

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA NA REDUÇÃO DA DQO DE
EFLUENTE SEMITRATADO DE PROCESSOS DE EXTRAÇÃO
VEGETAL**

GIOVANA GIOVANNI

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas da Unesp - Campus de Botucatu,
para obtenção do título de Mestre em Agronomia
– Área de Concentração em Energia na
Agricultura.

BOTUCATU – SP
Fevereiro – 2004

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

**DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA NA REDUÇÃO DA DQO
(DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO) DE EFLUENTE
PROVENIENTE DE PROCESSOS DE EXTRAÇÃO VEGETAL**

GIOVANA GIOVANNI

Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo de Oliveira Florentino

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas da Unesp - Campus de Botucatu,
para obtenção do título de Mestre em Agronomia
– Área de Concentração em Energia na
Agricultura.

BOTUCATU – SP
Fevereiro – 2004

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Arioaldo de O. Florentino, pela oportunidade do aprendizado, orientação, discrição e seriedade.
- Ao Prof. Dr. José Pedro Serra Valente, pela sua dedicação, co-orientação, acompanhamento, esclarecimentos, simplicidade e alegria.
- Ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.
- À Deus e à Jesus, pela oportunidade concedida.
- E aos demais colegas que me ajudaram durante o decorrer da pesquisa.

SUMÁRIO

	Páginas
1. Resumo	01
2. Summary	03
3. Introdução	05
3.1. Fotocatálise e Aplicações	09
4. Característica do Efluente da Indústria de Extração Vegetal	13
4.1. Etapas do Processo de Extração Vegetal	13
4.1.1. Preparo da Matéria-prima	13
4.1.2. Extração com Solventes	14
4.1.2.1. Tipos de Solvente	16
4.2. Tratamento do Efluente da Indústria de Extração Vegetal	16
4.2.1. Tratamento Físico-químico	17
4.2.1.1. Tanque de Equalização	17
4.2.1.2. Tanque de Mistura e Ajuste de pH	17
4.2.1.3. Tanque de Sedimentação	17
4.2.1.4. Tanque Adensador de Lodo	17
4.2.1.5. Filtro Prensa	18
4.2.2. Tratamento Biológico	18
4.2.2.1. Lagoa Anaeróbia	18
4.2.2.2. Lodo Ativado	19
4.2.2.3. Lagoa de Lodo	20
4.2.2.4. Lagoa de Estabilização	20

5. Materiais e Métodos	22
5.1. Caracterização da Amostra	22
5.2. Teste Fotocatalítico	23
5.3. Estudos de Coagulação-floculação	24
6. Resultados e Discussão	25
6.1. Fotodegradação da Matéria Orgânica	25
6.2. Coagulação-floculação da Suspensão de TiO_2	31
6.2.1 Coagulação-floculação Utilizando Efluente de Indústria de Extração Vegetal	38
7. Conclusão	40
8. Referências Bibliográficas	41

LISTA DE TABELAS

	Páginas
Tabela 1. Solventes apropriados para cada tipo de princípio ativo	16
Tabela 2. Resultados médios das determinações físico-químicas	26
Tabela 3. Percentagem de fotodegradação, após três horas de fotocatalise, para diferentes pH e DQO inicial	28
Tabela 4. Sedimentação de suspensões de TiO_2 , $0,5\text{g L}^{-1}$ em água destilada e água da rede pública com adição de $0,1\text{g L}^{-1}$ de sulfato de alumínio e sem adicionar, em função do pH. Após 60min de sedimentação em $T=23,0^\circ\text{C}$. Turbidez inicial maior que 4000 NTU	34
Tabela 5. Resultados de Coagulação-floculação da Amostra de Efluente Industrial em pH 4,0. Sulfato de alumínio $0,2\text{g L}^{-1}$ e TiO_2 $0,5\text{g L}^{-1}$	38
Tabela 6. Resultados médios das determinações físico-químicas pós coagulação-floculação	39

LISTA DE FIGURAS

	Páginas
Figura 1. Mecanismo geral da fotocatálise (ROBERT & MALATO, 2002)	11
Figura 2. Sistemas de lodos ativados, utilizados no tratamento de efluentes de extração vegetal (VILLEN, 2001)	19
Figura 3. Mecanismo do tratamento biológico aeróbio (VILLEN, 2001)	20
Figura 4. Efeito do pH na fotodegradação da matéria orgânica do efluente de extração vegetal de DQO 43 mg L ⁻¹	27
Figura 5. Efeito do pH na fotodegradação da matéria orgânica do efluente de extração vegetal, semitratado, com DQO 27 mg L ⁻¹	28
Figura 6. Efeito da adição de persulfato em pH = 4,0 e DQO de 27 mg L ⁻¹	31
Figura 7. Representação esquemática dos grupos OH: sítios A, o grupo OH está ligado a um só átomo de titânio; sítios B, o grupo OH está ligado a dois átomos de titânio; sítios C, arestas do cristal (CANDAL et al., 2001)	32
Figura 8. Sedimentação da suspensão de TiO ₂ em pH 7,0 com e sem adição de sulfato de alumínio em função do tempo. Suspensões de TiO ₂ (P25 da Degussa) em concentrações de 0,5g L ⁻¹ . Sulfato de alumínio 0,1g L ⁻¹ . T=23,0°C	36
Figura 9. Sedimentação de suspensões de 0,5g L ⁻¹ de TiO ₂ P25 em pH = 4,4 em função da concentração de sulfato de alumínio após 60min. T=23,0 °C	37

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA NA REDUÇÃO DA DQO DE EFLUENTE SEMITRATADO DE PROCESSOS DE EXTRAÇÃO VEGETAL. Botucatu, 2003. 49p.

Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Autor: GIOVANA GIOVANNI

Orientador: ARIIVALDO de O. FLORENTINO

1. RESUMO

As águas residuárias dos processos de extração vegetal para fins farmacêuticos apresentam elevada DQO (Demanda Química de Oxigênio) e orgânicos persistentes que não são eliminados pelos tratamentos de resíduos líquidos convencionais. Atualmente, a fotocatalise heterogênea vêm se destacando como processo de oxidação avançado (POA) capaz de mineralizar compostos persistentes responsáveis pela poluição do meio ambiente aquático. Este trabalho tem o propósito de descontaminar o efluente semi-tratado de um indústria de extração vegetal, situada na região de Botucatu, São Paulo, Brasil; para seu posterior reuso, a fotocatalise (TiO_2 em suspensão) foi aplicada. Foram realizados testes com variação do pH da amostra em que se obteve maior eficiência de fotodegradação em pH 4,0. Foi testado a adição de persulfato de potássio em várias concentrações, constatando que a adição $0,1 \text{ g L}^{-1}$ favorece a degradação dos poluentes mais persistentes remanescentes do efluente semi-tratado. Finalmente, com o objetivo de remover o TiO_2 da suspensão foram realizados testes de coagulação-floculação, na presença de sulfato de alumínio e pH 4,0. O tempo de decantação do material em suspensão foi de 30 minutos, DQO final de $2,5 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$

e a turbidez final de 2 NTU. A fotocátalise contribuiu para a remoção de tóxicos persistentes, redução da DQO, eliminação de odores e redução da turbidez do efluente.

Palavras chaves: fotocátalise, extração vegetal, persulfato, coagulação-floculação.

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION IN THE REDUCTION OF THE DQO OF PRETREATED WASTEWATER OF PROCESS OF VEGETABLE EXTRACTION.

Botucatu, 2003. 49p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: GIOVANA GIOVANNI

Adviser: ARIIVALDO de O. FLORENTINO

2. SUMMARY

The wastewater of vegetable extraction process (for pharmaceutical use) present increased DQO (Chemistry Demand of Oxygen) and bio-recalcitrant organic contaminant that are not eliminated by conventional wastewater treatments. Presently, the heterogen photocatalysis is been outstanding as advanced oxidation process (AOP) capable of decaying of recalcitrant compounds, responsible for the pollution of the aquatic environment. This paper have to purpose of descontaminate the pretreated wastewater by vegetable extraction industry, located in Botucatu region, São Paulo, Brazil; the photocatalysis (TiO_2 suspension) was applicated, for it is future reuse. Experiments were carried out with various pH samples with efficient results of photodegradation in pH 4,0. Experiments with the peroxydisulphat addition have done in various concentrations, concluding that it is minimum addition ($0,1 \text{ g L}^{-1}$) favours the degradation speed of the most recalcitrants pollutants of the pretreated wastewater. Eventually, experiments of coagulation-floculation have been done to remove the TiO_2 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) from the suspension, in presence of aluminium sulphate ($0,2 \text{ g L}^{-1}$) and pH 4,0. The time of decantation of the suspension material was 30 minutes, the final turbidity 2 NTU and final DQO $2,5 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. The photocatalysis contributed to remove recalcitrant

organic compounds, to reduce the DQO, eliminated the smell and to reduce the wastewater turbidity.

Keywords: photocatalysis, vegetable extraction, peroxydisulphat, coagulation-flocculation.

3. INTRODUÇÃO

Em uma era de globalização e rápido desenvolvimento de novas tecnologias, nas diversas áreas econômico-sociais, há uma preocupação com a escassez dos recursos naturais indispensáveis à sobrevivência humana. A Organização das Nações Unidas no ano de 2000, em seu relatório constatou que o homem utiliza anualmente 54% das reservas disponíveis de água doce e o consumo aumentará para 70% até 2005. O aumento da demanda é resultado do crescimento populacional no planeta e melhoria no padrão de vida. Nos últimos 40 anos, a população mundial dobrou, chegando aos atuais 6,1 bilhões de habitantes. Todavia, a distribuição do consumo é bastante irregular sendo que 86% da água potável é consumida pelos países desenvolvidos, com a concentração de 20% da população mundial (BARRETO, 2001).

O Brasil, conhecido por sua enorme quantidade de recursos hídricos, contém cerca de 12% de toda a água corrente do planeta, mesmo assim não escapou da crise de abastecimento mundial. A Agência Nacional das Águas (ANA), órgão vinculado ao Ministério do Meio Ambiente, revelou que 70% das bacias hidrográficas do Sul e Sudeste, regiões onde se concentram 58% da população brasileira apresentam alto nível de contaminação por rejeitos domésticos e industriais, incluindo vários tipos de compostos tóxicos. A proteção do meio ambiente, contra a poluição de origem industrial, nos países em desenvolvimento como o Brasil, é um problema centralizado nos seguintes aspectos: a) um controle ambiental seguro; b) obtenção de informação técnica referente aos melhores meios de que se dispõe para controlar a poluição; c) obtenção de emprego de técnicas de combate à poluição ambiental e de pessoal especializado na aplicação das mesmas; d) desenvolver, selecionar ou adaptar técnicas de controle e remediação (BRAILE & CAVALCANTI, 1993; BARRETO, 2001).

O saneamento básico e ambiental é sem dúvida uma das importantes ferramentas sócio-econômicas que não vem sendo convenientemente utilizada em favor da população e do meio ambiente. Vemos que a disposição de águas residuárias brutas é feita, em sua maioria, no solo ou em corpos d'água (receptores naturais) como lagoas, represas, rios e oceanos. Dependendo da carga orgânica lançada os resíduos provocam degradação parcial ou total do ambiente (solo, água, ar). As estações de tratamentos de águas residuárias tem a finalidade de favorecer o saneamento básico e ambiental. No entanto, é necessário otimizar os processos e minimizar custos, para a maior eficiência de remoção da matéria orgânica, respeitando-se as restrições impostas pela proteção do corpo receptor e pelas limitações de recursos disponíveis.

Os despejos das indústrias de extração vegetal constituem um tipo particular de despejos químicos, pois englobam os resíduos da síntese de sua matéria-prima via síntese química direta ou por fermentações e extrações. Além destes resíduos, em geral os despejos destas indústrias contêm material biologicamente ativo, que podem contaminar a água através das operações de lavagem e limpeza de tanques misturadores; lavagem da área de fabricação; lavagem das áreas de pesagem; lavagem e limpeza de máquinas em geral (BRAILE & CAVALCANTI, 1993). Assim sendo, apresentam características muito próprias em que as observações válidas para um caso, quase nunca são válidas para outro.

Uma das propostas para solucionar ou minimizar a contaminação/poluição dos corpos d'água é o tratamento dos efluentes industriais, visando a reutilização na própria indústria, mediante pré-requisito de qualidade. A grande vantagem da utilização da água de reuso, é a de preservar a água potável, reservando-a exclusivamente para o atendimento das necessidades que exijam a sua potabilidade para o abastecimento humano.

O reaproveitamento ou reuso da água é o processo pelo qual a mesma, tratada ou não, é reutilizada para o mesmo ou outro fim. Essa reutilização pode ser direta ou indireta, decorrente de ações planejadas ou não.

O reuso indireto não planejado da água ocorre quando a água, utilizada em alguma atividade humana, é descarregada no meio ambiente e novamente utilizada a jusante, em sua forma diluída, de maneira não intencional e não controlada. Caminhando até o ponto de captação para o novo usuário a mesma está sujeita às ações naturais do ciclo hidrológico (diluição e autodepuração).

Para o reuso indireto planejado da água, os efluentes depois de tratados são descarregados de forma planejada nos corpos de águas superficiais ou subterrâneas, para serem utilizados a jusante, de maneira controlada, no atendimento de algum uso benéfico. O reuso indireto planejado da água pressupõe que existam controles sobre eventuais novas descargas de efluentes no caminho, garantindo assim, que o efluente tratado estará sujeito apenas a misturas com outros efluentes que possuam requisitos de qualidade do reuso objetivado.

No caso do reuso direto planejado das águas ocorre quando os efluentes, após tratados, são encaminhados diretamente de seu ponto de descarga até o local do reuso, sem prejudicar o meio ambiente. E o caso com maior ocorrência é o uso na indústria ou para irrigação.

Dentre os casos citados anteriormente a reciclagem da água é o reuso interno da água, antes de sua descarga em um sistema geral de tratamento ou outro local de disposição. Essas tendem como fonte suplementar de abastecimento do uso original. Esse é um caso particular do reuso direto planejado (www.uniagua.org.br).

A fotocatalise heterogênea tem recebido grande destaque como processo de oxidação avançado (POA) para degradar compostos orgânicos persistentes e eliminar microrganismos presentes, possibilitando o reuso da água para os mais variados fins. A vantagem deste

processo está no fato de ser uma tecnologia sustentável, por poder utilizar a energia solar (ALBERICI et al., 1995) e por levar à total mineralização dos contaminantes sejam eles moléculas simples ou complexas.

O procedimento mais eficiente para tratamento de águas contaminadas utiliza suspensões de dióxido de titânio (TiO_2), no entanto, a recuperação ou separação deste óxido dificulta o uso desta técnica em grande escala. Para contornar estas dificuldades muitos pesquisadores estudam a imobilização do TiO_2 em suportes, na forma de filmes, porém esbarram na redução da eficiência do processo devido a diminuição do transporte de massa para a superfície do catalisador. A separação das partículas de TiO_2 da suspensão, pela filtração convencional é lenta, cara e de baixa eficiência, sendo portanto, necessários estudos para encontrar as melhores condições de sedimentações para aumentar o desempenho da separação.

Desta forma, neste trabalho foi estudada a aplicação da fotocatalise heterogênea no tratamento de águas residuárias de uma indústria de extração vegetal (para fins farmacêuticos) da região de Botucatu – SP, objetivando o reaproveitamento da água. O fotocatalisador utilizado foi o TiO_2 P25 da Degussa e os experimentos de fotodegradação foram realizados em função do pH e da adição do persulfato de potássio como coadjuvantes de degradação. Foram estudadas também as melhores condições para coagulação-floculação do TiO_2 da suspensão.

3.1. Fotocatálise e Aplicações

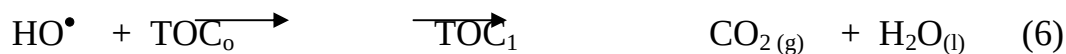
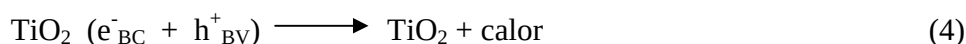
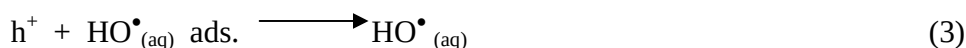
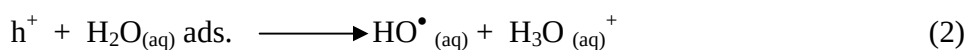
O estudo da fotocatálise heterogênea e sua aplicação vêm se expandindo através dos anos, sendo constatada sua eficiência para degradação de compostos orgânicos como os alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes levando-os a total mineralização, gerando CO_2 , H_2O e íons presente.

Nogueira & Jardim (1998) relatam que além de contaminantes orgânicos, compostos inorgânicos como HCN e H_2S também são passíveis de fotooxidação, sendo destruídos com boa eficiência com relação aos métodos de oxidação convencionais. Além disso, apresenta grande eficiência de degradação de várias classes de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa incluindo álcoois, cetonas, alcanos, alcenos clorados e éteres e pode ser aplicado para remediação de solos, desinfecção de águas contaminadas e desodorização de ambientes (NISHIKAWA & TAKAHARA, 2001).

O mecanismo da fotocatálise heterogênea se baseia na ativação de um semicondutor (Figura 1), geralmente o TiO_2 , pela luz solar ou artificial (radiação UV-Vis). A interação da luz com o semicondutor excita elétrons da banda de valência para a banda de condução. A excitação produz lacunas (h^+) na banda de valência que atuarão como sítios oxidantes, enquanto os elétrons (e^-) fotogerados combinam com o oxigênio dissolvido evitando a recombinação do par elétron buraco (lacuna) (ZIOLLI & JARDIM, 1998; NOGUEIRA & JARDIM, 1998; SAFARZADEH-AMIRI et al., 1996; MINERO et al., 1996). Além disso, o oxigênio reduzido por elétrons da banda de condução, forma inicialmente o íon-radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e posteriormente peróxidos (ZIOLLI & JARDIM, 1998; NOGUEIRA & JARDIM, 1998). Estes últimos podem reagir com elétrons fotogerados (ou íon-radical superóxido) formando radicais $\text{HO}^\bullet$ (ZIOLLI & JARDIM, 1998). Neste mecanismo, a água

adsorvida no semicondutor atua no processo catalítico, tanto a água molecular quanto a dissociada (grupos OH^- ligados na superfície do TiO_2) reagem com as lacunas h^+ fotogeradas (eq 1 – 3), para formar radicais hidroxilas, $\text{HO}^\bullet$, altamente oxidantes ($E^0 = 2,8\text{V}$) (NOGUEIRA & JARDIM,1998), que degradam a matéria orgânica em gás carbono (CO_2) e água (H_2O).

Desta forma, a eficiência do processo fotocatalítico depende da competição entre a formação de radicais hidroxilas (equações 2 e 3) e a recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (equação 4).



Nesse esquema TOC_0 significa o teor de carbono orgânico inicial e TOC_1 os possíveis intermediários.

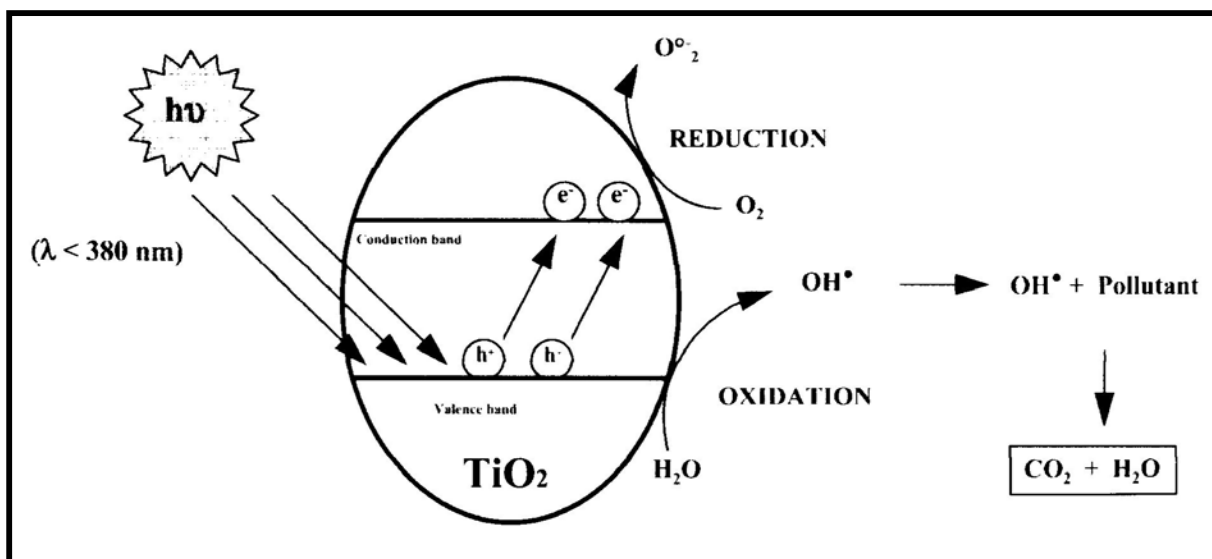


Figura 1. Mecanismo geral da fotocatalise (Robert & Malato, 2002)

A maioria dos trabalhos utiliza o semicondutor TiO_2 como fotocatalisador devido à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (NOGUEIRA & JARDIM, 1998). Entretanto, devido à crescente aplicação deste processo, novos catalisadores estão sendo estudados a fim de aumentar a sua eficiência. Para melhorar a eficiência do processo fotocatalítico é necessário dificultar a recombinação elétron/buraco, possibilitando maior tempo para ocorrência de reações de oxidação da matéria orgânica, principalmente a oxidação pelo radical hidroxila. Isso pode ser conseguido através de modificações na superfície e/ou estrutura do semicondutor ou ainda pela adição de sensibilizadores ou coadjuvantes que melhoram o rendimento quântico (eficiência fotônica) do sistema (SAFARZADEH-AMIRI et al., 1996). A adição de pequenas quantidades de persulfato de potássio na amostra contendo TiO_2 , quando exposta à luz UV, acelera a degradação por inibir a recombinação e aumentar a concentração de radicais $\text{HO}^\bullet$, durante a fotodegradação (AL-EKABI et al., 1992; GRÄTZEL et al., 1990). É interessante também salientar os radicais hidroxilas atuantes como bactericida (DUNLOP et al., 2002; ROBERT & MALATO, 2002; GUIMARÃES et al., 2001; HUANG et al., 2000).

Mansilla et al. (2001) demonstraram a eficiência do processo de fotocatálise no pré-tratamento de efluentes industriais celulósicos e de indústrias têxtil, concluindo que o emprego desta tecnologia em tais resíduos contribui para a remoção da cor, da toxicidade (diminuindo sua carga orgânica), aumentando assim, sua biodegradabilidade antes de chegar ao tratamento biológico. A fotocatálise heterogênea também foi aplicada à degradação de praguicidas utilizando-se luz solar (RODRIGUEZ et al., 2001), quando mais uma vez constatou-se sua eficiência na degradação deste poluente e conseqüente minimização da poluição ambiental.

4. CARACTERÍSTICA DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE EXTRAÇÃO VEGETAL

Os processos extrativos liberam resíduos com uma grande concentração orgânica (alto DQO e DBO – demanda bioquímica de oxigênio), pois além da contribuição do próprio resíduo orgânico vegetal, há solventes orgânicos utilizados na extração de produtos vegetais. Como os extratos vegetais são de natureza variada é necessário utilizar tanto solventes polares como apolares, incluindo entre eles solventes persistentes e tóxicos. Contribui ainda para o aumento da concentração orgânica os resíduos de lavagens, pesticidas e/ou herbicidas.

4.1. Etapas do Processo de Extração Vegetal (SIMÕES, et al., 2000)

As etapas do processo de extração vegetal estão descritas abaixo de forma simples e objetiva para que tenhamos um parâmetro das operações unitárias que são realizadas e os solventes comumente utilizados para as extrações, possibilitando assim, avaliarmos o tipo de água residuária que resultará deste processo.

4.1.1. Preparo da Matéria – prima

- Seleção/ Desbacerização (Limpeza): seleciona do todo somente a parte da planta comercializável (que contenha os princípios ativos);
- Esterilização: utiliza-se os seguintes meios – calor (60°C), calor úmido (autoclave), radiação –UV, micro-ondas, ou óxido de etileno (gás), etc.
- Secagem: visa eliminar certa % de água do vegetal, para facilitar a conservação do princípio ativo. Após a secagem, o teor de umidade na droga deve ser de

aproximadamente 15%, pois acima desta o meio torna-se favorável para o desenvolvimento de fungos e bactérias.

- Estabilização (Destruição enzimática): São utilizados vários tipos, como: tratamento com vapores de etanol, temperaturas elevadas por alguns segundos (360°C/30 segundos), ultra – som.
- Cominuição (Moagem): Quanto maior a superfície de contato, menor a granulometria (tamanho das partículas), o que aumenta a velocidade dos processos degradativos, a absorção de umidade, a volatilização dos princípios ativos, e maior será a velocidade de extração pelo solvente. Para cada droga há uma granulometria ideal, quando destinada à extração.
- Tamização (referência granulométrica).

4.1.2. Extração com Solventes

- Destilação: Extraem-se substâncias volatilizáveis não alterados pelo calor. As drogas podem ser secas ou frescas. No caso de substâncias voláteis usa-se destilação a vapor.
- Digestão: A droga é colocada em contato com o solvente, por tempo variável (depende da droga) à temperatura de 35 – 40°C.
- Infusão: Lança-se sobre a droga, água fervente (solvente), mantendo-os fechados num recipiente um determinado tempo (ação mais rápida).
- Decocção (Cozimento): A droga é mantida em contato com o solvente, por um certo período, em ebulição (ação mais prolongada).

- **Maceração:** Coloca-se a droga em contato com o solvente por determinado tempo à temperatura ambiente, sem agitação (simples) ou com agitação (dinâmica), através de hélices.
- **Percolação / Lixiviação:** O solvente atravessa a droga em apenas um sentido, lenta e regularmente, fato responsável pelo aumento da eficácia do processo extrativo, pois retira totalmente os princípios ativos de dentro da célula pela renovação contínua do solvente.
- **Percolação ou Lixiviação em Contra-corrente:** O solvente se movimenta contra a droga, ou seja, a droga entra no sistema e mantém contato primeiramente com solvente quase saturado de princípios ativos e sai entrando em contato com solvente puro. Por este sistema é possível obter a exaustão completa da droga.
- **Turbopercolação (Ultra –Turrax):** A percolação, neste caso, ocorre com a agitação do solvente e da droga, assim como a redução granulométrica.
- **Extração em Soxhlet:** Tipo de extração exaustiva, à quente, que necessita de pequena quantidade de solvente. No entanto devido ao aquecimento que pode ser prolongado as substâncias instáveis ao calor podem ser prejudicadas.

4.1.2.1. Tipos de Solventes

Devido ao grande número de substâncias presentes na composição química do vegetal, a extração deve ser realizada de modo seletivo.

Tabela 1. Solventes apropriados para cada tipo de princípio ativo

Princípio Ativo	Solvente Apropriado
Alcalóides	ácido/H ₂ O ou clorofórmio em meio alcalino
Heterosídeos e Resinas	Etanol puro
Saponinas	H ₂ O: etanol alcalinizado
Antraquinonas	base/H ₂ O; etanol 40,70, ou 80%
Taninos	H ₂ O/CHCl ₃ ; H ₂ O/etanol

Todavia, devido à toxicidade de alguns solventes, estes só poderão ser utilizados se o extrato final for seco. Na maioria das vezes os solventes utilizados para a preparação de tinturas e extratos são: água, misturas hidroalcoólicas de título variável e glicerina diluída em álcool e água.

4.2 Tratamento do Efluente da Indústria de Extração Vegetal

O tratamento do efluente da indústria de extração vegetal estudado consiste em duas etapas, a primeira, o tratamento físico-químico e a segunda o tratamento biológico. Ambos serão relatados sucintamente na intenção de salientar a importância da aplicação do processo fotocatalítico para minimização das cargas poluidoras persistentes presentes (DQO) no efluente.

4.2.1. Tratamento Físico-químico (DI BERNARDO, 2002)

4.2.1.1. Tanque de Equalização

Através do insuflamento de ar ocorre separação da fase sólida da fase líquida do resíduo, equalizando-o com uma vazão de $3,2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

4.2.1.2. Tanque de Mistura e Ajuste do pH

O pH é alcalinizado com hidróxido de cálcio para aproximadamente 6,0. Em seguida, no tanque de mistura adiciona-se o sulfato de alumínio, para que ocorra sedimentação das partículas sólidas.

4.2.1.3. Tanque de Sedimentação

Depois de adicionado o sulfato de alumínio, a mistura permanece em repouso nesse tanque de formato cônico, que facilita a decantação dos sólidos em suspensão e posterior descarte.

4.2.1.4. Tanque Adensador de Lodo

Tem a finalidade de concentrar o lodo e transferi-lo para o filtro prensa, onde a água segue para o tanque de sedimentação.

4.2.1.5. Filtro Prensa

O lodo do adensador é prensado e armazenado em tambores.

4.2.2. Tratamento Biológico

Os tratamentos biológicos utilizados são lagoa anaeróbia, sistema de lodo ativado convencional e lagoa de estabilização. Estes processos possuem boa remoção da matéria orgânica (DBO, demanda bioquímica de oxigênio) pelas bactérias próprias do meio em presença ou não de oxigênio, da ordem de 90%. No entanto, pela característica apresentada desse efluente, existem compostos orgânicos que não são degradados pelos microrganismos presentes, permanecendo mesmo após o tratamento. De modo que a DQO (demanda química de oxigênio) apresenta níveis elevados e pode gerar grandes distúrbios ao meio ambiente. A aplicação da fotocatalise heterogênea é uma técnica de oxidação avançada que permite a degradação desses poluentes, descontaminando o efluente sem causar danos ao meio ambiente.

4.2.2.1. Lagoa Anaeróbia

A lagoa anaeróbia é responsável por receber o esgoto sanitário da indústria e o efluente do tratamento físico-químico. Usualmente, são projetadas para recebimento de elevada carga orgânica (DBO), responsável pela ausência de oxigênio dissolvido na massa líquida. Nesse caso, a remoção de poluentes é obtida pela sedimentação e ação de microrganismos anaeróbios, eliminando a necessidade de algas para a produção de oxigênio no meio líquido. A

eficiência de remoção da matéria orgânica é de aproximadamente 45%. São executadas com profundidades na faixa de 3 a 5 metros e seu volume útil é determinado a partir da taxa de aplicação de carga orgânica (TCO), expressa em $\text{g DBO}_5/\text{m}^3\cdot\text{dia}$ e tempo de detenção hidráulico (θ_h), expresso em dias (MONTEGGIA & SOBRINHO, 2000).

4.2.2.2. Lodo Ativado

O processo de lodo ativado, como mostra a Figura 2, é um sistema no qual uma massa biológica cresce e floclula, e é continuamente recirculada e colocada em contato com a matéria orgânica do despejo líquido na presença de oxigênio puro, através de aeradores mecânicos. O sistema possui uma unidade de aeração seguida por uma unidade de separação sólido/líquido, de onde o lodo separado é quase todo retornado ao tanque de aeração, e uma pequena parte é descartada do sistema.

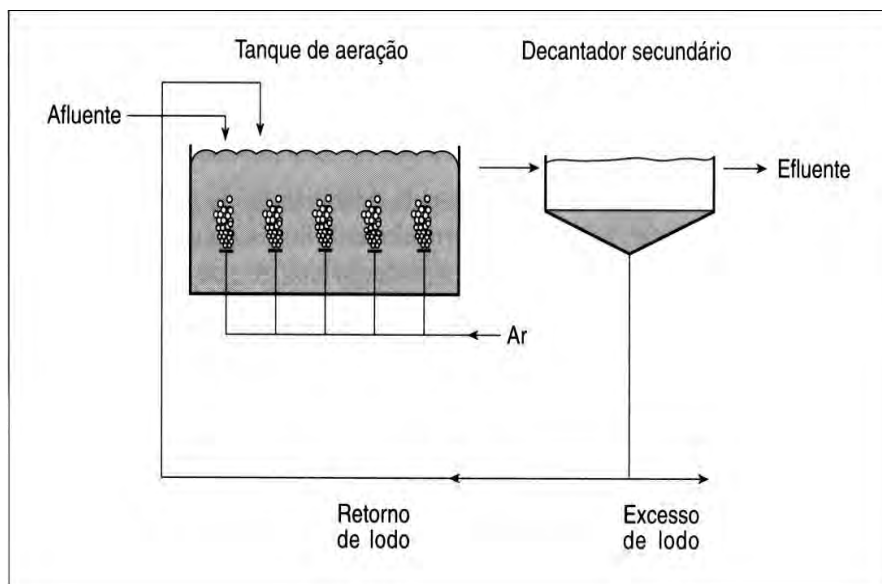


Figura 2. Sistemas de lodos ativados, utilizados no tratamento de efluentes de extração vegetal. (VILLEN, 2001)

Nesse sistema a biodegradação é aeróbia (Figura 3), a matéria orgânica é oxidada à água e gás carbônico, na presença de oxigênio dissolvido no meio líquido. Logo, esse é incapaz de degradar poluentes orgânicos tóxicos, como organoclorados, fenóis, herbicidas, etc., que podem estar presentes no efluente mesmo após seu tratamento biológico por lodo ativado.

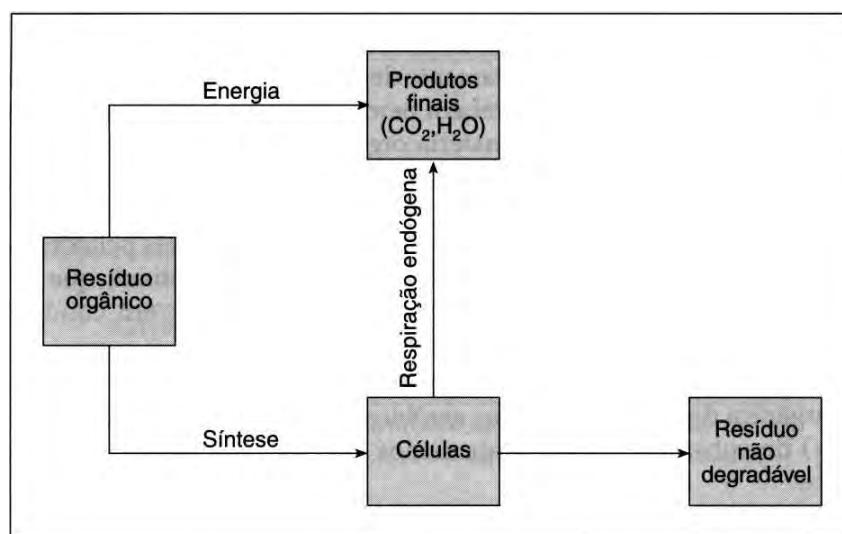


Figura 3. Mecanismo do tratamento biológico aeróbio (VILLEN, 2001)

4.2.2.3. Lagoa de Lodo

Local onde o lodo adensado é dispersado para secagem (desidratado a temperatura ambiente), e posterior uso na compostagem.

4.2.2.4. Lagoa de Estabilização

Local de onde a água que sai dos adensadores é descartada e ocorre naturalmente a autodepuração, pelos microrganismos e oxigênio presentes.

O fenômeno da autodepuração está vinculado ao restabelecimento do equilíbrio no meio aquático, por mecanismos essencialmente naturais, após as alterações induzidas pelos despejos afluentes. Os compostos orgânicos são convertidos em compostos inertes e não prejudiciais do ponto de vista ecológico (SPERLING,1995).

Essas lagoas são pouco profundas, projetadas para o tratamento de águas residuárias decantadas e são empregadas tanto para regularizar as descargas no corpo receptor como também para reduzir a carga de DBO, não implicando na redução de compostos orgânicos persistentes (DQO).

5.MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Caracterização da Amostra

Foram coletadas amostras de efluentes semitratados por processo biológico em diferentes concentrações de poluente orgânico (DQO) e submetidas inicialmente à caracterização físico-química. As determinações físico-químicas foram realizadas conforme Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998).

5.2. Teste Fotocatalítico

Os experimentos de fotodegradação foram realizados em um fotoreator cilíndrico de vidro borosilicato e sob iluminação externa. O uso do reator cilíndrico e as lâmpadas (15W), permitiu simular uma fotodegradação pela luz solar em laboratório. Quando varia-se a distância das lâmpadas pode se utilizar, por exemplo, um fluxo de radiação artificial semelhante ao do sol em um dia ensolarado (medido com radiômetro) e de acordo com Galvéz e colaboradores (2001) com este tipo de reator pode-se obter uma velocidade máxima de fotodegradação com baixa concentração do TiO_2 .

Suspensões do catalisador com a solução contendo o poluente foram preparadas em concentrações de 0,5% m/m de TiO_2 (Degussa P25, área específica de $51,7 \pm 0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). O catalisador TiO_2 foi previamente calcinado a 400°C por 24 horas. Cada mistura foi mantida sob agitação, e irradiada com quatro lâmpadas de 15W (Cole Parmer, $\lambda=365 \text{ nm}$). Após, em vários intervalos de tempo, alíquotas de amostras foram retiradas do reator e filtradas com membranas de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ (Millipore) para se verificar a taxa de fotodegradação. Esta, foi acompanhada por determinações de carbono orgânico total (TOC) utilizando-se o um analisador de carbono orgânico total (TOC V_{CPH} da Shimadzu). As medidas de TOC foram feitas em função do tempo de radiação e pH da solução. Também foi verificado o efeito da adição de persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) como inibidor de recombinação e produtor de radicais hidroxilas.

5.3. Estudos de coagulação-floculação

Nos estudos de coagulação-floculação utilizou-se inicialmente suspensões contendo 0,5 g de TiO_2 por litro, em solução de água destilada com baixa força-iônica e em solução de água tratada de abastecimento público com força-iônica relativamente alta. Posteriormente estudou a suspensão com efluente industrial semitratado e submetido a fotodegradação. Este estudo foi efetuado em função da massa de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14-18\text{H}_2\text{O}$ adicionada e do pH da suspensão, sendo este último medido com um eletrodo de vidro combinado adequado para sistemas com baixa força-iônica. Ajuste de pH foi feito pela adição de H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

A cinética de agregação foi estudada utilizando um Jar Test modelo Milan JT 101 e o procedimento de operação foi o seguinte: agitação a 120rpm por um minuto (eletrocinética), 60 rpm por nove minutos, 25 rpm por quatro minutos e 10 rpm por dois minutos (ortocinética). Finalmente o agitador foi desligado e a suspensão deixada em repouso para sedimentar por um determinado período de tempo, quando então foi medido a turbidez da suspensão sobrenadante com um turbidímetro modelo 2100P da Hach.

O estudo de floculação para amostra natural foi feito nas mesmas condições descrita no parágrafo anterior utilizando amostras submetidas a três horas de fotodegradação. O pH inicial da amostra (antes da degradação) foi corrigido para 4,0 e a concentração de sulfato de alumínio ajustada em $0,20 \text{ g L}^{-1}$.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Fotodegradação da Matéria Orgânica

A Tabela 2 mostra os resultados médios da caracterização físico-química do efluente estudado. Observa-se a concentração da matéria orgânica bastante elevada, isso requer uma redução da DQO para possível reuso. Além disso, não se tem informação sobre a natureza dos contaminantes, devido a constante variação dos reagentes utilizados durante a extração dos vegetais, porém pode se inferir que há poluente persistente neste efluente, visto que a amostra é semitratada por processo biológico (em que os persistentes não são biodegradados) e devido a especificidade do resíduo deste tipo de indústria (extração vegetal), justifica-se assim a utilização de um processo de oxidação avançado para remediação. O teor de sulfato e cloreto embora não sejam elevados podem interferir no processo de fotocatalise.

Tabela 2 . Resultados médios das determinações físico-químicas

<i>Parâmetros</i>	<i>Resultados</i>
DQO (mg L ⁻¹)	33,7
Sulfato (mg L ⁻¹)	21,0
Fosfato (mg L ⁻¹)	< 0,05
Cloreto (mg L ⁻¹)	30,6
Dureza Total (mg L ⁻¹)	280,0
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	267,7
Condutividade (µS)	535,6
Turbidez (NTU)	5,3

A Figura 4 mostra a fotodegradação da matéria orgânica remanescente no efluente em função do tempo de radiação para diferentes pHs, em uma amostra com DQO inicial de 43 mg L⁻¹. Verifica-se que para pHs entre 3,0 e 4,0, após quinze minutos de radiação, 45% da carga orgânica foi degradada, contra 30% da amostra em pH=7,9, que é o pH natural da amostra.

Observa-se que após três horas de radiação ocorre uma redução de 80% da carga orgânica quando se trabalha em pHs próximo de quatro.

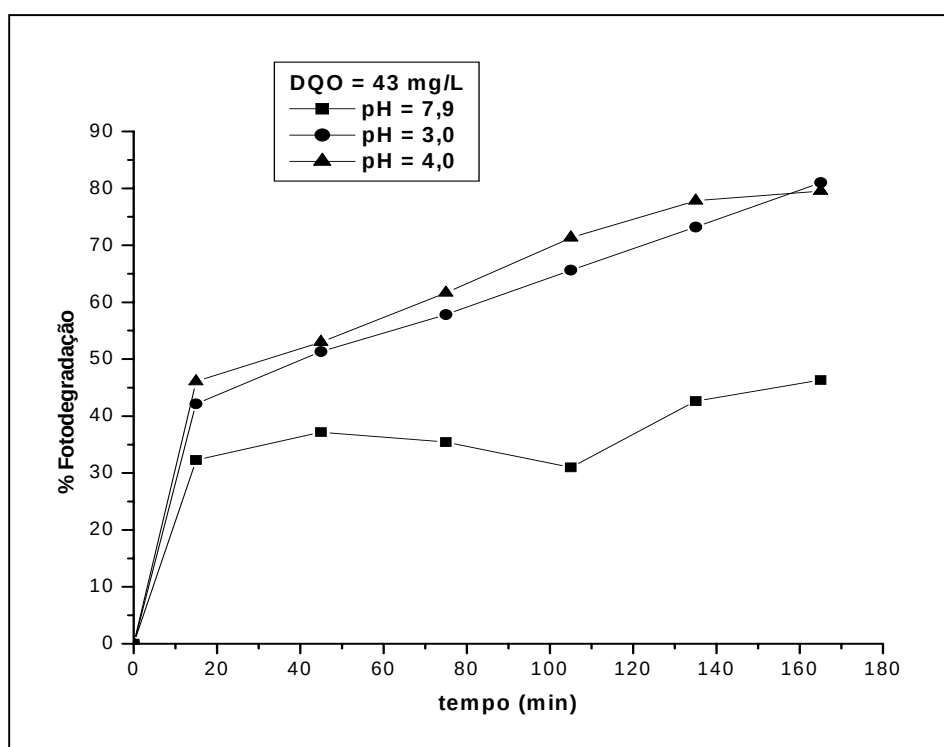


Figura 4. Efeito do pH na fotodegradação da matéria orgânica do efluente de extração vegetal de DQO 43 mg L⁻¹

Comportamento similar é observado quando se utiliza aproximadamente metade da concentração orgânica anterior, Figura 5. Deve-se, entretanto ressaltar que embora os perfis das curvas de degradação sejam similares a taxa de degradação é menor. Nesse experimento necessitaram 75 minutos para degradar os mesmos 45% do experimento da amostra mais concentrada. Em pH próximo de 7,6 ao final de três horas apenas 20% da carga orgânica foi degradada enquanto que em pH =4,0 a fotodegradação é superior a 80%.

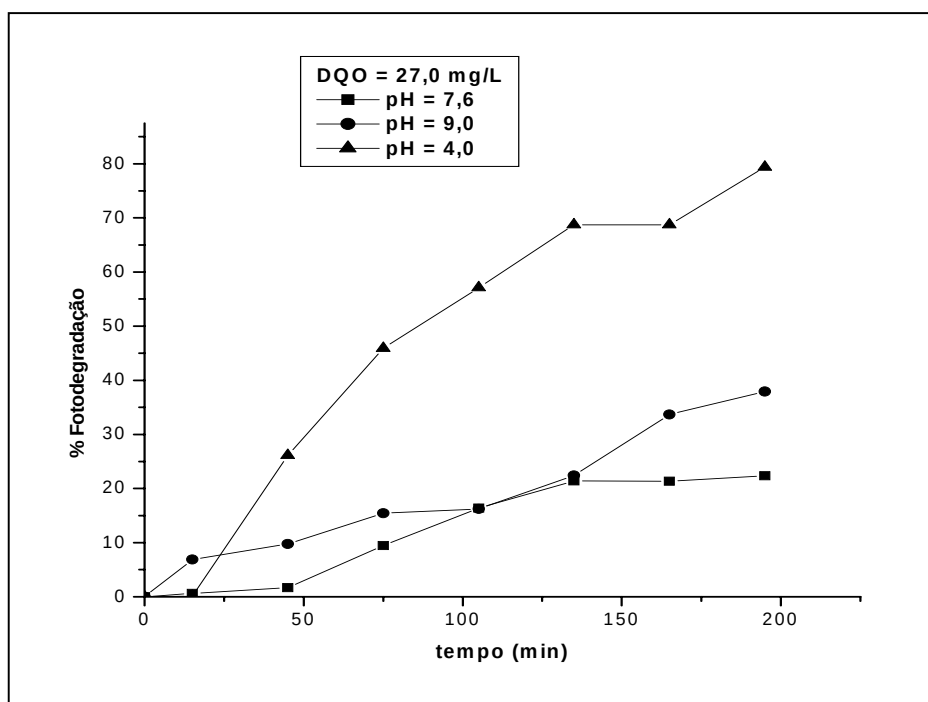


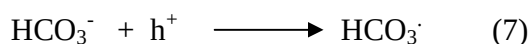
Figura 5. Efeito do pH na fotodegradação da matéria orgânica do efluente de extração vegetal, semitratado, com DQO 27 mg L⁻¹

A Tabela 3 mostra a percentagem de degradação após três horas de radiação em função do pH para amostras com diferentes DQO inicial. Observa-se em pH =4,0 uma degradação superior em 67% para qualquer carga orgânica inicial, enquanto que para pHs próximos a 7,5, amostras com menor teor de orgânicos são degradadas com maior facilidade.

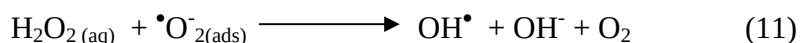
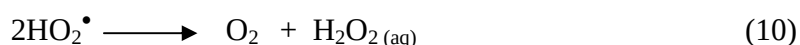
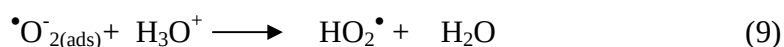
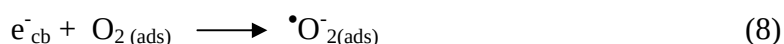
Tabela 3. Percentagem de Fotodegradação, após três horas de fotocatalise, para diferentes pH e DQO inicial

pH	DQO Inicial (mg L ⁻¹)		
	27	31	43
4,0	85 %	67 %	83 %
7,5-7,6	73 %	32 %	53 %

Este menor desempenho em pHs alcalinos se deve provavelmente a própria alcalinidade de bicarbonatos da amostra e a sua formação com a fotodegradação. Os íons bicarbonatos competem pelos sítios oxidantes h^+ , com o substrato orgânico, conforme equação (7) diminuindo a eficiência do processo fotocatalítico. (BEKBÖLET et al. , 1996):



Em pHs ácidos o bicarbonato é decomposto para CO_2 e água e a competição pelos buracos fotogerados é menor. Além disso, em pH ácido, a reação de fotodegradação pode ser favorecida devido à formação de grupos $\text{OH}^\bullet$ superficiais, com aumento da concentração deste radical produzido na fotocatalise de acordo com as equações (2) e (3) (DANESHVAR et al., 2003). O mecanismo que incrementa a formação deste radical em meio ácido pode ser ilustrado pelo conjunto de reações:



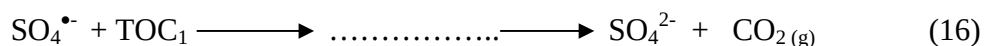
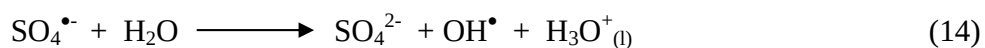
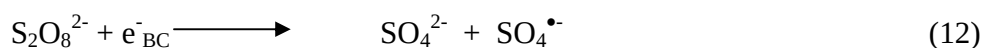
A amostra estudada neste trabalho apresentou uma alcalinidade inicial de cerca de 270 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ e pH em torno de 7,5, e aumentou para 8,5 no final da fotocatalise. Quando se ajustou o pH próximo a 4,0 os íons bicarbonatos foram decompostos em CO_2 e isso naturalmente refletiu em um aumento no desempenho do catalisador.

A Figura 6 mostra o efeito da adição de persulfato de potássio à solução. Nota-se uma redução de 75% da carga orgânica após os primeiros 60 minutos de radiação quando se adiciona $0,6 \text{ g L}^{-1}$ de persulfato de potássio. Observa-se ainda que se pode degradar mais de 90% da carga orgânica, após três horas de reação, mesmo quando se adiciona apenas $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de persulfato de potássio à suspensão. Deve-se considerar que embora esse valor seja apenas

5% superior ao melhor obtido sem adição de persulfato, ele é bastante expressivo, pois significa que o processo está mais efetivo na degradação das espécies mais persistentes, que são as espécies que resistem a três horas de radiação em solução a pH=4,0.

Esse melhor desempenho pode ser explicado observando o mecanismo de atuação do persulfato ($K_2S_2O_8$) em meio ácido (MALATO et al., 2000). Inicialmente o persulfato é reduzido pelo elétron foto gerado formando o radical $SO_4^{\bullet-}$ (reação 12) diminuindo a recombinação e^-/h^+ . O $SO_4^{\bullet-}$ é reduzido pela água aumentando a formação de radicais $HO^{\bullet}$ (reação 14) ou oxida diretamente a matéria orgânica, reações (15) e (16). Esse radical combina com a água formando o radical $HO^{\bullet}$ com maior potencial oxidante favorecendo a oxidação total do material orgânico contido no meio reacional. O fato da adição de persulfato ter baixado o pH da solução de 4,0 para 2,9 favoreceu ainda mais a decomposição dos íons bicarbonato para CO_2 .

Estes resultados estão de acordo com os obtidos por outros pesquisadores (AL-EKABI et al., 1992; PELIZZETTI et al., 1991; MALATO et al., 2000) que estudaram o efeito da adição de persulfato na fotodegradação do fenol.



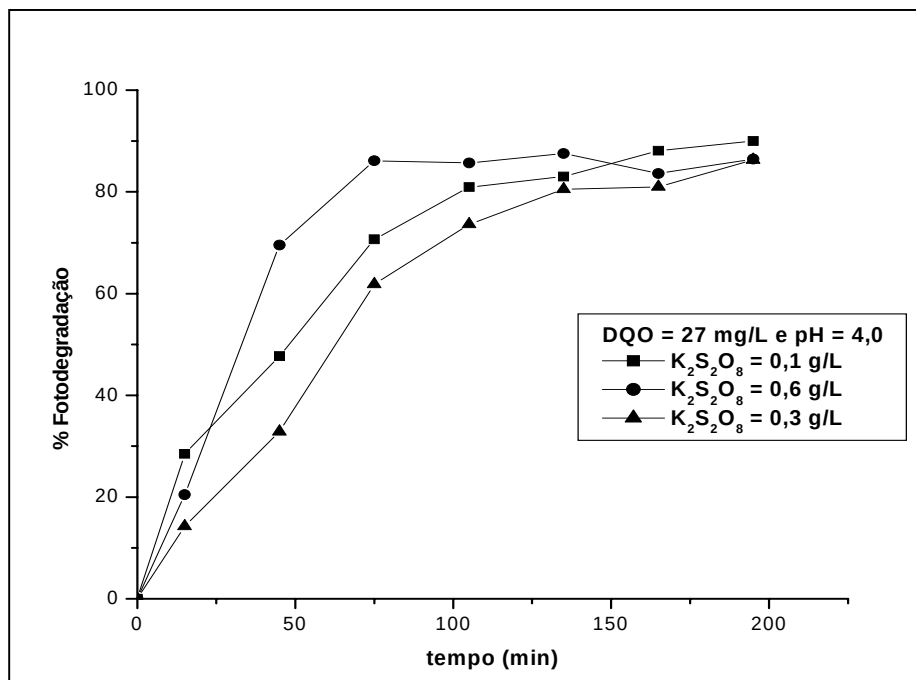


Figura 6. Efeito da adição de persulfato em pH = 4,0 e DQO de 27 mg L⁻¹

Os resultados aqui obtidos mostram a adição de persulfato ainda que em pequenas quantidades, favorecendo a velocidade de degradação dos poluentes mais persistentes, remanescentes do efluente semitratado, o que é de extrema importância do ponto de vista prático.

6.2. Coagulação-floculação da Suspensão de TiO_2

Com o objetivo de separar o TiO_2 da suspensão fez-se um estudo das condições de coagulação/floculação utilizando inicialmente suspensões de TiO_2 em solução com baixa força-iônica e solução com força-iônica relativamente alta. Posteriormente, estudou-se em efluente industrial semitratado, submetido à fotodegradação e coagulação-floculação para tratamento final.

Ao adicionar TiO_2 em água destilada em quantidade suficiente para obter uma suspensão estável de concentração $0,5\text{g L}^{-1}$ o pH da solução se estabilizou naturalmente em 4,4. Isso pode ser explicado pelo fato de haver uma hidroxilação da superfície do TiO_2 devido à adsorção química da água nos sítios ácidos e básicos do TiO_2 . Mais especificamente, quando ocorre adsorção dissociativa da água sobre a superfície do plano cristalográfico (001) do TiO_2 em que são gerados dois grupos principais de sítios de hidroxilas, sítios A e B, figura 7:

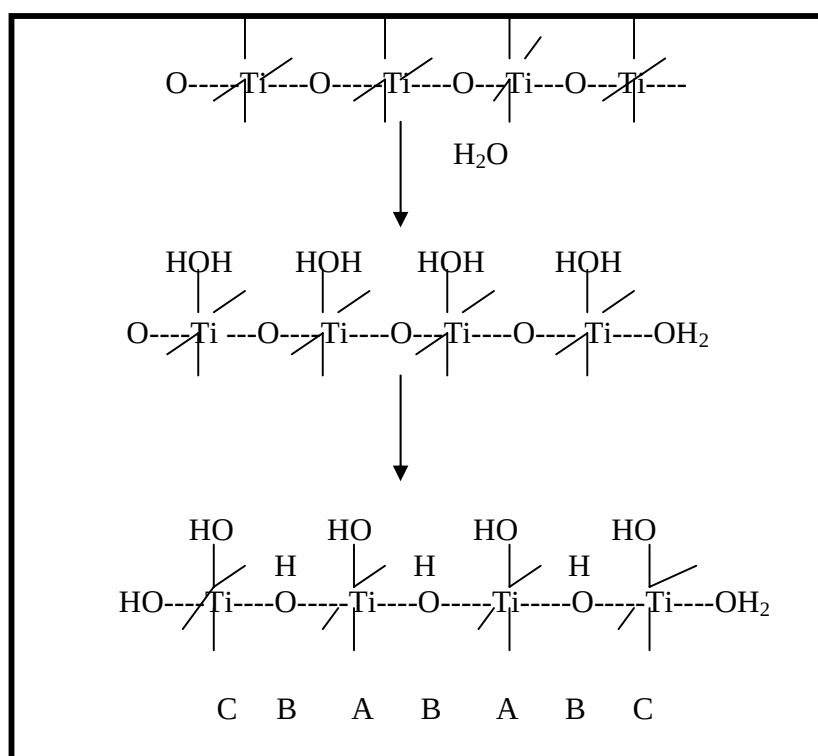
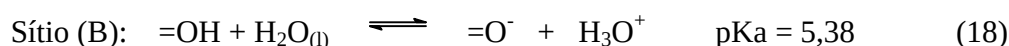
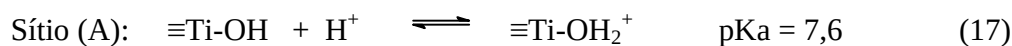


Figura 7. Representação esquemática dos grupos OH: sítios A, o grupo OH está ligado a um só átomo de titânio; sítios B, o grupo OH está ligado a dois átomos de titânio; sítios C, arestas do cristal (CANDAL et al., 2001).

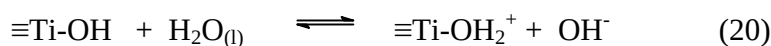
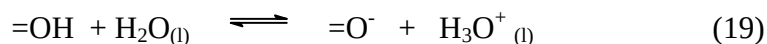
O íon Ti^{4+} está hexacoordenado no interior do cristal de TiO_2 enquanto o O^{2-} está tricoordenado. Quando o cristal é clivado os números de coordenação do Ti^{4+} e O^{2-} , na superfície, passam para penta e dicoordenados, respectivamente. Estes e outros defeitos conferem à superfície da titânia uma maior reatividade uma vez que as reações ocorrem para

completar as coordenações nos orbitais vazios. O Ti^{4+} é melhor estabilizado por íons OH^- do que pelos íons divalentes O^{2-} porque sua estrutura permite uma melhor aproximação do centro de cargas Ti^{4+} . Essa melhor estabilização das cargas produz uma diminuição do potencial eletrostático e, conseqüentemente, ocorre uma melhor neutralização das cargas (BOHEM et al., 1971).

Uma vez que as ligações no TiO_2 , assim como na maioria dos óxidos, não são puramente iônicas, justifica-se representar os grupos iônicos OH^- , por grupos OH , desta forma, neste texto, os sítios hidroxilados serão representados por $\equiv\text{Ti-OH}$, sítio (A), e $=\text{OH}$, sítio (B), de acordo com a Figura 7:



Para o TiO_2 anatasio, objeto deste estudo, aproximadamente 40% da superfície está hidroxilada (BÖHEM et al., 1971), sendo que estes grupos hidroxilas superficiais possuem caráter anfótero em que a metade tem caráter ácido e a outra metade são principalmente básicos e podem ser trocados por outros ânions (BÖHEM et al., 1971). Os sítios (A) agem como base de Brönsted-Lorent enquanto os sítios (B) como ácidos de Brönsted-Lorent. Assim, o abaixamento do pH da água destilada na suspensão para 4,4 é explicado pela predominância da reação (19):



O comportamento ácido da superfície do óxido faz a suspensão apresentar partículas com a superfície carregada positivamente, ou seja, potencial zeta > 0 .

A Tabela 4 mostra os estudos de coagulação-floculação quando se utilizaram suspensões de TiO_2 com concentrações de $0,5\text{g L}^{-1}$ em soluções de baixa força-iônica e em

soluções de força-iônica relativamente alta, com e sem adição de sulfato de alumínio em diferentes pHs.

Tabela 4. Sedimentação de suspensões de TiO_2 , $0,5\text{g L}^{-1}$ em água destilada e da rede pública com e sem adição de $0,1\text{g L}^{-1}$ de sulfato de alumínio, em função do pH. Após 60 min de sedimentação em $T=23,0^\circ\text{C}$.

pH da suspensão	Turbidez da Água Destilada		Turbidez da Água da Rede Pública	
	Sem alumínio	Com alumínio	Sem alumínio	Com alumínio
3,0	47*	69	88	71
4,0	4000	63	92	60
5,0	4000	121	103	65
6,0	63	106	73	67
7,0	61	71	41	41
8,0	4000	101	54	56
9,0	4000	162	56	51

* muito H_2SO_4

Observa-se uma forte coagulação em $\text{pH}=3,0$ e pHs entre 6 e 7, para solução com baixa força iônica sem adição de sulfato de alumínio. Esse comportamento muda quando se aumenta a força iônica do meio e a sedimentação é significativa para todo o intervalo de pH estudado (3,0 a 9,0). Para a suspensão com água destilada em pH 3,0 a força-iônica aumenta bastante devido a adição de uma quantidade relativamente alta de H_2SO_4 . A dificuldade para o abaixamento do pH ocorre pelo efeito tampão da suspensão. Isso se deve provavelmente a compressão da camada de difusão pela presença de íons (DI BERNARDO et al., 2002). A compressão da camada de difusão, através do aumento da força-iônica, causa a neutralização

das cargas superficiais do óxido possibilitando a coagulação-floculação. O aumento do número de íons na camada de difusão reduz o volume minimizando as forças eletrostáticas e proporcionando a predominância das forças de Van der Waals.

Como descrito anteriormente, os dois principais fenômenos contribuintes para a estabilização das partículas coloidais de TiO_2 em suspensão aquosa são: adsorção da água com hidroxilação da superfície do óxido e a formação de cargas superficiais. Desta forma ocorre a formação de uma dupla camada elétrica que repele entre si as partículas coloidais evitando a aglomeração e sedimentação. Variações no pH modificam as cargas superficiais e desta forma há um pH definido, resultante em uma carga líquida superficial zero, também chamada de ponto de carga zero (pcz) levando à precipitação do óxido. Para o TiO_2 P25 (Degussa) isso ocorre em $\text{pH} = 7,0$ (MALATO et al., 2000; FERNANDEZ-IBÁÑEZ et al., 2000). Neste pH acontece neutralização das cargas sobre a superfície do óxido possibilitando a coagulação e floculação conforme pode ser visto na Figura 8.

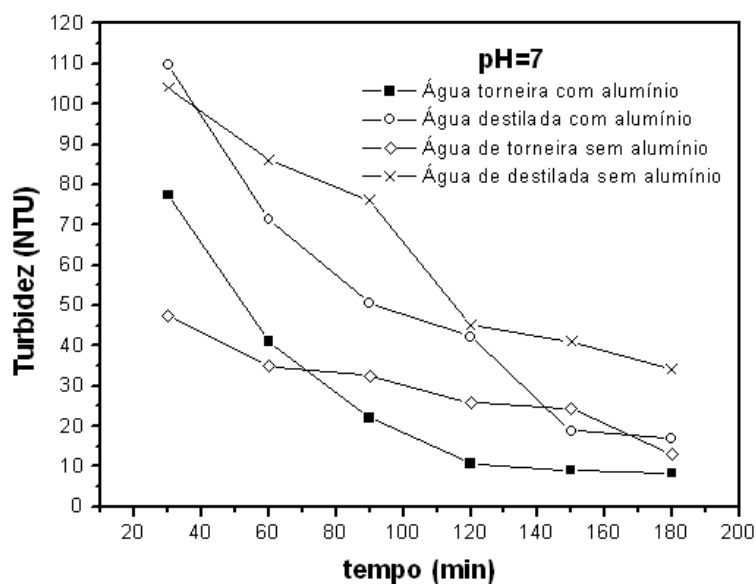
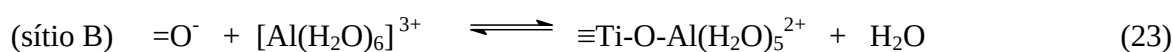
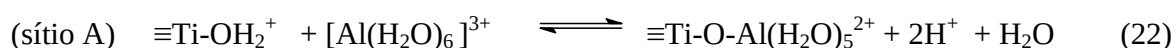


Figura 8 - Sedimentação da suspensão de TiO_2 em pH 7,0 com e sem adição de sulfato de alumínio em função do tempo. Suspensões de TiO_2 (P25 da Degussa) em concentrações de $0,5\text{g L}^{-1}$. Sulfato de alumínio $0,1\text{g L}^{-1}$. $T=23,0^\circ\text{C}$.

Com a adição de íons Al^{3+} , o pH inicial da suspensão ajusta-se naturalmente em 3,8 sendo os íons $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ predominantes. Observa-se ainda a floculação em todo o intervalo de pHs estudados (3 a 9) tanto na solução de baixa força iônica quanto na de alta força iônica. Isto se deve a adsorção-hidrólise de íons alumínio.

Os modelos de complexação superficial descrevem os fenômenos de adsorção como equilíbrios químicos. Assim a adsorção do íon alumínio pode ser descrita pelo conjunto de equações:



Importante salientar esse tipo de adsorção química, pois só é possível com cátions hidrolisáveis visto que a reação pode ser considerada uma hidrólise superficial (CANDAL et al., 2001).

A Figura 9 mostra que acima de $0,05\text{ g L}^{-1}$ de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{-}14\text{ H}_2\text{O}$ praticamente não há mais variação na taxa de coagulação-floculação. Todos os pHs caíram para $\sim 3,8$ significando que a reação de hidrólise dos íons Al^{3+} é estequiométrica, dependente da concentração de TiO_2 na suspensão.

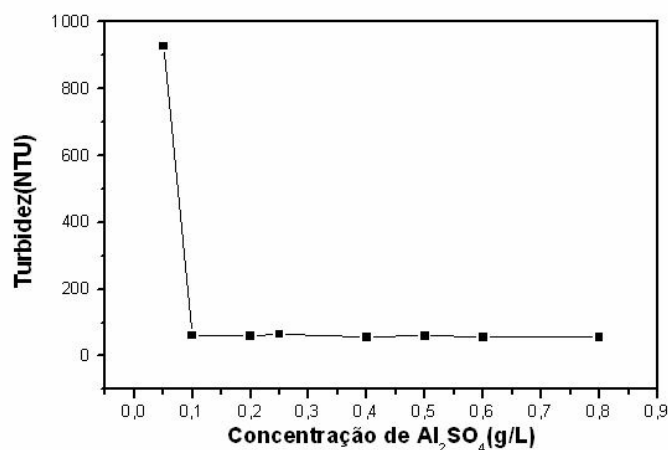


Figura 9. Sedimentação de suspensões de $0,5\text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 P25 em $\text{pH} = 4,4$ em função da concentração de sulfato de alumínio após 60min. $T=23,0^\circ\text{C}$

6.2.1. Coagulação-floculação Utilizando Amostra do Efluente da Indústria de Extração Vegetal.

A Tabela 5 mostra os resultados de turbidez obtidos para amostras do efluente industrial após fotocatalise.

Tabela 5. Resultados de coagulação-floculação da amostra de efluente industrial em pH 4,0. Sulfato de alumínio $0,2 \text{ g L}^{-1}$ e TiO_2 $0,5 \text{ g L}^{-1}$.

Tempo (min)	Turbidez (NTU) - Amostra de efluente industrial	
	Sem alumínio	Com alumínio
1	222	220
15	94,0	5,0
30	30,0	2,0

Nesse estudo, o tempo necessário para decantação do material em suspensão é de apenas 30 minutos para amostra contendo sulfato de alumínio, e a turbidez final do efluente tratado de 2 NTU, turbidez menor que a do efluente industrial natural (Tabela 2). Além disso, a velocidade de filtração de um litro da suspensão sobrenadante, separada por sifonação, foi cerca de 70 vezes mais rápida que a da suspensão inicial quando filtrada a vácuo (cerca 650 mmHg) com membrana filtrante de diâmetro de 47 mm com poro de $0,22 \mu\text{m}$ de diâmetro.

A Tabela 6 mostra os resultados das análises físico-químicas do efluente industrial realizadas após fotocatalise por três horas, com posterior coagulação-floculação com sulfato de alumínio.

Tabela 6. Resultados médios das determinações físico-químicas pós coagulação-floculação.

<i>Parâmetros</i>	<i>Resultados</i>
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	2,5
Sulfato (mg L ⁻¹)	18,0
Fosfato (mg L ⁻¹)	< 0,05
Cloreto (mg L ⁻¹)	64,0
Dureza Total (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	288,0
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	7,9
Condutividade (μS)	968,5
Turbidez (NTU)	2,0

A turbidez final do efluente tratado é de 2,0 NTU próximo à de uma água de abastecimento público tratada (aproximadamente 3,0 NTU). As concentrações de sulfato, fosfato e dureza total praticamente se mantiveram. A concentração de cloreto dobrou indicando a possível existência de algum composto organoclorado presente no efluente antes do tratamento fotocatalítico. A alcalinidade de bicarbonato caiu drasticamente devido à destruição do bicarbonato com a diminuição do pH e a condutividade elétrica aumentou devido a mineralização da amostra.

Analisando os processos adotados e os resultados apresentados para o tratamento final do efluente industrial, verificou-se a aplicação da fotocatalise com sucesso para o tratamento de efluente pré-tratado da indústria de extração vegetal.

7. CONCLUSÃO

No presente trabalho, concluímos que a fotocatalise é uma técnica eficiente para degradar poluentes orgânicos persistentes, presentes em águas residuárias de processos de extração vegetal. Possui a vantagem de utilizar a luz solar como fonte de energia na ativação do catalisador, eficiência na remoção da DQO do efluente estudado, no tempo de aproximadamente três horas e eliminação de odores.

O desempenho da fotodegradação da matéria orgânica, foi maior (80%) na faixa de pH 4,0, no tempo de três horas e também quando se adiciona pequenas quantidades ($0,1 \text{ g L}^{-1}$) de persulfato de potássio (coadjuvante de degradação), aumentando a velocidade de degradação dos orgânicos persistentes presentes nas águas residuárias, diminuindo sua DQO inicial em 80 – 85%, no tempo de três horas.

A técnica de coagulação-floculação para remoção do TiO_2 da suspensão apresentou ótimos resultados no tempo de trinta minutos, reduzindo a turbidez da amostra à 2 NTU, resultado esse menor que a turbidez inicial, de 5 NTU.

A princípio, pelas características apresentadas após a aplicação da fotocatalise, a água residuária poderá ser reutilizada. Desde que o fim à que se destina esteja de acordo com a legislação vigente.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERICI, R.M., NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. Energia solar no combate à poluição. *Ciência Hoje*. Campinas, v. 19, n.110, p.4-7. 1995.

AL-EKABI, H. et al. In: Ollis, D.F.; Al-Ekabi, H. (Ed), *Proceedings of the 1st International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. London, Canadá. *Elsevier, Amsterdam*, p. 321. 1993.

BEKBÖLET, M. et al. Photocatalytic detoxification with the thin-film fixed-bed reactor (TFFBR): clean-up of highly polluted landfill effluents using a novel TiO₂-photocatalyst. *Solar Energy*, v.56, n.5, p.455-469, 1996.

BOEHM, H.P. Acidic and basic properties of hydroxylated metal oxide surfaces. *Discussions of the Faraday Society*, v.52, p. 264-289, 1971.

BORELLA, J. C. Fitoterapia: da produção da matéria prima à terapêutica. [S.l.:s.n], [199--?]. p. 10-26.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. Indústria farmacêutica. In: CETESB. *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. São Paulo, 1993. cap.20, p. 513-518.

CANDAL, J.C.; BILMES, S.A.; BLESA, M.A. Semicondutores com actividad fotocatalítica. In: BLESA, M. A. **Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea**. La Plata:Argentina, 2001. p.266.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A.R. Photocatalytic of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. Tabriz, n.157, p.111-116, 2003.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P.L. *Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água*. São Carlos: Rima, 2002. p.237.

DUNLOP, P.S.M. et al. The photocatalytic removal of bacterial pollutants from drinking water. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. Antrim, n.148, p. 355-363, 2002.

FERNANDEZ-IBÁÑEZ, P.; DE LÃS NIEVES, F.J.; MALATO, S. Titanium Dioxide/Electrolyte Solution Interface: Electron Transfer Phenomena. *Journal of Colloid and Interface Scienc.*v. 227, p. 510. 2000.

FREIRE, R. S.et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*.Campinas,v.23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GALVEZ, J.B. et al.. Diseño de reactores para fotocátalisis: evaluación comparativa de lãs distintas opciones. In: BLESÁ, M. A. **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea**. La Plata: Argentina, 2001. p 266.

GRELA, M. A et al. Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos. In: BLESÁ, M. A. **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea**. La Plata:Argentina, cap. 5. 2001. p. 103-117.

GRZETCHULSKA, J.; HAMERSKI, M.; MORAWSKI, A.W. Photocatalytic decomposition of oli in water. *Water Research*. Pulaskiego, v. 34, n. 5, p. 1638-1644, 1999.

GUIMARÃES,J.R.et al. Desinfección de agua. In: BLESÁ, M. A. **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea**. La Plata: Argentina, cap.15. 2001. p. 305-316.

HUANG, Z. et all. Bacterecidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. Columbia, n. 130, p.163-170, 2000.

MALATO, S. et al. A. Optmising solar photocatalytic mineralisation of pesticides by adding inorganic oxidizing species; application to the recycling of pesticide containers. *Appllied Catalysis B: Environmental*. Tabernas, n.28, p.163-174, 2000.

MANSILLA, H.D.; MALATO, S. Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil. In: BLESÁ, M. A. **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea**. La Plata: Argentina, cap.13. 2001. p.285-294.

MINERO, C. et al. Large solar plant photocatalytic water desontamination: effect of operational parameters. *Solar Energy*. v 5. p.421-428. 1996.

MONTEGGIA, L.O.; SOBRINHO, P.A. Lagoas anaeróbias. In: ABES, Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo. Rio de Janeiro: ABES, 2001. Cap. 4, p.101-116.

NISHIKAWA, H.; TAKAHARA, Y. Adsorption and photocatalytic decomposition of odor compounds containing sulfur using $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ bead. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. p.247-251. 2001.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*. v. 21, n.1, p.69-72. 1998.

PISCOPO, A.; ROBERT D.; WEBER J.V. Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds, Part I. effect on the benzamide and para-hidroxybenzoic acid in TiO_2 aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*. Saint Avold, n.35, p.117-124, 2001.

RAND, M. C., GREEMBERG, A.G., TARAJ, M.J. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 20 th edn., Washington: American public heath association, American water works association and water pollution control federation, 1998.

ROBERT, D.; MALATO, S. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *The Science of the Total Environment*. Saint Avold, n.291, p.85-97, 2002.

RODRIGUES, S. M. et al. Degradación de plaguicidas. In: BLESÁ, M. A. **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogênea**. La Plata: Argentina. cap.12. 2001. p.269-284.

SAFAZARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminantes in water. *Solar Energy*. 1996. v 5, n. , p. 439-443, 1996.

SILVA, S. A. Lagoas de alta taxa de degradação. In: **Tratamentos biológicos de águas residuárias – lagoas de estabilização**. Rio de Janeiro: ABES, 1979. cap.11, p. 93-98.

SIMÕES, C. M. O. et al. Farmaco Gnosia: da planta ao medicamento. 2.ed. Santa Catarina: UFSC, 2000. p. 819.

SPERLING, M. V. Níveis, processos e sistemas de tratamento. In: **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1995. cap. 4, p. 167-212.

VILLEN R. A. Tratamento biológico de efluentes. In: LIMA, U. de et al. **Biotecnologia industrial**. São Paulo. Edgard Blücher, 2001.v. 3, cap. 23, p. 513-546.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*. Campinas, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.

BARRETO, R. Dia internacional da água. 2003. Disponível em: <
<http://www.soacioambiental.org/website/noticias> >. Acesso em: 09 abr 2003.

Reuso da água. Disponível em: <<http://www.uniagua.org.br> >. Acesso em: 09 abr 2003.