.; Salvadori, P.; A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 36, 231–237, **2002**.
- Daneshvar, N.; Salari, D.; Khataee, A.R.; Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157, 111–116, **2003**.
- Delgado, S.; Diaz, F.; Garcia, D.; Otero, N.; Behaviour of inorganic coagulants in secondary effluents from a conventional wastewater treatment plant. *Filtration & Separation*, 43-46, sep. **2003**.
- Dias, A.; Aires, C.; Silva, M.; Catarino, R.; Testes de toxicidade em *Artemia salina*: Contaminante (K₂CrO₇) e efluentes químicos (tratado e não tratado). Universidade do Algarve, Faculdade de Ciências do Mar e do Ambiente. Faro, Junho de **2002**.
- Divakaran, R.; Pillai, V. N. S.; Flocculation of kaolinite suspensions in water by chitosan. *Wat. Res.* 35(16), 3904–3908, **2001**.
- Divakaran, R.; Pillai, V. N. S.; Flocculation of river silt using chitosan. *Wat. Res.* 36, 2414–2418, **2002**.
- Divakaran, R.; Pillai, V. N. S.; Mechanism of kaolinite and titanium dioxide flocculation using chitosan—assistance by fulvic acids? *Wat. Res.* 38, 2135-2143, **2004**.
- Duan, J.; Gregory, J.; Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science* 100 (102), 475–502, **2003**.
- Eckenfelder, W. W.; *Industrial Water Pollution Control*, Mc Graw-Hill, New York, 1966.

- Esplugas, S.; Giménez, J.; Contreras, S.; Pascual, E.; Rodríguez, M.; Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research* 36, 1034–1042, **2002**.
- Faisal, M.; Tariq, A. M.; Muneer, M.; Photocatalysed degradation of two selected dyes in UV-irradiated aqueous suspensions of titania. *Dyes and Pigments* 72, 233-239, **2007**.
- Favilla, M.; Macchia, L.; Gallo, A.; Altomare, C.; Toxicity assessment of metabolites of fungal biocontrol agents using two different (*Artemia salina* and *Daphnia magna*) invertebrate bioassays. *Food and Chemical Toxicology* 44, 1922–1931, **2006**.
- Garcia, J. C. “Degradación Fotocatalítica Artificial e Solar de Efluentes Têxteis por Processos Oxidativos Avançados Utilizando TiO₂”. **2006**. Tese (doutorado em química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil.
- 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, 501–551, **2004**.
- Golob, V.; Vinder, A.; Simonic, M.; Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dyes and Pigments* 67, 93-97, 2005.
- Hachem, C.; Bocquillon, F.; Zahraa, O.; Bouchy, M.; Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. *Dyes and Pigments* 49, 117–125, **2001**.
- Hankins, N. P.; Lu, N.; Hilal, N.; Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation. *Separation and Purification Technology* IN PRESS, **2006**.
- Haque, M.M.; Muneer, M.; TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a textile dye derivative, bromothymol blue, in aqueous suspensions. *Dyes and Pigments* xx, 1-6, **2006**.
- Joo, D. J.; Shin, W. S.; Choi, J. H.; Choi, S. J.; Kim, M. C.; Han, M. H.; Ha, T. W.; Kim, Y. H.; Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer. *Dyes and Pigments* xx, 1-6, **2005**.
- Kirk – Othmer; *Encyclopedia of Chemical Technology* 3^a ed., New York: John Wiley Sons, **1981**.
- Lacorte, S.; Latorre, A.; Barceló, D.; Rigol, A.; Malmqvist, A.; Welander, T.; Organic compounds in paper-mill process waters and effluents. *Trends in Analytical Chemistry* 22(10), 725-737, **2003**.

- Leme, F. P.; Engenharia do saneamento ambiental, Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, **1982**.
- Li, H.; Du, Y.; Xua, Y.; Zhanb, H.; Kennedyc, J. F.; Interactions of cationized chitosan with components in a chemical pulp suspension. *Carbohydrate Polymers* 58, 205–214, **2004**.
- Lindsay, J.; Metcalf, J.S.; Codd, G.A.; Protection against the toxicity of microcystin-LR and cylindrospermopsin in *Artemia salina* and *Daphnia* spp. by pre-treatment with cyanobacterial lipopolysaccharide (LPS). *Toxicon* 48, 995–1001, **2006**.
- Machado, A. E. H.; Miranda, J. A.; Freitas, R. F.; Duarte, E. T. F. M.; Ferreira, L. F.; Albuquerque, Y. D. T.; Ruggiero, R.; Sattler, C; Oliveira, L; Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 155, 231–241, **2003**.
- Mahmoodi, N. M.; Arami, M.; Limaee, N. Y.; Tabrizi N. S.; Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor. *Journal of Colloid and Interface Science* 295, 159–164, **2006**.
- Meira, J. C. R.; “Chorume do Aterro Sanitário de Goiânia: Tratamento por Floculação/Coagulação/Degradação Fotoquímica e Custos Operacionais”. **2003**. 125p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, UFSC, Florianópolis.
- 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, 31, **1982**.
- Morais, J. L.; Sirtori, C.; Peralta – Zamora, P. *Química Nova*. 29 (1) 20 – 23, **2006**.
- Neppolian, B; Choi, H. C.; Sakthivel, S; Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. *Journal of Hazardous Materials B* 89, 303-317, **2002**.
- Nunes, B. S.; Carvalho, F. D.; Guilhermino, L. M.; Stappen, G. V.; Use of the genus *Artemia* in ecotoxicity testing (Review). *Environmental Pollution* 144, 453-462, **2006**.
- Nunes, J. A.; Tratamento físico-químico das águas residuárias industriais, 2ª edição, Aracajú; Gráfica Editora J. Andrade, **1996**.
- Pavanelli. G.; Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada. São Carlos, **2001**. 216 p. Dissertação (Mestrado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

- Pekakis, P. A.; Xekoukoulotakis, N. P.; Mantzavinos, D.; Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis. *Wat. Res.* 40, 1276 – 1286, **2006**.
- Pelegrini, N. N. B.; Paterniani, J. E. S.; Pelegrini, R.; Água para consumo, um bem limitado. Site: www.ceset.unicamp.br/lte, **2005**.
- Pera-Titus, M.; García-Molina, V.; Baños M. A.; Giménez, J.; Esplugas, S.; Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental* 47, 219–256, **2004**.
- Peralta-Zamora, P.; Espósito, E.; Reyes, J.; Duran, N.; Remediação de efluentes da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. *Química Nova* 20 (2), 186– 190, **1996**.
- Pinotti, A.; Bevilacqua, A.; Zaritzky, N.; Optimization of the flocculation stage in a model system of a food emulsion waste using chitosan as polyelectrolyte. *Journal of Food Eng.* 32, 69 – 81, **1997**.
- Pinotti, A.; Zaritzky, N.; Effect of aluminum sulfate and cationic polyelectrolytes on the destabilization of emulsified wastes. *Waste Management* 21, 535-542, **2001**.
- Pokhrel, D.; Viraraghavan, T.; Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review. *Sci.Total Environ.* 333, 37– 58, **2004**.
- Qamar, M.; Muneer, M.; Bahnemann, D.; Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management* 80, 99–106, **2006**.
- Rao, V. V. B.; Rao, S. R. M.; Adsorption studies on treatment of textile dyeing industrial effluent by flyash. *Chemical Engineering Journal* 116, 77–84, **2006**.
- Richter, C. A.; Netto, J. M. A.; Tratamento de água: Tecnologia atualizada, 5^a reimpressão, São Paulo; Editora Edgard Blücher LTDA, **2003**.
- Rodrigues, A. G.; Caetano, G. G. I.; Borges, M. B.; Santos, C. A.; Cardoso, G.S.; Toxicidade por *Microcystis* em Goiás: estudos dos efeitos tóxicos em camundongos e *Artemias salinas*. *Estudos: Revista da Universidade Católica de Goiás* 31 (9), 1595-1606, set. **2004**.
- Rossini, M.; Garrido, J. G.; Galluzzo, M.; Optimization of the coagulation-flocculation treatment: influence of rapid mix parameters. *Wat. Res.* 33(8), 1817-1826, **1999**.
- Roussy, J.; Vooren, M. V.; Brian, D. A.; Guibal, E.; Influence of chitosan characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions. *Wat. Res.* 39, 3247-3258, **2005**.

- Santos, C. P.; Reis, I. N.; Moreira, J. E. B.; Brasileiro, L. B.; Papel: como se fabrica? Química Nova Na Escola (14), 3 -7, nov. **2001**.
- 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 Quím. 29, 19 – 26, **2004**.
- Singh, H.K.; Saquib, M.; Haque; M.M.; Muneer, M.; Heterogeneous photocatalysed degradation of 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous suspensions. Journal of Hazardous Materials, IN PRESS, **2006**.
- Song, Z.; Williams, C.J.; Edyvean, R.G.J.; Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. Desalination 164, 249-259, **2004**.
- Srivastava, C. V.; Mall, I. D.; Mishra, I.; Treatment of pulp and paper mill wastewater with poly aluminium chloride and bagasse fly ash. Colloids and Surfaces A 260, 17-28, **2005**.
- Stephenson, R. J.; Duff, S. J. B.; Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent—I. Removal of carbon, colour and turbidity. Wat. Res. 30(4), 781-792, **1996**.
- Strand, S. P.; Nordengen, T.; Østgaard, K.; Efficiency of chitosans applied for flocculation of different bacteria. Wat. Res. 36, 4745-4752, **2002**.
- Strand, S. P.; Varum, K. M.; Østgaard, K; Interactions between chitosans and bacterial suspensions: adsorption and flocculation. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 27, 71-81, **2003**.
- Wang, Y.; Hong, C.; Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2- chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions. Wat. Res. 33 (9), 2031–2036, **1999**.
- Wong, S.S.; Teng, T. T.; Ahmad, A. L.; Zuhairi, A.; Najafpour, G.; Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation. Journal of Hazardous Materials, IN PRESS, **2006**.