

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E  
BIOLÓGICA**

**CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE POLPA  
CELULÓSICA POR BITUCAS DE CIGARRO E PROPOSTA DE  
TRATAMENTO**

**MARIA BETÂNIA D'HENI TEIXEIRA**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez  
COORIENTADORA: Profa. Dra. Thérèse Hofmann Gatti Rodrigues da Costa**

**TESE DE DOUTORADO EM TECNOLOGIAS QUÍMICA E BIOLÓGICA**

**BRASÍLIA/DF: 11 DE NOVEMBRO DE 2016**



## **Folha de Aprovação**

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado do (a) aluno (a) **Maria Betânia d'Henri Teixeira**, matrícula nº **12/0078619**, intitulada “**Caracterização do efluente da produção de polpa celulósica por bitucas de cigarro e proposta de tratamento**”, apresentada no (a) Sala GDLN do CDT da Universidade de Brasília (UnB) em 11 de novembro de 2016.

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. José Joaquín Linares León  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Yovanka Pérez Ginoris  
Membro Titular (ENC/UnB)

Dra. Karina Bassan Rodrigues  
Membro Titular (CAESB - DF)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Andressa Regina Vasques Mendonça  
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 11 de novembro de 2016.

*Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende.*

Leonardo da Vinci (Pintor, escultor, cientista e inventor)

**Aos meus pais, Nivaldo (*in memoriam*) e Helenita,  
Ao meu esposo, José Alexandre e  
À minha filha, Maria Beatriz.**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para o desenvolvimento desse trabalho de doutorado:

Deus,

Minha família,

Meu orientador,

Minha co-orientadora,

Meus amigos,

Meus professores e colegas de trabalho,

Meus colegas de turma e de pesquisa,

Enfim, todos os que tornaram essa caminhada mais suave,

Muitíssimo obrigada!

## **RESUMO**

### **CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA PRODUÇÃO DE POLPA CELULÓSICA POR BITUCAS DE CIGARRO E PROPOSTA DE TRATAMENTO**

**Autor: Maria Betânia d’Heni Teixeira**

**Orientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez**

**Programa de Pós-graduação em Tecnologias Química e Biológica**

**Brasília, 11 de novembro de 2016**

As bitucas de cigarro têm sido reconhecidas como resíduos tóxicos, pois podem conter contaminantes do cigarro e compostos gerados durante a combustão. Como normalmente têm sido jogadas no chão ou em lixos comuns, os contaminantes das bitucas podem ser lixiviados pela chuva até às águas superficiais e contaminar esses ambientes. No Brasil, após a criação da Política Nacional de Resíduos, todos os resíduos devem ter destinação ambientalmente adequada. Apesar das bitucas de cigarro não serem mencionadas nessa Lei, elas podem, devido às suas características, ser classificadas como resíduos perigosos. O Instituto de Química e o Instituto de Artes da Universidade de Brasília desenvolveram um processo de produção de polpa de celulose a partir de bitucas de cigarro por polpação alcalina. Assim, esse processo é apresentado como uma alternativa à destinação ambientalmente adequada desse resíduo. Durante o processo, um licor escuro é gerado, o qual foi caracterizado por demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), carbono orgânico total (COT), carbonilas, metais, nicotina e nitrosaminas específicas do tabaco. O licor escuro foi tratado por acidificação para promover a precipitação da lignina, coagulação com quitosana e  $Al_2(SO_4)_3$  para remover compostos orgânicos e ozonização para oxidar compostos químicos resistentes. O licor escuro apresentou DQO elevada (29.986 mg/L), que foi parcialmente removida por precipitação (20 %), coagulação com quitosana (66 %) e ozonização (45,8 %). Como o restante da DQO ainda permanecia elevado, foi proposto fazer o reúso do efluente clarificado obtido por precipitação ácida do licor escuro, o que apresentou-se como um procedimento mais simples, eficiente e com menor custo operacional.

Palavras-chave: efluente industrial; bitucas de cigarro; reúso; resíduos sólidos; acetato de celulose; polpa de celulose.

## **ABSTRACT**

### **CHARACTERIZATION OF WASTEWATER PULP PRODUCTION BY CIGARETTE BUTTS AND PROPOSED TREATMENT**

**Author: Maria Betânia d’Heni Teixeira**

**Supervisor: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez**

**Programa de Pós-graduação em Tecnologias Química e Biológica**

**Brasília, November 11<sup>th</sup> 2016**

Cigarette butts, which are usually thrown on the ground or into ordinary bins, have been recognized as toxic residues since may contain cigarette contaminants and chemicals produced during combustion. Therefore, contaminants in cigarette butts can be leached by rain into surface water and thereby contaminate the environment. In Brazil, according to the National Policy on Solid Waste, all residues must be disposed of in an environmentally friendly manner. Although cigarette butts are not mentioned in the law, due to their characteristics, they may be classified as hazardous waste. At the Institute of Chemistry and the Institute of Arts of University of Brasilia, a cellulose pulp production process from cigarette butts has been developed employing alkaline pulping. This process is presented as an alternative to environmentally friendly final disposal of this residue. During the process, a dark liquor is generated, which was found to contain chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD), total organic carbon (TOC), carbonyls, metals, nicotine and specific tobacco nitrosamines. The dark liquor was treated by acidification to promote lignin precipitation, coagulation with chitosan and  $Al_2(SO_4)_3$  to remove organic compounds and ozonized to oxidize resistant chemicals. The dark liquor presented a high COD (29,986 mg/L), which was partially removed by precipitation (20 %), chitosan coagulation (66 %) and ozonation (45.8 %). As the remaining COD was still high, we proposed reusing the clarified effluent in alkaline pulping, which seemed to be the easiest and most efficient procedure with the lowest cost.

Keywords: industrial effluent; cigarette butts; reuse; solid wastes; cellulose acetate; cellulose pulp.

## SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – OBJETIVOS.....	3
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 – PAPEL.....	4
3.2 – LIGNINA.....	7
3.3 – RESÍDUOS SÓLIDOS E EFLUENTES.....	10
3.3.1 – Resíduos Sólidos.....	10
3.3.2 – Efluentes.....	11
3.3.2.1 – Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).....	14
3.3.2.2 – Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	16
3.3.2.3 – Carbono Orgânico Total (COT).....	17
3.3.2.4 – Sólidos Sedimentáveis.....	18
3.4 – CONSTITUINTES DO TABACO E DO CIGARRO.....	19
3.4.1 – Carbonilas.....	23
3.4.2 – Heterocíclicos Nitrogenados.....	26
3.4.3 – Metais e Ametais.....	27
3.4.4 – Nitrosaminas Específicas do Tabaco (NETs).....	32
3.5 – TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	35
4 – METODOLOGIA.....	42
4.1 – OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE.....	43
4.2 – AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO DO EFLUENTE.....	47
4.3 – ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DA COAGULAÇÃO.....	48
4.4 – OZONIZAÇÃO.....	50
4.5 – COAGULAÇÃO SEQUENCIAL E ADSORÇÃO.....	53
4.6 – AVALIAÇÃO FINAL DOS TRATAMENTOS PROPOSTOS EM DQO, DBO E COT....	55
4.7 – COMPOSTOS DO CIGARRO.....	56
4.7.1 – Carbonilas.....	56
4.7.2 – Metais e Ametais.....	57
4.7.3 – Nitrosaminas Específicas do Tabaco (NETs) e Nicotina.....	57
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
5.1 – OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE.....	59
5.2 – AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO DO EFLUENTE.....	66
5.3 – ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DA COAGULAÇÃO.....	70
5.4 – OZONIZAÇÃO.....	75
5.5. – COAGULAÇÃO SEQUENCIAL E ADSORÇÃO.....	88
5.6 – AVALIAÇÃO FINAL DOS TRATAMENTOS PROPOSTOS EM DQO, DBO E COT....	91

5.7 – COMPOSTOS DO CIGARRO.....	94
5.8 – DESTINAÇÃO PÓS-TRATAMENTO.....	96
6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103

## LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIações

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AQ – Coagulação sequencial com o coagulante  $Al_2(SO_4)_3$  seguido pelo coagulante quitosana

ATSDR – Agency for Toxic Substances & Disease Registry (Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças)

BAT – British American Tobacco – Tabaco Americano e Britânico

BET – Modelo de adsorção de Brunauer, Emmett e Teller

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DNPH – 2,4-dinitrofenilhidrazina

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EB – Efluente bruto

EC – Efluente clarificado

HPA – Hidrocarboneto Policíclico Aromático

HPLC – High Performance Liquid Chromatography (Cromatografia Líquida de Alto Desempenho)

IARC – International Agency for Research on Cancer (Agência Internacional para Pesquisa em Câncer)

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

NCBI – National Center for Biotechnology Information (Centro Nacional para Informação de Biotecnologia)

NET – Nitrosamina Específica do Tabaco

NNK – 4-(N-nitrosometilamino)-1-(3-piridil)-1-butanona

NNN – 3-(1-nitrosopirrolidina-2-il)piridina

PA – Para Análise. Tipo de reagente utilizado para análises clássicas em conformidade com as normas.

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos

QA – Coagulação sequencial com o coagulante quitosana seguido pelo  $Al_2(SO_4)_3$

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1a – Padrões de lançamento de efluentes em corpos receptores, em conformidade com o Art. 16 da Resolução CONAMA Nº 430/2011 <sup>27</sup> .....	12
Tabela 3.1b – Padrões de lançamento de efluentes em corpos receptores, em conformidade com o Art. 16 da Resolução CONAMA Nº 430/2011 <sup>27</sup> .....	13
Tabela 3.2a – Constituintes da fumaça do cigarro, adaptado de Hoffman <i>apud</i> British American Tobacco <sup>4</sup> .....	19
Tabela 3.2b – Constituintes da fumaça do cigarro, adaptado de Hoffman <i>apud</i> British American Tobacco <sup>4</sup> .....	20
Tabela 3.3a – Classificação quanto ao potencial cancerígeno dos constituintes do cigarro adaptado de IARC <sup>39</sup> .....	21
Tabela 3.3b – Classificação quanto ao potencial cancerígeno dos constituintes do cigarro adaptado de IARC <sup>39</sup> .....	22
Tabela 4.1 – Concentração dos coagulantes (adaptado de Guimarães <sup>88</sup> ).....	48
Tabela 4.2 – Comparação da razão DBO/DQO em cada etapa de tratamento do esgoto (efluente) doméstico (adaptado de Tchobanoglous <i>et al.</i> <sup>31</sup> ) .....	55
Tabela 4.3 – Fases móveis utilizadas durante a análise das carbonilas por HPLC (adaptado de BAT <sup>99</sup> ) .....	57
Tabela 5.1 – Parâmetros físico-químicos do efluente .....	60
Tabela 5.2 – Comparação entre os parâmetros obtidos do efluente e as condições de lançamento de efluentes em corpos d'água e na rede coletora de esgotos.....	61
Tabela 5.3 – Conteúdo de NNK, NNN e nicotina no efluente em comparação aos dados da literatura para fumaça de cigarro .....	63
Tabela 5.4 – Concentração de As, Cd, Cr, Ni, Pb e Se no efluente determinado por ICP-OES (Cd, Cr, Ni, Pb e Se) e ICP-MS (As) e os valores máximos permitidos para lançamento em corpos d'água e na rede coletora de esgotos .....	64
Tabela 5.5 – Resultados de remoção da DQO do efluente e dos sobrenadantes da precipitação em diferentes valores de pH .....	67
Tabela 5.6 – Resultados dos ensaios de coagulação com Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	70
Tabela 5.7 – Resultados dos ensaios de coagulação com quitosana.....	72
Tabela 5.8 – Resultados dos ensaios de ozonização no efluente bruto obtido do processo de polpação de bitucas de cigarro .....	76

Tabela 5.9 – Resultados dos ensaios de ozonização no efluente clarificado obtido da precipitação do efluente bruto .....	79
Tabela 5.10 – Resultados dos ensaios de ozonização no sobrenadante da coagulação com quitosana na concentração de 0,80 g/L e em pH 9 .....	82
Tabela 5.11 – Resultados dos ensaios de ozonização por 24 h no sobrenadante da coagulação com quitosana na concentração de 0,80 g/L e em pH 9 .....	85
Tabela 5.12 – Resultados de remoção de DQO nos ensaios de coagulação sequencial e em etapa única, seguidos por adsorção em carvão ativado .....	90
Tabela 5.13 – Resultados das análises de DQO, COT e DBO do efluente bruto e dos melhores processos de tratamentos estudados .....	91
Tabela 5.14 – Resultados da remoção de DQO, COT e DBO do efluente bruto e dos melhores processos de tratamentos estudados .....	92
Tabela 5.15 – Resultados da quantidade de NNK, NNN e nicotina no efluente bruto e nos efluentes das etapas de tratamento, comparando com os dados da literatura para fumaça do cigarro .....	95
Tabela 5.16 – Resultados das características do efluente bruto e análises de DQO do processo de reúso do efluente clarificado no processo de polpação das bitucas de cigarro .....	97

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Compostos precursores da lignina .....	7
Figura 3.2 – Estrutura de: (a) piridina, (b) quinolina e (c) nicotina .....	26
Figura 3.3 – Estrutura das Nitrosaminas Específicas do Tabaco .....	33
Figura 3.4 – Fluxograma geral de tratamento de efluentes .....	35
Figura 4.1 – Fluxograma do processo de polpação de bitucas de cigarro .....	43
Figura 4.2 – Instalação da obtenção do efluente em escala de bancada .....	44
Figura 4.3 – Fluxograma experimental do tratamento do efluente da produção de papel por bitucas de cigarro em escala de bancada .....	46
Figura 4.4 – Instalação da ozonização (adaptado de Guimarães et al. <sup>97</sup> ) .....	50
Figura 4.5 – Imagem da instalação da ozonização .....	51
Figura 4.6 – Fluxograma da coagulação sequencial e adsorção .....	53
Figura 4.7 – Fluxograma da coagulação em única etapa seguida por adsorção .....	54
Figura 5.1 – Cromatogramas: (a) solução metanólica de padrões de aldeídos e cetonas (formaldeído, acetaldeído, acetona, propionaldeído, metil-etil-cetona, crotonaldeído e butiraldeído); (b) solução do efluente (1 mL de solução 1:100 do efluente + 1 mL de solução de DNPH em metanol + 1 mL de tampão pH 4); e (c) branco (1 mL de solução de DNPH em metanol + 1 mL de tampão pH 4) .....	63
Figura 5.2 – Efeito do pH na coloração do efluente da produção de papel por bitucas de cigarro .....	67
Figura 5.3 – Bandas de absorção no infravermelho do (a) efluente bruto, (b) precipitado e (c) sobrenadante do ensaio de precipitação em pH 3 com HCl 6N .....	68
Figura 5.4 – Remoção de DQO por $Al_2(SO_4)_3$ .....	71
Figura 5.5 – Remoção de DQO por quitosana .....	73
Figura 5.6 – Efeito da ozonização na coloração do efluente bruto (EB) .....	75
Figura 5.7 – Remoção de DQO por ozonização do efluente bruto obtido do processo de polpação de bitucas de cigarro .....	77
Figura 5.8 – Efeito da ozonização na coloração do efluente clarificado (EC) obtido da precipitação do efluente bruto .....	78
Figura 5.9 – Remoção de DQO por ozonização do efluente clarificado obtido da precipitação do efluente bruto .....	80
Figura 5.10 – Efeito da ozonização na coloração do sobrenadante da coagulação do efluente clarificado com quitosana (SQ) na concentração de 0,80 g/L em pH 9 .....	81

Figura 5.11 – Remoção de DQO por ozonização do sobrenadante da coagulação do efluente clarificado por quitosana na concentração de 0,80 g/L e em pH 9 .....	83
Figura 5.12 – Efeito da ozonização por 24 h na coloração do sobrenadante da coagulação do efluente clarificado com quitosana de 0,80 g/L em pH 9.....	84
Figura 5.13 – Remoção de DQO e COT por 24 h de ozonização do sobrenadante da coagulação por quitosana na concentração de 0,80 g/L e em pH 9.....	86
Figura 5.14 – Efeito da sequência de coagulação AQ seguida por adsorção em carvão ativado na coloração do efluente clarificado .....	88
Figura 5.15 – Efeito da sequência de coagulação QA seguida por adsorção em carvão ativado na coloração do efluente clarificado .....	89
Figura 5.16 – Fluxograma de reúso do efluente clarificado no processo de polpação das bitucas de cigarro .....	96
Figura 5.17 – Efeito do reúso do efluente clarificado no processo de polpação das bitucas de cigarro na coloração do efluente bruto (EB) e do efluente clarificado (EC) .....	98

## 1 – INTRODUÇÃO

Existem cerca de 5.000 constituintes na fumaça do cigarro que são obtidos por destilação do tabaco ou gerados durante a combustão. Desses constituintes, pelo menos 150 têm sido estudados como fumaça tóxica, dos quais 44 estão presentes em grandes quantidades e são reconhecidos como altamente tóxicos, principalmente devido ao seu potencial carcinogênico e mutagênico. <sup>1-5</sup> Para diminuir a absorção dessas substâncias químicas no corpo, bem como sua emissão para o ar, os cigarros possuem filtros de acetato de celulose, os quais permitem uma utilização mais segura ao reduzir ou mesmo eliminar os compostos da fumaça, garantindo o consumo um pouco mais seguro.

No entanto, o consumo de cigarros contendo filtros de acetato de celulose gera toneladas de bitucas de cigarro por ano, as quais normalmente são descartadas nas ruas de cidades e são responsáveis pela lixiviação de compostos tóxicos em solos e águas superficiais. Dessa forma, as bitucas de cigarro, compostas pelos filtros de acetato de celulose saturados com compostos tóxicos, tabaco não queimado, cinzas e papel, têm sido apresentadas como poluentes ambientais, devido ao descarte inadequado no lixo comum e no chão. <sup>6-9</sup>

Esses resíduos têm pequenas dimensões, mas são gerados em grandes quantidades. Por exemplo, de acordo com o Anuário Brasileiro do Tabaco, o consumo de cigarros no Brasil foi de cerca de 89,1 bilhões em 2012. <sup>10</sup> Considerando-se o peso médio da bituca de cigarro de 0,4 g, foi gerado cerca de 35.640 t desse resíduo em 2012. No mesmo ano, o consumo mundial de cigarros foi de cerca de 5,8 trilhões, dos quais cerca de 2,6 trilhões foram consumidos na China, representando cerca de 2.320.000 t de bitucas de cigarro descartadas no meio ambiente.

No Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos foi instituída pela Lei Nº 12.305/2010, <sup>11</sup> a qual regula o descarte de resíduos sólidos e segregação de acordo com a composição do resíduo. De acordo com a Lei, as bitucas de cigarro podem ser classificadas como resíduos sólidos urbanos e perigosos e sua segregação e descarte deve ser realizada de forma adequada, a fim de evitar a poluição do solo em aterros

e conseqüente poluição das águas superficiais e subterrâneas. Por essa razão, em áreas urbanas, as bitucas de cigarro começaram a ser recolhidas em coletores especiais. No entanto, essa responsabilidade não só deve ser cobrada do consumidor e dos governos, mas também das indústrias fabricantes de cigarro. Alguns autores sublinham que “sob o princípio ambiental da responsabilidade alargada dos produtos, os fabricantes de produtos de tabaco podem ser responsáveis pela coleta, transporte, tratamento e eliminação segura dos resíduos dos produtos do tabaco”.<sup>12</sup> No entanto, o destino final das bitucas de cigarro ainda é um desafio nessa área, pois, até o presente trabalho, não houve tecnologias de reciclagem disponíveis, visto que as bitucas de cigarro são geralmente incineradas ou depositadas em aterros.

A fim de promover a destinação ambientalmente adequada das bitucas de cigarro, os grupos de pesquisa do Instituto de Química e Instituto de Artes da Universidade de Brasília (UnB) desenvolveram uma tecnologia para reciclá-las para a produção de polpa de celulose, o que gerou uma patente que foi concedida no ano de 2014 (PI 0305004-1 A).<sup>13</sup> A tecnologia consiste em separar todo o conteúdo de celulose na bituca de cigarro, utilizando quatro processos diferentes: (i) dissolução da cinza e de todos os produtos químicos adsorvidos no filtro; (ii) hidrólise do acetato de celulose em celulose; (iii) remoção da lignina presente no tabaco não queimado, liberando a sua celulose; e (iv) desagregação do papel restante. Após a filtração da mistura resultante, é obtida uma pasta de celulose, que pode ser usada na indústria de papel, e um efluente escuro e viscoso, que requer tratamento. Assim, a investigação dos compostos presentes nesse efluente se faz necessária para caracterizá-lo e definir como pode ser feito o seu tratamento e destinação final em conformidade com a legislação vigente.

## 2 – OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho foi caracterizar o efluente da produção de polpa de celulose a partir de bitucas de cigarro e propor um tratamento adequado para a sua destinação. Dessa forma, podem ser elencados os seguintes objetivos específicos:

1. Caracterizar o efluente, quantificando os parâmetros:
  - a. Demanda Química de Oxigênio (DQO);
  - b. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO);
  - c. Carbono Orgânico Total (COT);
  - d. Sólidos sedimentáveis;
2. Investigar a presença de compostos gerados durante a queima do cigarro:
  - a. Carbonilas;
  - b. Metais e ametais: As, Cd, Cr, Pb, Ni e Se;
  - c. Nicotina;
  - d. Nitrosaminas específicas do tabaco: NNK e NNN;
3. Avaliar o tratamento do efluente por precipitação, coagulação e ozonização;
4. Propor uma destinação do efluente pós-tratamento.

## 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 – PAPEL

A celulose é a principal matéria-prima para a produção de papel. É a substância orgânica disponível de maior abundância na natureza, sendo muito encontrada na madeira e em fibras vegetais.<sup>14</sup> É um polímero de cadeia longa, formado por unidades monoméricas da  $\beta$ -D-glicose, com fórmula geral  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , sendo n o grau de polimerização da celulose.<sup>15</sup>

Na madeira, além da celulose, podem ser encontrados outros compostos, como as hemiceluloses, a lignina e os extrativos da madeira. A celulose representa cerca de 40 % a 50 % da composição química da madeira, seguido pelas hemiceluloses (25 % a 35 %), lignina (10 % a 30 %) e os extrativos (0,5 % a 5 %).<sup>15</sup>

A conversão da celulose em papel ocorre pelo processamento das fibras encontradas na madeira. Esse processamento é desenvolvido na indústria de celulose e papel, onde a lignina é solubilizada e é obtido um sólido formado por celulose e hemiceluloses, sendo os processos envolvidos apresentados a seguir:<sup>14</sup>

- I. Extração da celulose ou processo de polpação;
- II. Branqueamento da celulose;
- III. Refinação;
- IV. Secagem e acabamento do papel.

O processo de polpação é o início da produção de papel, sendo necessária a preparação da madeira para essa etapa. Assim, operações de lavagem das toras de madeira, descascamento para separar as fibras da parte lenhosa e picagem são necessárias para obter uma matéria-prima em condições específicas para o processo de polpação. Como as fibras de celulose na madeira estão muito unidas, faz-se necessário o uso de energias mecânica ou química para separá-las, obtendo-se um

conjunto de fibras denominado de polpa. Dessa forma, os processos de polpação da madeira podem ser mecânicos, químicos ou a combinação desses, os quais têm emprego específico para cada tipo de papel que se deseja obter. <sup>14,15</sup>

Utilizado para madeiras moles, como os pinheiros, no processo de polpação mecânica a madeira picada é moída em água quente para promover o desfibramento e conseqüente flutuação das fibras, as quais têm baixo comprimento médio e boa opacidade. O papel obtido é fraco, sendo ideal para a produção de papel jornal. <sup>14,15</sup>

O processo de polpação química é o mais amplamente utilizado na indústria, visto que promove a deslignificação, ou seja, a remoção total da lignina das fibras de celulose, obtendo-se fibras mais longas. Os meios desse processo podem ser alcalino ou ácido. No processo de polpação alcalina, também denominado de processo ao sulfato ou *kraft* (forte, em alemão), a madeira picada é digerida em uma solução denominada de licor de cozimento, composta por hidróxido de sódio e sulfeto de sódio. Pode ser utilizado para uma grande variedade de espécies de madeira, promovendo a deslignificação sem a degradação da celulose, o que permite obter uma polpa de elevada resistência que pode ser utilizada para a produção de sacos de cimento, chapas onduladas e papelões usados em caixas. No processo de polpação ácida ou ao sulfito, a madeira picada é digerida em uma mistura de ácido sulfuroso e íons bissulfito, permitindo a dissolução da lignina e obtendo uma polpa mais clarificada, indicada para a produção de papéis para livros e para uso sanitário. Já no processo de polpação semiquímica, a madeira picada é digerida em solução de sulfeto de sódio tamponada com carbonato de sódio. No entanto, a digestão não é completa, de forma que é necessário um tratamento mecânico para liberar as fibras de celulose, obtendo-se uma polpa de resistência mediana, indicada para a produção de papel ondulado, papel de escrever e de impressão. <sup>14,15</sup>

Após o processo de polpação da celulose, a polpa apresenta uma coloração marrom, pois parte da lignina dissolvida permanece impregnada na polpa. Dessa forma, a polpa pode ser branqueada por agentes denominados de branqueadores, como o

hidróxido de sódio, o cloro e seus compostos e o ozônio. Assim, o processo de branqueamento pode ser considerado como complementar à remoção de lignina iniciada na polpação. <sup>14</sup>

Seguindo o processo de branqueamento, o processo de refinação promove a alteração da estrutura das fibras da polpa de celulose pelo rompimento das fibras em fibrilas, o que vai permitir o aumento da superfície de contato e maior entrelaçamento das fibrilas. Assim, as propriedades do papel final serão modificadas, conferindo maciez, opacidade, resistência à umidade e ao rasgo e receptividade à tinta. <sup>16</sup>

Os processos de polpação, branqueamento e refinação da polpa de celulose ocorrem em presença de água, a qual deve ser removida tanto para comercialização da polpa em forma de mantas que deve ter teor seco de 50 %, quanto para a formação de fardos e encaminhamento para a produção de papel acabado. Ao papel acabado, são realizados tratamentos específicos para conferir brilho ou lisura, conforme seu uso final. <sup>14,15</sup>

### 3.2 – LIGNINA

O processamento das fibras de celulose tem como principal objetivo a remoção da lignina. A lignina está presente em todas plantas e tem elevada importância, pois é responsável pela resistência mecânica, transporte de nutrientes, metabólitos e água em plantas vasculares. Assim, a lignina permanece na madeira até o processo de digestão, quando é removida parcial ou totalmente. <sup>15,17</sup>

A lignina é uma macromolécula com característica fenólica, sendo sua estrutura principal formada pela condensação de três álcoois: álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool *p*-cumarílico, cujas estruturas são apresentadas na Figura 3.1. Esse processo de formação da lignina é diferente em cada planta, pois além dos seus precursores há também ligações formadas por seus radicais livres, formando uma estrutura molecular bastante complexa.

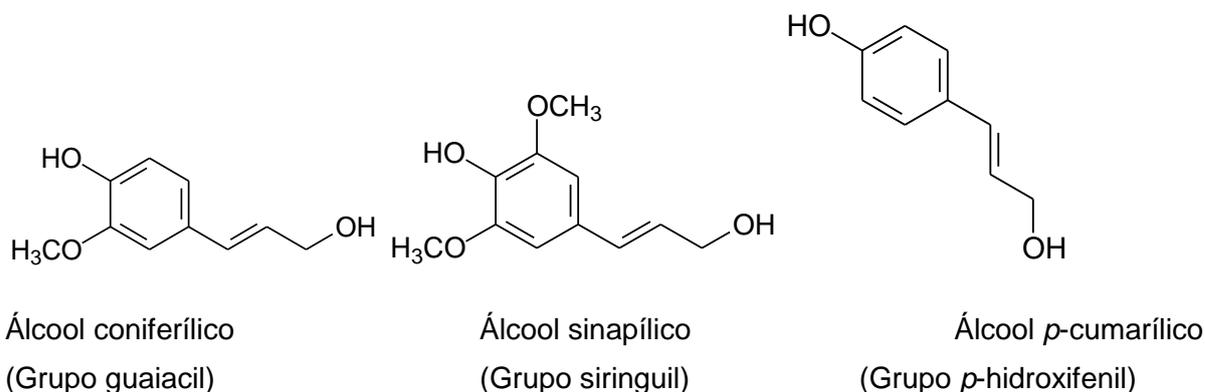


Figura 3.1 – Compostos precursores da lignina

Alguns estudos têm reportado o isolamento e a identificação da lignina presente no licor negro do processo de polpação alcalina, como os de Sun *et al.*, os de Mussatto *et al.* e os de Minu *et al.* <sup>18-20</sup> Estudando os efeitos da precipitação por pH nas propriedades físico-químicas da lignina isolada de licor negro obtido da polpação do bagaço do fruto de dendê, Sun *et al.* <sup>18</sup> obtiveram frações do composto por precipitação em pH 4,8, 4,0, 3,0, 2,0 e 1,5 utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 9,68 N. Para verificar os efeitos da precipitação, os autores realizaram análises de espectroscopia de ultravioleta (UV), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância

magnética nuclear de carbono ( $^{13}\text{C}$  RMN) e oxidação alcalina com nitrobenzeno. Na espectroscopia de infravermelho, os autores conseguiram identificar, nas quatro amostras estudadas, bandas de vibração de anéis aromáticos em  $1.464\text{ cm}^{-1}$ , além de bandas intensas em  $1.330$ ,  $1.220$  e  $1.120\text{ cm}^{-1}$  associadas às unidades siringuil e bandas de menor intensidade em  $1.275$ ,  $1.153$  e  $1.037\text{ cm}^{-1}$  que correspondem às unidades guaiacil. Os autores sugeriram que em valores de pH abaixo de 2,0 a precipitação da lignina apresentou rendimento relativamente elevado. <sup>18</sup> Nos estudos de Mussatto *et al.* com polpação alcalina do bagaço de malte, foram obtidas frações de lignina por precipitação em pH de 12,56 a 2,15, utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Esses autores verificaram que a remoção de lignina por precipitação ocorreu na faixa de pH entre 7,71 e 4,3. <sup>19</sup>

Ao isolar e purificar a lignina do licor negro obtido da produção de bioetanol de palha de arroz, Minu *et al.*<sup>20</sup> ajustaram o pH para valores de 10 a 1 com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 % (v/v) e estimaram o pH ótimo pela massa seca de lignina após secagem em estufa a  $105\text{ }^\circ\text{C}$ . Assim, verificaram que em valores de pH menores que 8, ocorreu um gradual aumento na massa de precipitado, obtendo-se maior massa em pH 5, reduzindo em pH 4 e aumentando em pH 3, após o qual não houve aumento significativo na massa de precipitado. Também utilizaram outros ácidos na mesma concentração (2 %, v/v) para avaliar seus efeitos na precipitação da lignina, verificando que para obter pH 3 de uma amostra de 1.000 mL de licor negro foram gastos menores volumes (480 mL) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e maiores volumes (1.900 mL) de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Os precipitados foram analisados por FTIR e comparados com a lignina comercial, verificando que os espectros dos precipitados e comercial continham as bandas de absorção características de grupos OH ( $3.500$  a  $3.100\text{ cm}^{-1}$ ), anéis aromáticos ( $1.600$  a  $1.500\text{ cm}^{-1}$ ), anéis siringuil ( $1.340$  a  $1.330\text{ cm}^{-1}$ ) e guaiacil ( $1.272$  a  $1.220\text{ cm}^{-1}$ ). Os efluentes das precipitações (sobrenadantes) foram analisados quanto aos parâmetros de demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais dissolvidos (STD), cor (como absorbância a 550 nm) e cinzas. Nesse caso, a DQO e a cor diminuíram com a diminuição do pH, o mesmo não ocorrendo com os STD e as cinzas que aumentaram com a redução do pH. <sup>20</sup>

Com a precipitação, é possível utilizar a lignina para a produção de compostos de elevado interesse econômico e ambiental, como a produção de carvão ativado e como precursor de fibras de carbono. Suhas *et al.*,<sup>21</sup> em sua revisão sobre o potencial dessa macromolécula, apresenta que ela tem sido estudada como adsorvente de metais,

corantes e outros compostos, cujas propriedades são melhoradas após o processo de ativação, especialmente a ativação química. Mussatto *et al.*,<sup>22</sup> pesquisando a ativação química da lignina do bagaço de malte, obtiveram carbonos ativados com elevada capacidade de adsorção de íons metálicos quando comparados com o produto comercial. E Silva<sup>23</sup> utilizou a lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar para obtenção de fibra de carbono, a qual, conforme definido por Callister,<sup>24</sup> é um material de elevada resistência mecânica, inerte e de grande aplicação como reforço de matriz polimérica de materiais compósitos.

## **3.3 – RESÍDUOS SÓLIDOS E EFLUENTES**

### **3.3.1 – Resíduos Sólidos**

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), instituída pela Lei Nº 12.305/2010,<sup>11</sup> tem como princípios “a prevenção, a precaução e a visão sistêmica na gestão dos resíduos sólidos, considerando as variáveis ambiental, social, cultural, econômica, tecnológica e de saúde pública”. Dentre seus objetivos, podem ser destacados a proteção da saúde pública e da qualidade ambiental, a redução do volume e da periculosidade dos resíduos, além da não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, caracterizando a priorização na sua gestão integrada e gerenciamento ambientalmente adequado. Ainda de acordo com a PNRS, os resíduos são classificados quanto à origem e quanto à periculosidade.<sup>11</sup>

Os resíduos do consumo de cigarro, ou seja, as bitucas de cigarro, são formados por três componentes: o tabaco não fumado remanescente, incluindo o tabaco fumado e carbonizado da extremidade, o filtro de cigarro e o papel envoltório. Apesar das bitucas de cigarro serem pequenas e pesarem cerca de 0,4 g, as bitucas de cigarro são geradas em quantidades elevadas, visto que o consumo do cigarro, mesmo tendo reduzido nos últimos anos, ainda é elevado. Segundo o Anuário Brasileiro do Tabaco de 2013,<sup>10</sup> o consumo de cigarro no Brasil, no ano de 2012, foi da ordem de 89,1 bilhões de cigarros, o que indica uma geração de 35.640 t de resíduos (bitucas), os quais nem sempre têm sido recolhidos em cinzeiros e coletores. Em conformidade com a classificação dos resíduos sólidos definida na PNRS, esses resíduos do consumo de cigarro podem ser classificados como “resíduos sólidos urbanos” (origem) e “resíduos perigosos” (periculosidade). Essa classificação deve-se à sua toxicidade, patogenicidade e potencial cancerígeno, pois esses resíduos contêm metais, ametais, compostos tóxicos e substâncias nocivas ao homem e ao meio ambiente, sendo que alguns são encontrados no cigarro e no tabaco e outros, produzidos durante a queima do cigarro.<sup>1,7,9,25,26</sup> Seguindo as normas e diretrizes da PNRS, a gestão dos resíduos do consumo de cigarro pode contemplar as variáveis ambiental, cultural, social, econômica e tecnológica, reduzindo-se seu volume e periculosidade ao ser destinado à reciclagem. Além disso, em seu Art. 54, a PNRS determina que a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos, observando

a gestão integrada e o gerenciamento ambientalmente adequado pelo uso de tecnologias que promovam a recuperação energética dos resíduos sólidos, além da viabilidade técnica e ambiental, deveria ter sido implantada até 2014, ou seja, quatro anos após a data da publicação da Lei. No entanto, esse prazo não foi cumprido pelos Estados, o Distrito Federal e os Municípios e, sendo assim, a Comissão de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável da Câmara dos Deputados criou um Projeto de Lei (Projeto de Lei Nº 2.289/2015, ainda não publicado), no qual propõe a prorrogação do prazo para disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos por um período adicional de quatro anos para os Estados e os Municípios de Região Metropolitana, o que corresponde a um período de oito anos após a publicação da PNRS.

No âmbito de um projeto de colaboração entre o Instituto de Química e o Instituto de Artes da Universidade de Brasília, no ano de 2003, foi desenvolvida uma tecnologia que possibilita a utilização de bitucas de cigarro como matéria-prima para a produção de papel tem contemplado não somente a disposição dos rejeitos apresentada pela PNRS, mas sobretudo a destinação final ambientalmente adequada, promovendo a sua reciclagem. Esse processo de produção de polpa de celulose, o qual foi licenciado para uma empresa do Estado de São Paulo no ano de 2014, ocorre sob aquecimento, pela reação de hidrólise do acetato de celulose catalisada por ácidos ou bases, produzindo a celulose. <sup>13</sup>

### **3.3.2 – Efluentes**

Além da massa celulósica, o processo de reciclagem das bitucas de cigarro gera um efluente, o qual encontra um desafio quanto à sua destinação. Assim, a sua caracterização apresenta-se como ferramenta essencial para a gestão desse efluente, visto que pode conter os compostos do tabaco e do cigarro, além dos produtos gerados durante a queima do cigarro. No Brasil, a Resolução Nº 430/2011, <sup>27</sup> do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a qual complementa e altera a Resolução CONAMA Nº 357/2005, <sup>28</sup> e dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos d'água receptores. No Art. 3º, a Resolução CONAMA Nº 430/2011 determina que os efluentes somente poderão ser lançados em

corpos d'água após o devido tratamento compatível com as condições do respectivo corpo hídrico receptor, além do enquadramento nas condições e padrões previstos em seu Art. 16 que são: <sup>27</sup>

- I. Condições:
  - a. pH entre 5 e 9;
  - b. Temperatura inferior a 40 °C;
  - c. Materiais sedimentáveis de até 1 mL/L em teste de 1 h em cone *Inmhoff*.  
Para ser lançado em lagos ou lagoas, onde a velocidade de circulação é praticamente nula, o efluente não deve ter materiais sedimentáveis;
  - d. Lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez da vazão média de atividade do poluidor, exceto quando permitido pela autoridade competente;
  - e. Óleos e graxas: até 20 mg/L de óleos minerais e 50 mg/L de óleos e gorduras vegetais ou animais;
  - f. Ausência de materiais flutuantes;
  - g. Remoção mínima de 60 % da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), desde que haja estudo de autodepuração do corpo hídrico comprovando o atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.
- II. Padrões: Os padrões de lançamento de efluentes previstos nessa Resolução são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1a – Padrões de lançamento de efluentes em corpos receptores, em conformidade com o Art. 16 da Resolução CONAMA Nº 430/2011 <sup>27</sup>

Parâmetros		Valores Máximos
<b>Inorgânicos</b>	Arsênio total	0,5 mg/L As
	Bário total	5,0 mg/L Ba
	Boro total	5,0 mg/L B
	Cádmio total	0,2 mg/L Cd
	Chumbo total	0,5 mg/L Pb
	Cianeto total	1,0 mg/L CN
	Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2 mg/L CN
	Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
	Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr <sup>6+</sup>
	Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr <sup>3+</sup>
	Estanho total	4,0 mg/L Sn
	Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
	Fluoreto total	10,0 mg/L F

Tabela 3.1b – Padrões de lançamento de efluentes em corpos receptores, em conformidade com o Art. 16 da Resolução CONAMA Nº 430/2011 <sup>27</sup>

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores Máximos</b>	
<b>Inorgânicos</b>	Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
	Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
	Níquel total	2,0 mg/L Ni
	Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L N
	Prata total	0,1 mg/L Ag
	Selênio total	0,3 mg/L Se
	Sulfeto total	1,0 mg/L S
	Zinco total	5,0 mg/L Zn
	Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
	Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
	Níquel total	2,0 mg/L Ni
	Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L N
	Prata total	0,1 mg/L Ag
	<b>Orgânicos</b>	Benzeno
Clorofórmio		1,0 mg/L
Dicloroeteno (somatório de 1,1 + 1,2 cis + 1,2 trans)		1,0 mg/L
Estireno		0,07 mg/L
Etilbenzeno		0,84 mg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)		0,5 mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Tetracloroeto de carbono		1,0 mg/L
Tricloroeteno		1,0 mg/L
Tolueno		1,2 mg/L
Xileno		1,6 mg/L
Benzeno		1,2 mg/L
Clorofórmio		1,0 mg/L

Além desses parâmetros, o Art. 18 da Resolução CONAMA Nº 430/2011, prevê que o efluente não deverá causar ou ser potencialmente tóxico aos organismos aquáticos no corpo receptor, em conformidade com os critérios de ecotoxicidade definidos pelo órgão ambiental competente.

No Distrito Federal, o Decreto Nº 18.328/1997 estabelece as condições de lançamento de efluentes líquidos na rede coletora de esgotos e apresenta que os despejos de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados na rede coletora de esgotos

se apresentarem as características do esgoto doméstico e os limites estabelecidos, como DQO média de 450 mg/L e máxima de 810 mg/L, DBO média de 300 mg/L e máxima de 540 mg/L, além de pH de 6 a 10, temperatura máxima de 40 °C, sólidos sedimentáveis de 20 mL/L, 1,5 mg/L de As e 0,5 mg/L de Cr. <sup>29</sup>

O Conselho de Recursos Hídricos do Distrito Federal (CRH/DF) publicou a Resolução Nº 02/2014 <sup>30</sup> que enquadra os corpos de água superficiais em classes. Assim, classifica quase todos os corpos hídricos do Distrito Federal, inclusive o Lago Paranoá como águas de Classe 2, as quais são destinadas ao abastecimento humano após tratamento convencional, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho), à irrigação e à aquicultura e atividade de pesca. As nascentes são definidas como águas de Classe 1 e alguns corpos hídricos localizados a jusante do lançamento de esgotos tratados, Classe 3. <sup>30</sup> Dessa forma, os estudos de avaliação e tratamento dos efluentes gerados no Distrito Federal devem prever o seu lançamento em corpos hídricos de Classe 2. A Resolução CONAMA Nº 357/2005 <sup>28</sup> define as condições e padrões de águas de Classe 2, como ausência de efeito tóxico crônico a organismos e ausência de: materiais flutuantes, óleos e graxas, substâncias de odor ou gosto e resíduos sólidos. Além dessas condições, a Resolução prevê para as águas de Classe 2 uma demanda bioquímica de oxigênio (DBO) de 5 dias com valor até 5 mg/L, oxigênio dissolvido (OD) não inferior a 5 mg/L, cor verdadeira de até 75 mg Pt/L, turbidez de até 100 UNT, densidade de cianobactérias de até 5 mm<sup>3</sup>/L e pH entre 6 e 9. Assim, complementada pela Resolução CONAMA Nº 430/2011, os efluentes lançados nos corpos d'água do Distrito Federal não devem alterar os seus parâmetros e, sendo, assim, devem atender às condições e aos padrões que garantam a manutenção da qualidade do corpo receptor correspondente às águas de Classe 2.

### **3.3.2.1 – Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)**

De forma geral, os métodos analíticos utilizados para medir a matéria orgânica bruta presente no efluente incluem a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT), havendo possibilidade de correlação entre esses parâmetros para caracterizar o efluente. Os traços de matéria

orgânica, no entanto, são determinados por metodologias mais sensíveis, incluindo a cromatografia e a espectroscopia. <sup>31</sup>

O principal impacto de poluição orgânica em um recurso hídrico é a redução dos teores de oxigênio dissolvido. Assim, para medir o quanto uma descarga de poluente terá impacto num corpo hídrico, faz-se uso da medida indireta desse impacto pela quantidade de oxigênio requerida para o consumo da matéria orgânica nele contida. O cálculo desse consumo de oxigênio poderia ser feito para cada composto orgânico presente, mas é inviável, devido que os efluentes domésticos e industriais têm composição orgânica bastante heterogênea. Assim, como solução prática, estabeleceu-se a medição do consumo de oxigênio dissolvido (OD) que um volume padronizado de efluente exerce em um período de tempo pré-fixado, o que foi denominado de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). <sup>31</sup>

A DBO representa a quantidade de oxigênio consumida por microrganismos na oxidação bioquímica da matéria orgânica, avaliando a quantidade de oxigênio dissolvido equivalente à quantidade consumida na degradação aeróbica da matéria orgânica. <sup>31,32</sup>

É um parâmetro de grande utilidade na avaliação da qualidade de águas e efluentes em geral, sendo amplamente utilizado para avaliar: <sup>31,32</sup>

- i. a poluição orgânica em águas e efluentes e
- ii. a avaliação da fração biodegradável de efluentes, sendo indicativo da taxa de biodegradação do efluente e da faixa de consumo de OD em função do tempo.

Os resultados desse experimento são utilizados para as seguintes finalidades: <sup>31</sup>

- 1) Determinar a quantidade aproximada de oxigênio necessária para estabilizar a matéria orgânica;
- 2) Dimensionar as unidades de tratamento de efluentes;
- 3) Avaliar a eficiência dos processos de tratamento;
- 4) Adequar as descargas de efluentes em à legislação vigente.

A análise de DBO tem como base que, havendo oxigênio disponível, a decomposição biológica de um resíduo orgânico ocorrerá até que este seja completamente consumido, sendo assinalados os seguintes processos: <sup>31</sup>

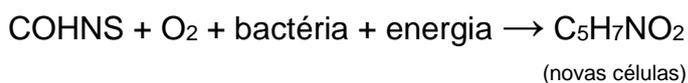
- 1) Oxidação: A porção de resíduo é oxidada completamente para obtenção de energia para a manutenção das células e síntese de novo tecido celular.
- 2) Síntese: Simultaneamente à oxidação, alguns dos resíduos são convertidos no tecido celular pelo uso de parte da energia liberada durante o processo de oxidação.
- 3) Respiração endógena: Nesta etapa do processo, ocorre a oxidação da matéria orgânica intracelular em função do esgotamento da matéria orgânica biodegradável no efluente, sendo que as novas células irão esgotar seu próprio tecido celular para obter energia para a manutenção celular.

Representando os elementos carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre por COHNS e o novo tecido celular por C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>, os processos apresentados anteriormente podem ser representados conforme as equações a seguir. <sup>31</sup>

Oxidação:



Síntese:



Respiração endógena:



### 3.3.2.2 – Demanda Química de Oxigênio (DQO)

O ensaio de DQO é utilizado para medir o consumo de oxigênio ocorrido em função da oxidação química da matéria orgânica presente na água e no efluente, utilizando-se dicromato (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) em solução ácida. Dessa forma, a DQO avalia a quantidade de oxigênio dissolvido consumido em meio ácido para a degradação da matéria orgânica

e o valor obtido é considerado uma indicação indireta do teor de matéria orgânica presente no efluente. <sup>31</sup>

No experimento de DQO, tanto os componentes orgânicos quanto os inorgânicos presentes no efluente estão sujeitos à oxidação, juntamente com as substâncias orgânicas difíceis de serem oxidadas por via biológica ou até mesmo aquelas que são tóxicas aos microrganismos utilizados nos testes de DBO. <sup>31,32</sup>

A DQO é um parâmetro de elevada importância na caracterização de efluentes, pois: <sup>31,32</sup>

- i. Indica de forma indireta o teor de matéria orgânica em termos de compostos biodegradáveis e não biodegradáveis;
- ii. é utilizada para monitorar a eficiência dos sistemas de tratamentos de efluentes e como referência para a preparação dos ensaios de determinação de DBO;
- iii. igualmente à DBO, tem por finalidade a adequação das descargas de efluentes aos limites exigidos na legislação;
- iv. pode ser utilizada conjuntamente com a DBO para avaliar a biodegradabilidade de efluentes.

### **3.3.2.3 – Carbono Orgânico Total (COT)**

O carbono orgânico presente em águas e efluentes é formado por uma variedade de compostos em diferentes estados de oxidação, alguns dos quais podem ser oxidados por processos químicos e/ou biológicos. Dentre esses compostos, destacam-se os carboidratos, proteínas, óleos e gorduras, além de compostos específicos de esgotos e efluentes industriais, como corantes, medicamentos, resíduos agrícolas e pesticidas. <sup>31,33–35</sup> Assim, a análise de COT é a expressão mais direta do teor de matéria orgânica e é uma medida que independe do estado de oxidação dessa matéria. No entanto, não expressa o mesmo tipo de informação que a DBO e a DQO, pois não mede elementos organicamente ligados, como nitrogênio, hidrogênio e compostos inorgânicos, os quais contribuem para a demanda de oxigênio quantificada na DBO e

DQO. Dessa forma, a COT não pode substituir essas outras medidas, mas sim complementar as informações retiradas quanto à origem da matéria orgânica. <sup>32</sup>

A análise de COT utiliza métodos de aquecimento, como o da combustão em alta temperatura que é adequado para amostras com níveis elevados de matéria orgânica. Outros métodos de oxidação utilizados na análise de COT são radiação ultravioleta, oxidantes químicos, oxigênio ou a combinação desses oxidantes, todos com a finalidade de converter o carbono orgânico a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que será quantificado por analisador de infravermelho ou por outros métodos. <sup>31,32</sup> Normalmente, os métodos e instrumentos utilizados analisam frações do carbono total (CT), carbono inorgânico (CI), carbono carbonato, bicarbonato e CO<sub>2</sub> dissolvido, sendo que o carbono inorgânico pode ser um interferente na análise de COT. Para eliminar essa interferência, pode ser feita acidificação da amostra a pH 2, além das medidas em separado do CT e do CI, cuja diferença fornece o teor de COT. <sup>32</sup>

#### **3.3.2.4 – Sólidos Sedimentáveis**

Um dos parâmetros físicos de elevada importância nos efluentes é o seu conteúdo total de sólidos, os quais podem incluir material flutuante, material coloidal, sólidos em suspensão, sólidos dissolvidos e sólidos sedimentáveis. Assim, a análise de sólidos em efluentes é necessária para o controle dos processos de tratamento e o cumprimento dos padrões exigidos na legislação. <sup>31,32</sup>

Os sólidos sedimentáveis são determinados pela quantidade de material em suspensão que sedimenta após um período de tempo específico. São medidos pelo volume (mL/L) ou pelo peso (mg/L). <sup>31,32</sup>

### 3.4 – CONSTITUINTES DO TABACO E DO CIGARRO

De acordo com a British American Tobacco (BAT), segunda maior empresa de tabaco do mundo e que abrange mais de 250 marcas de cigarro, têm sido identificados na fumaça do cigarro mais de 5.000 constituintes e cerca de 150 desses têm sido estudados como fumaça tóxica. <sup>1-5</sup>

A fumaça do cigarro é resultante de processos que ocorrem no aquecimento do tabaco pela queima do cigarro, envolvendo destilação, pirólise e combustão, influenciados pela estrutura física do cigarro e pela composição do tabaco. Considerando que a composição da fumaça do cigarro é complexa, alguns constituintes estão presentes em grande quantidade na fumaça e outros têm propriedades farmacológicas conhecidas, devido à sua toxicidade ou potencial cancerígeno aos fumantes. Dessa forma, a área de pesquisa e desenvolvimento da BAT apresenta um inventário de 44 constituintes da fumaça do cigarro, divididos em 11 grupos, os quais têm sido pesquisados há cerca de 20 anos como tóxicos ou cancerígenos ao homem, e são apresentados na Tabela 3.2. <sup>4</sup> Para a pesquisa desses constituintes da fumaça do cigarro, são utilizadas as máquinas de fumar que são equipamentos que padronizam a geração de fumaça do cigarro, controlando variáveis como o volume e a duração da sucção. <sup>36</sup>

Tabela 3.2a – Constituintes da fumaça do cigarro, adaptado de Hoffman *apud* British American Tobacco <sup>4</sup>

Grupo	Elemento ou Composto	Nomenclatura IUPAC <sup>1</sup>	Valor Médio
<b>Aminas Aromáticas</b>	1-aminonaftaleno	1-naftilamina	15,1 ng/cig <sup>2</sup>
	2-aminonaftaleno	2-naftilamina	10,3 ng/cig
	3-aminobifenil	3-aminobifenil	3 ng/cig
	4-aminobifenil	4-aminobifenil	1,7 ng/cig
<b>Carbonilas</b>	Metil-etil-cetona	Butanona	62,72 µg/cig
	Acetaldeído	Etanal	560,48 µg/cig
	Acetona	Propanona	264,74 µg/cig
	Acroleína	Propenal	58,77 µg/cig
	Butiraldeído	Butanal	29,58 µg/cig
	Crotonaldeído	2-butenal	16,18 µg/cig
	Formaldeído	Metanal	21,61 µg/cig
	Propionaldeído	Propanal	43,92 µg/cig

Legenda: <sup>1</sup> IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada; <sup>2</sup> cig – cigarro

Tabela 3.2b – Constituintes da fumaça do cigarro, adaptado de Hoffman *apud* British American Tobacco <sup>4</sup>

<b>Grupo</b>	<b>Elemento ou Composto</b>	<b>Nomenclatura IUPAC<sup>1</sup></b>	<b>Valor Médio</b>
<b>Fenóis</b>	Catecol	1,2-dihidroxibenzeno	37,9 µg/cig
	Hidroquinona	1,4-dihidroxibenzeno	32,4 µg/cig
	m+p-Cresol	1-hidroxi-3-metil-benzeno +	5,84 µg/cig
		1-hidroxi-4-metil-benzeno	
	o-Cresol	1-hidroxi-2-metil benzeno	1,89 µg/cig
	Fenol	Hidroxibenzeno	7,32 µg/cig
	Resorcinol	1,3-dihidroxibenzeno	0,91 µg/cig
<b>Hidrocarboneto Policíclico Aromático (HPA)</b>	Benzo[a]pireno	Benzo[a]pireno	7 ng/cig
<b>Substâncias Inorgânicas</b>	Amônia	Amônia	11,02 µg/cig
	Cianeto de hidrogênio	Cianeto de hidrogênio	109,2 µg/cig
	Óxido nítrico	Óxido nítrico	223,41 µg/cig
	Monóxido de carbono	Monóxido de carbono	11,96 mg/cig
<b>Substâncias Orgânicas</b>	Acrilonitrila	2-propeno-nitrila	8,28 µg/cig
<b>Hidrocarbonetos Voláteis</b>	1,3-butadieno	1,3-butadieno	39,94 µg/cig
	Benzeno	Benzeno	43,39 µg/cig
	Isopreno	2-metil-1,3-butadieno	297,68 µg/cig
	Tolueno	Metil-benzeno	64,91 µg/cig
	Estireno	Estireno	5,11 µg/cig
<b>Heterocíclicos Nitrogenados</b>	Piridina	Piridina	7,02 µg/cig
	Quinolina	Quinolina	0,23 µg/cig
	Nicotina	(S)-3-(1-Metil-2-pirrolidinil)piridina	0,75 mg/cig
<b>Metais e Ametais</b>	Arsênio	Arsênio	10,4 ng/cig
	Cádmio	Cádmio	47,8 ng/cig
	Cromo	Cromo	73 ng/cig
	Chumbo	Chumbo	33 ng/cig
	Mercúrio	Mercúrio	3,82 ng/cig
	Níquel	Níquel	5,12 ng/cig
	Selênio	Selênio	34,9 ng/cig
<b>Nitrosaminas Específicas do Tabaco (NETs)</b>	NAB	1-nitroso-2-(3-piridil)piperidina	16,3 ng/cig
	NAT	1,2,3,6-tetrahidro-1-nitroso-2,3'-bipiridina	119 ng/cig
	NNK	4-(N-nitrosometilamino)-1-(3-piridil)-1-butanona	115,6 ng/cig
	NNN	3-(1-nitrosopirrolidina-2-il)piridina	133,1 ng/cig
<b>Alcatrão</b>	Matéria particulada seca livre de nicotina e composta por: - HPA, - aminas aromáticas e - inorgânicos		8,91 mg/cig

Legenda: <sup>1</sup> IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada; <sup>2</sup> cig – cigarro

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) publicou uma Resolução de Diretoria Colegiada (RDC) Nº 105/2001, <sup>37</sup> na qual apresenta, dentre outras normas referentes às empresas fabricantes nacionais, importadoras e exportadoras de produtos derivados do tabaco, informações adicionais referentes ao potencial cancerígeno de alguns componentes presentes no tabaco ou gerados durante o seu consumo, baseadas nos dados da Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) da Organização Mundial de Saúde. Nessas informações, são elencados 81 componentes, dos quais 10 são apresentados como reconhecidamente cancerígenos para humanos, 34 provável ou possivelmente cancerígenos, 5 não cancerígenos e 32 sem classificação. <sup>37</sup> Levando em consideração quando essa Resolução foi publicada, muitos estudos e pesquisas avançaram até o momento, o que pode levar a comprovação ou não dos efeitos desses componentes apresentados pela ANVISA. Além disso, a IARC tem publicado a classificação atualizada de agentes quanto aos seus efeitos cancerígenos, dispondo-os em grupos que variam de 1 a 4, sendo o grupo 1 classificado como agente cancerígeno a humanos e o grupo 4, como agente provavelmente não cancerígeno a humanos. <sup>38,39</sup> A classificação mais atual, publicada em março de 2014, mostra, dentre outros, os componentes do cigarro classificados quanto ao potencial cancerígeno, os quais são apresentados na Tabela 3.3. <sup>38,39</sup>

Tabela 3.3a – Classificação quanto ao potencial cancerígeno dos constituintes do cigarro adaptado de IARC <sup>39</sup>

<b>Grupo</b>	<b>Agente</b>	<b>Classificação IARC</b>
<b>Aminas Aromáticas</b>	1-naftilamina	3 <sup>1</sup>
	2-naftilamina	1 <sup>2</sup>
	3-aminobifenil	ND <sup>3</sup>
	4-aminobifenil	1
<b>Carbonilas</b>	Metil-etil-cetona	ND
	Acetaldeído	2B <sup>4</sup>
	Acetona	ND
	Acroleína	3
	Butiraldeído	ND
	Crotonaldeído	3
	Formaldeído	1
Propionaldeído	ND	

Legenda: <sup>1</sup> 3 – Grupo 3: agente não classificado como cancerígeno para humanos; <sup>2</sup> 1 - Grupo 1: agente cancerígeno para humanos; <sup>3</sup> ND – Não divulgado no documento do IARC; <sup>4</sup> 2B – Grupo 2B: agente possivelmente cancerígeno para humanos.

Tabela 3.3b – Classificação quanto ao potencial cancerígeno dos constituintes do cigarro adaptado de IARC <sup>39</sup>

<b>Grupo</b>	<b>Agente</b>	<b>Classificação IARC</b>
<b>Fenóis</b>	Catecol	2B <sup>4</sup>
	Hidroquinona	3 <sup>1</sup>
	m+p-Cresol	ND <sup>3</sup>
	o-Cresol	ND
	Fenol	3
	Resorcinol	3
<b>HPA</b>	Benzo[a]pireno	1
<b>Substâncias Inorgânicas</b>	Amônia	ND
	Cianeto de hidrogênio	ND
	Óxido nítrico	ND
	Monóxido de carbono	ND
<b>Substâncias Orgânicas Hidrocarbonetos Voláteis</b>	Acrilonitrila	2B
	1,3-butadieno	1 <sup>2</sup>
	Benzeno	1
	Isopreno	2B
	Tolueno	3
	Estireno	2B
<b>Heterocíclicos Nitrogenados</b>	Piridina	3
	Quinolina	ND
	Nicotina	ND
<b>Metais e Ametais</b>	Arsênio	1
	Cádmio	1
	Cromo	3; Cr(VI): 1
	Chumbo	2B
	Mercúrio	3
	Níquel	1 (compostos) e 2B (metálico)
	Selênio	3
<b>Nitrosaminas Específicas do Tabaco (NETs)</b>	NAB	3
	NAT	3
	NNK	1
	NNN	1
<b>Fumaça do tabaco</b>	Principal	1
	Lateral	1

Legenda: <sup>1</sup> 3 – Grupo 3: agente não classificado como cancerígeno para humanos; <sup>2</sup> 1 - Grupo 1: agente cancerígeno para humanos; <sup>3</sup> ND – Não divulgado no documento do IARC; <sup>4</sup> 2B – Grupo 2B: agente possivelmente cancerígeno para humanos.

### 3.4.1 – Carbonilas

Dentre as várias funções orgânicas presentes na natureza e na indústria, têm-se as carbonilas, presentes nos aldeídos e nas cetonas. Esses compostos são responsáveis pelo aroma e sabor de muitos alimentos. No sistema biológico, os aldeídos e cetonas participam das funções de muitas enzimas.<sup>40</sup> O grupo carbonila,  $-C=O$ , é o centro reativo das estruturas carboniladas, cujo efeito de ressonância permite uma variedade de reações de adição. Além das reações de adição, podem ocorrer reações de oxidação e de redução. A reação de oxidação ocorre mais facilmente em aldeídos, os quais são oxidados a ácidos carboxílicos pela ação de oxidantes comuns ou do oxigênio do ar. As cetonas são mais estáveis e somente são oxidadas em presença de oxidantes fortes, como o ácido nítrico concentrado. As reações de redução ocorrem tanto em aldeídos quanto em cetonas, formando, respectivamente, alcoóis primários e secundários.<sup>40</sup>

Em termos de reatividade, os aldeídos são mais reativos que as cetonas, pois nestas o efeito estérico é maior, por apresentarem radicais alquila ligados à carbonila, o que dificulta a aproximação do nucleófilo. Nos aldeídos há apenas um radical alquila ligado ao grupo carbonila, o que facilita o ataque do nucleófilo, tornando-o portanto mais reativo.<sup>40</sup>

Alguns compostos carbonilados são produzidos durante a queima do cigarro, têm sido investigados na fumaça principal e são discutidos a seguir, como a metil-etil-cetona, o acetaldeído, a acetona, a acroleína, o butiraldeído, o crotonaldeído, o formaldeído e o propionaldeído.<sup>4</sup>

A Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR) do Departamento Americano de Saúde e Serviços Humanos relata estudos do perfil toxicológico de algumas substâncias e metais tóxicos ao homem e ao meio ambiente.<sup>41</sup> Em conformidade com a ATSDR, a metil-etil-cetona apresenta ponto de ebulição de 79,6 °C e pode ser encontrada no ar, na exaustão de automóveis, em colas, em alguns alimentos e na fumaça de cigarros.<sup>39,42</sup>

O Centro Nacional para Informação de Biotecnologia (NCBI), da Biblioteca Nacional de Medicina dos Estados Unidos, apresenta publicações das áreas de medicina, saúde, biotecnologia e química, sendo esta denominada PubChem. Na PubChem, são apresentadas informações sobre compostos químicos, como identificação, propriedades químicas e físicas, produção, farmacologia, toxicidade, destino ambiental, dentre outros.<sup>43,44</sup> Segundo o NCBI, o acetaldeído é um líquido inflamável utilizado na produção de ácido acético, perfumes e aromatizantes e apresenta ponto de ebulição de 20,2 °C. Esse aldeído pode ser encontrado em efluentes de fábricas de celulose, exaustão de automóveis e fumaça de cigarro e também pode ser metabolizado no organismo a partir do etanol ingerido de bebidas alcoólicas.<sup>45</sup>

A acetona, líquido incolor e com odor distinto, tem ponto de ebulição de 56 °C e pode ser encontrada no organismo pela quebra de moléculas de gordura. Também pode ser encontrada em plantas e pode ser produzida industrialmente. É facilmente evaporada no ar e é solúvel em água. No ambiente, a acetona pode estar presente como vapor no ar, sendo encontrada na exaustão de automóveis, na fumaça do tabaco, em aterros e na queima de alguns resíduos.<sup>46</sup>

A acroleína é um líquido claro ou amarelo e com odor irritante e ponto de ebulição de 53 °C, sendo um composto que facilmente entra em combustão no ar. A exposição humana à acroleína pode ocorrer por inalação, ingestão e contato com a pele, sendo a fumaça do tabaco a fonte primária de exposição individual, e a exaustão de automóveis a principal fonte de exposição coletiva.<sup>47</sup>

O butiraldeído é um líquido incolor, inflamável, com odor amargo e ponto de ebulição de 74,8 °C. Quando exposto ao ar, é oxidado a ácido butírico. Pode ser encontrado pela degradação microbiológica e também como óleo essencial de flores, frutas, folhas e casca de várias plantas. Sua síntese é utilizada na produção de plastificantes, resinas e como aceleradores de produção de borracha vulcanizada.<sup>48</sup>

O crotonaldeído é um líquido claro, com odor forte e sufocante e ponto de ebulição de 104 °C. É altamente inflamável e produz vapores tóxicos à temperatura ambiente. É encontrado naturalmente em emissões de algumas vegetações ou vulcões e em

pequena quantidade em alguns alimentos. Também é emitido na atmosfera pela exaustão de automóveis, combustão de polímeros e na fumaça do tabaco. <sup>39,49</sup>

O formaldeído é um líquido incolor e inflamável à temperatura ambiente, com odor cáustico e ponto de ebulição de 96 °C. É naturalmente produzido em pequenas quantidades pelo metabolismo do corpo, sem causar danos. Também pode ser encontrado no ar, nos alimentos e em alguns produtos usados na pele, assim como na exaustão de automóveis. O formaldeído é produzido pelo cigarro ou outros produtos do tabaco durante a sua queima. Em contato com o ar, o formaldeído é facilmente degradado a ácido fórmico e monóxido de carbono. <sup>50</sup>

O propionaldeído é um líquido incolor, de odor cáustico e sufocante e ponto de ebulição de 49 °C. Pode ser identificado como uma emissão volátil natural de algumas plantas arbóreas. Sua síntese pode ser utilizada para a produção de ácido propiônico, polivinil e outros plásticos, além de ser utilizado na síntese de borracha e como desinfetante. Juntamente com o acetaldeído, acroleína e formaldeído, o propionaldeído compõe a fumaça do cigarro. <sup>51</sup>

Na quantificação de compostos presentes na fumaça do cigarro, Miyake e Shibamoto, <sup>52</sup> quantificaram, por cromatografia gasosa, as seguintes carbonilas na fumaça principal do cigarro: acetaldeído, butanal, propanal, acetona e formaldeído, dentre outras. O acetaldeído foi o composto encontrado em maior quantidade nas amostras estudadas, seguido pelo butanal. <sup>52</sup> Kataoka, Kondo e Sumida <sup>53</sup> também quantificaram aldeídos da fumaça principal e lateral do cigarro por cromatografia gasosa, com ênfase, dentre outros aldeídos, ao propanal, butanal, acroleína e crotonaldeído. Dong e Moldoveanu <sup>54</sup> realizaram ensaios de aldeídos e cetonas na fumaça principal do cigarro por cromatografia gasosa com espectrometria de massa, utilizando a reação de derivatização com 2,4-dinitrofenilhidrazina. A reação de derivatização forma o composto 2,4-dinitrofenilhidrazona, o que permite a identificação de aldeídos e cetonas específicos, obtendo um sólido derivativo insolúvel, cujo ponto de fusão é identificado em literatura específica. <sup>40</sup> Em seus ensaios, Dong e Moldoveanu conseguiram quantificar por cromatografia gasosa as carbonilas normalmente identificadas no cigarro com a mesma precisão das medidas

típicas desses compostos derivativos por cromatografia líquida de alto desempenho.

54

### 3.4.2 – Heterocíclicos Nitrogenados

Os compostos que contêm o nitrogênio no anel aromático são denominados de compostos heterocíclicos nitrogenados e dentre esses, destacam-se os que compõem o cigarro ou a fumaça do cigarro, como a piridina, a quinolina e a nicotina. As estruturas desses compostos são apresentadas na Figura 3.2.

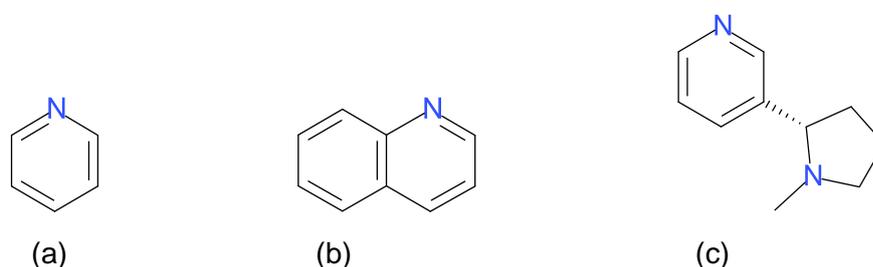


Figura 3.2 – Estrutura de: (a) piridina, (b) quinolina e (c) nicotina

A piridina é um líquido incolor, inflamável e de odor desagradável, sendo obtida pela destilação do alcatrão de carvão bruto ou por outras reações químicas, como a do acetaldeído, amônia e formaldeído em presença de catalisador. Também é encontrada em plantas, como café e tabaco e na fumaça do cigarro. A piridina é utilizada para dissolver outras substâncias ou para a produção de vitaminas, aromatizantes, tintas, corantes, inseticidas e herbicidas.<sup>4,37,55,56</sup> No ambiente, a piridina é liberada a partir de indústrias, sendo facilmente evaporada no ar. É muito solúvel em água, adere facilmente a partículas do solo e pode ser quebrada lentamente por microrganismos na água ou no solo, sendo, no entanto, tóxica aos peixes.<sup>4,37,55,56</sup>

A quinolina é um composto aromático formado pela condensação de dois anéis e que apresenta um nitrogênio em substituição ao carbono. É um líquido incolor, de odor penetrante e desagradável, apresenta ponto de ebulição de 237,7 °C e pode ser utilizado para a produção de compostos sintéticos com benefícios para a medicina. A quinolina pode ser encontrada na fumaça do cigarro, no carvão e no alcatrão do forno

de coque.<sup>57</sup> Tem elevada mobilidade no solo, mas a biodegradação nesse meio é lenta, o mesmo ocorrendo na água. Na atmosfera, a quinolina está presente na forma de vapor.<sup>57</sup>

Um dos principais componentes do cigarro, a nicotina, ou a **(S)**-3-(1-Metil-2-pirrolidinil)piridina, é um composto heterocíclico nitrogenado cuja estrutura é apresentada na Figura 3.3c. É um líquido de incolor a amarelo pálido, com ponto de ebulição de 247 °C, sendo muito encontrado nas folhas de tabaco (*Nicotiana tabacum* e *Nicotiana rústica*), o que as tornam a principal forma de exposição humana à nicotina. Quando lançada ao ar, a pressão de vapor de 0,0038 mmHg a 25 °C indica que a nicotina somente existe como vapor nesse ambiente. Não apresenta cromóforos que absorvem em comprimentos de onda >290 nm, o que torna a nicotina não suscetível à fotólise direta de luz solar. No solo, é esperado que a nicotina tenha elevada mobilidade, podendo volatilizar de solos secos, devido a sua pressão de vapor, além de ser biodegradada lentamente pela *Anthrobacter globiformis*. Na água, a nicotina não é adsorvida pelos sólidos suspensos e sedimentos, não é facilmente volatilizada de superfícies de água e tem baixa bioconcentração em organismos aquáticos.<sup>58</sup>

### 3.4.3 – Metais e Ametais

Os metais são substâncias simples, ou seja, são formados por átomos de um mesmo elemento químico, são bons condutores elétricos e de calor, possuem elevada temperatura de fusão, são maleáveis e dúcteis e, com exceção do mercúrio, encontram-se no estado sólido. Os ametais também são formados por átomos de um mesmo elemento, mas são maus condutores, têm baixo ponto de fusão e são facilmente fragmentados quando em estado sólido.<sup>59</sup> Alguns elementos têm sido identificados no tabaco e na fumaça do cigarro e são apresentados a seguir.<sup>4</sup>

O arsênio é um ametal reconhecido como cancerígeno para humanos, com danos ao DNA e elevada incidência de câncer de pulmão.<sup>4,37,39,60,61</sup> Ocorre naturalmente na crosta terrestre, podendo combinar com o cloro, o enxofre ou o oxigênio para formar compostos arsênicos inorgânicos, ou com o carbono e o hidrogênio para formar compostos orgânicos.<sup>61</sup> O arsênio elementar pode ser adicionado a metais para

formar misturas de metais ou melhorar as propriedades de ligas, como das baterias de chumbo-ácido. O arsênio pode ainda ser utilizado em semicondutores e em diodos emissores de luz. <sup>61</sup> No ar, o arsênio, presente na forma de partículas de trióxido de arsênio, pode ser removido por deposição úmida e seca. Na água, tanto na forma de As(III) como de As(V), o arsênio pode permanecer dissolvido ou ser adsorvido em sedimentos. E no solo, o arsênio apresenta mobilidade baixa a moderada, podendo elevar a mobilidade em solo com pH elevado. <sup>60,61</sup>

O cádmio é um metal leve, branco-prateado quando puro, de estrutura hexagonal distorcida e compacta, sendo encontrado na crosta terrestre associado com o cobre, o chumbo e o zinco. Normalmente, o cádmio é extraído como subproduto na produção de outros metais e de baterias usadas, sendo seu maior uso na produção dessas, seguido pela produção de pigmentos, revestimentos, chapeamentos, estabilizadores para plásticos e ligas não ferrosas. <sup>62,63</sup> O cádmio pode ser depositado no solo, água e ar através de fertilizantes, queima de combustíveis fósseis, compostos não ferrosos e de refino desse metal, além da incineração e descarte de resíduos. O cádmio pode acumular-se no meio aquático e em culturas agrícolas. No ar, esse metal é encontrado como partículas ou vapores, os quais podem ser depositados em solos úmidos ou secos ou em superfícies aquáticas. No solo, o cádmio não apresenta mobilidade, ligando-se fortemente com a matéria orgânica e sendo absorvido pelas plantas, o que pode permitir a sua introdução na cadeia alimentar. Na água, os compostos solúveis de cádmio podem permanecer dissolvidos e as formas insolúveis são depositadas e absorvidas pelos sedimentos. <sup>62,63</sup> As folhas de tabaco acumulam elevados níveis de cádmio do solo, o que as torna a maior forma de exposição a esse metal por fumantes. Além disso, a exposição ao cádmio, também oriundo do solo, ocorre pelos alimentos, como alface, batatas, cereais, soja e sementes de girassol. <sup>62,63</sup>

O cromo é um metal brilhante, cinza, de estrutura cúbica de corpo centrado, sendo encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas e no solo, podendo existir em combinação com outros elementos para formar vários compostos. Há três formas de cromo: Cr<sup>0</sup>, Cr(III) e Cr(VI), sendo o Cr(III) necessário em pequenas quantidades para a saúde humana no processo de metabolismo energético, não sendo evidenciado como cancerígeno para humanos. O Cr(VI) comprovadamente causador de câncer de

pulmão. <sup>39,64,65</sup> O cromo é muito utilizado nos processos de produção de ligas metálicas, como o aço inoxidável, podendo também ser encontrado em madeira tratada com dicromato de cobre, no couro curtido com sulfato de cromo e em painéis. Nas proximidades dessas indústrias, o cromo pode ser encontrado no ar, na água e no solo, podendo também ser liberado ao meio ambiente pela queima de gás natural, óleo, carvão ou tabaco. No entanto, o cromo não permanece no ar, sendo depositado no solo e na água, podendo sofrer mudanças para outras formas. Ocasionalmente, o cromo pode ser detectado em águas subterrâneas, água potável e solo, sendo mais provável ser encontrado em alguns alimentos, como frutas, legumes, nozes, bebidas e carnes na forma Cr(III). <sup>64,65</sup>

O chumbo é um metal pesado, cinza-azulado, de estrutura cristalina cúbica, resistente à corrosão e que ocorre naturalmente na crosta terrestre, sendo raramente encontrado no estado elementar e sim, combinado com dois ou mais elementos para formar compostos de chumbo e minérios. Também é encontrado em minerais de urânio e tório, resultantes da desintegração radioativa, de forma que o chumbo natural é uma mistura de quatro isótopos estáveis, sendo também encontrados outros 43 isótopos. Os compostos de chumbo são utilizados como pesticidas, pigmentos em tintas, corantes e esmaltes cerâmicos, tendo sua quantidade reduzida a partir do século XX, devido ao seu efeito prejudicial à saúde humana, causando danos ao sistema cardiovascular, gastrointestinal, neurológico, ocular, renal e reprodutor, além de ser um agente possivelmente cancerígeno para humanos. <sup>39,66,67</sup> Mesmo ocorrendo naturalmente, houve um aumento nos níveis de chumbo encontrados no meio ambiente em virtude de atividades humanas, como seu uso na gasolina e o chumbo oriundo de mineradoras e indústrias metalúrgicas, podendo também contaminar o ar pela queima do carvão, óleo ou resíduos. <sup>66,67</sup> Na atmosfera, se as partículas são muito pequenas, o chumbo permanece, podendo percorrer longas distâncias, sendo removido somente pela chuva ou pelas partículas que caem na terra ou em águas superficiais. Na terra, o chumbo adere às partículas do solo e permanece na camada superior, podendo ficar retido por muitos anos, sendo pouco provável ser percolado para atingir as águas subterrâneas. O chumbo pode ser transportado pela água da chuva para os rios, lagos e córregos, ficando retido aos sedimentos desses ambientes, o que caracteriza a sua não biodegradabilidade. Há o risco do chumbo acumular em

plantas e animais de áreas onde o solo, a água ou o ar estejam contaminados com esse metal, o que pode promover a sua inserção na cadeia alimentar. <sup>66,67</sup>

O mercúrio é um metal pesado, líquido à temperatura ambiente, brilhoso e de coloração prata-esbranquiçada, sendo encontrado naturalmente no ambiente de várias formas: mercúrio metálico, mercúrio inorgânico e mercúrio orgânico. Na temperatura ambiente, o mercúrio metálico evapora e forma vapor de mercúrio que é incolor e inodoro. Ao combinar com o cloro, o enxofre ou o oxigênio, o mercúrio forma compostos inorgânicos, também denominados de sais de mercúrio, alguns dos quais são utilizados como fungicidas. E ao combinar com o carbono, o mercúrio forma compostos orgânicos de mercúrio. As formas mais comuns do mercúrio encontradas no ambiente são o mercúrio metálico, o sulfeto de mercúrio, o cloreto de mercúrio e o metilmercúrio, sendo que pode mudar de uma forma para outra por processos naturais ou pela ação de algumas bactérias e fungos. <sup>68,69</sup> O mercúrio entra no ambiente pelo processo de decomposição natural dos minerais nas rochas e solo, em virtude da exposição ao vento e à água, além da atividade vulcânica. Com a mineração, fundição, incineração de resíduos, queima do cigarro e de combustíveis fósseis, houve um aumento na liberação do mercúrio para o meio ambiente, tanto no ar, quanto no solo e na água. Uma vez no ambiente, oriundo de fontes naturais ou de atividades humanas, o mercúrio metálico pode evaporar e esse vapor pode ser transformado em outras formas de mercúrio, sendo transportadas para a água ou para o solo. Os compostos orgânicos e inorgânicos de mercúrio também são transportados para esses ambientes. Alguns microrganismos, como bactérias, fungos e fitoplâncton do oceano convertem os compostos inorgânicos de mercúrio em metilmercúrio, o qual pode entrar na água ou no solo, permanecendo por longo período de tempo na superfície de sedimentos ou no solo sem mover-se através deste para o lençol freático. O mercúrio pode entrar na cadeia alimentar tanto pelos peixes que se alimentam de plantas que tenham tido contato com os sedimentos contaminados, tanto pelos alimentos, como o milho, o trigo e ervilhas, mesmo que em níveis muito baixos, ou cogumelos que acumulam níveis elevados quando cultivados em solos contaminados. <sup>68,69</sup>

O níquel é um metal branco-prateado, duro, de estrutura cristalina cúbica de face centrada, sendo muito abundante na natureza. Pode ser facilmente combinado a outros metais, como o ferro, o cobre, o cromo e o zinco, para formar ligas que são muito utilizadas para produção de moedas, joias, válvulas e aço inoxidável. Também pode combinar com outros elementos, como o cloro, o enxofre e o oxigênio para formar compostos de níquel, os quais são muito utilizados para revestimentos, produção de baterias e de catalisadores. Na crosta terrestre, também são encontrados compostos de níquel, como no solo e na emissão de vulcões.<sup>70,71</sup> Os compostos de níquel são reconhecidos como cancerígenos para humanos e o níquel na forma metálica é possivelmente cancerígeno, sendo comprovadamente tóxico ao corpo humano, afetando o sistema cardiovascular, dermatológico, imunológico e respiratório.<sup>39,70,71</sup> No ambiente, o níquel pode ser liberado por exaustão das usinas produtoras de ligas, contaminando o ar e levando vários dias para ser eliminado ou depositado no solo, podendo também ser eliminado por ação da chuva ou da neve. Pode ainda ser liberado ao ambiente por águas residuais industriais, contaminando o solo e o sedimento dos corpos hídricos, não havendo evidências se esse metal é biodegradável. Em condições ácidas, o níquel tem maior mobilidade no solo, o que pode promover a contaminação das águas subterrâneas.<sup>70,71</sup>

O selênio é um ametal cinza metálico, estável na forma hexagonal cristalina, abundante, mas desigualmente distribuído na crosta terrestre, não sendo encontrado em sua forma elementar. Em rochas, o selênio é encontrado combinado com minerais de sulfeto ou com a prata, o cobre, o chumbo ou o níquel. Também pode combinar com o oxigênio para formar vários compostos, podendo ser sólidos ou gasosos. O selênio e seus compostos podem ser utilizados para produção de plásticos, tintas, xampus de tratamento para caspa, suplementos vitamínicos e minerais, além de fungicidas e na produção de vidros.<sup>72,73</sup> O selênio não é classificado como cancerígeno para humanos e seus efeitos tóxicos são de leve a moderado no sistema respiratório, dermatológico e de reprodução e desenvolvimento dos órgãos.<sup>39,72,73</sup> No ambiente, o selênio entra no ar a partir de erupções vulcânicas e queima do carvão, óleo e combustíveis fósseis. A suspensão do selênio em cinzas pode ser depositada no solo ou na água. O intemperismo das rochas e dos solos também promovem a inserção do selênio nas plantas e em baixos níveis de concentração na água. No solo,

os compostos de selênio podem ter elevada mobilidade, mas o selênio elementar tem menor mobilidade, além de não dissolver em água, permanecendo no solo e reduzindo o risco de contaminação às plantas e ao lençol freático.<sup>72,73</sup>

#### **3.4.4 – Nitrosaminas Específicas do Tabaco (NETs)**

As nitrosaminas são compostos alifáticos ou aromáticos que apresentam um grupamento nitroso ligado a um átomo de nitrogênio. Suas propriedades físico-químicas dependem do tipo de radical ligado ao nitrogênio, podendo ser encontradas nas formas sólida, líquida ou gasosa. São estáveis em meios neutros ou básicos, sendo difíceis de serem decompostas, exceto por radiação ultravioleta, catálise ou pela utilização de solução de ácido bromídrico em ácido acético. Muitas nitrosaminas têm sido classificadas como cancerígenas para humanos e com propriedades mutagênicas.<sup>39,74</sup>

As nitrosaminas específicas do tabaco (NETs) são nitrosaminas ligadas a piridina. Quatro NETs são encontradas no tabaco e são reconhecidas como potencialmente tóxicas pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC): a 1-nitroso-2-(3-piridil)piperidina ou NAB, a 1,2,3,6-tetrahidro-1-nitroso-2,3'-bipiridina ou NAT, a 4-(N-nitrosometilamino)-1-(3-piridil)-1-butanona ou NNK e a 3-(1-nitrosopirrolidina-2-il)piridina ou NNN. Suas estruturas são apresentadas na Figura 3.3.

A NAB é uma nitrosamina específica do tabaco não classificada como cancerígena para humanos pela IARC. É um óleo amarelo, com ponto de ebulição de 162 °C e solúvel em clorofórmio e diclorometano. A preparação inicial da NAB foi feita pelo tratamento da anabasina com nitrito de sódio em solução diluída de ácido clorídrico, e depois foi identificada no tabaco e nas fumaças principal e lateral do cigarro, sendo estes a forma primária de exposição humana a essa nitrosamina.<sup>39,75</sup>

A 1,2,3,6-tetrahidro-1-nitroso-2,3'-bipiridina ou NAT é uma nitrosamina específica do tabaco não classificada como cancerígena para humanos pela IARC. É um óleo amarelo claro, com ponto de ebulição de 176 °C, solúvel em clorofórmio, etanol e metanol, sendo um composto sensível à luz. Foi preparada inicialmente pela reação do nitrito de sódio com uma solução de anatabine em ácido clorídrico, tendo sido

posteriormente identificada no tabaco e nas fumaças principal e lateral do cigarro, através dos quais ocorre a exposição humana a essa nitrosamina. <sup>39,75</sup>

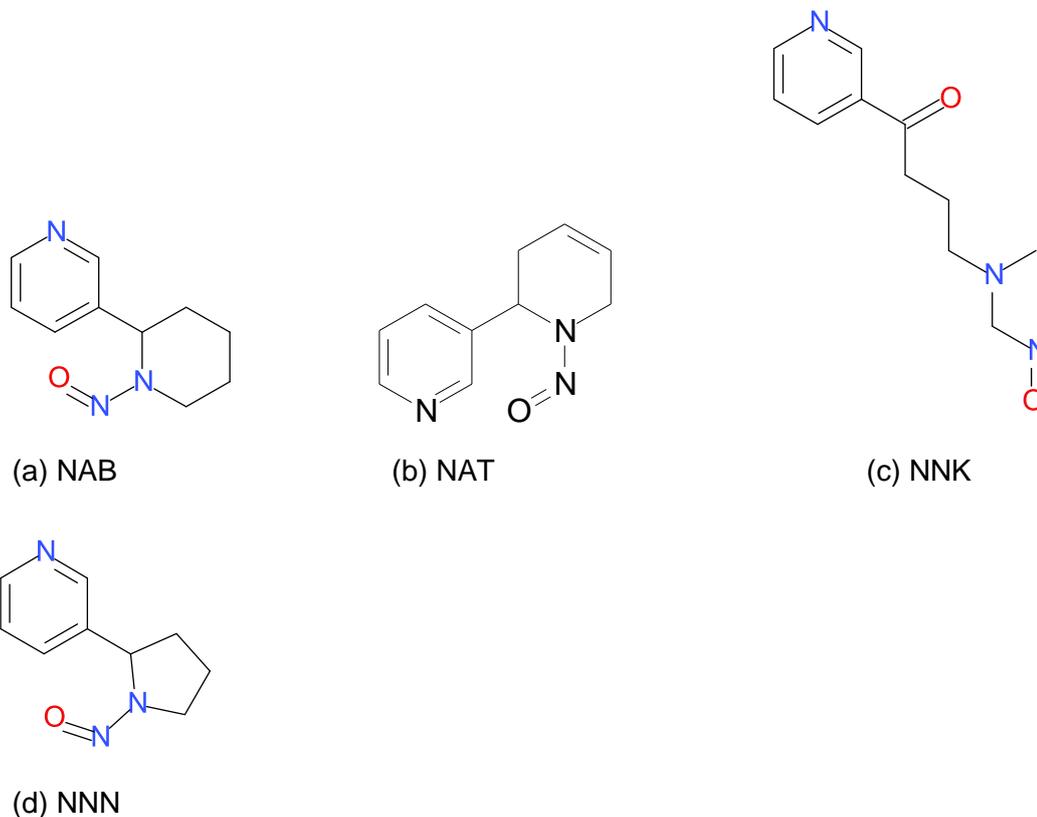


Figura 3.3 – Estrutura das Nitrosaminas Específicas do Tabaco

A 4-(N-nitrosometilamino)-1-(3-piridil)-1-butanona ou NNK é uma nitrosamina específica do tabaco classificada pela IARC como cancerígena para humanos. É um líquido amarelo claro com ponto de ebulição de 361,6°C, solúvel em diclorometano, dimetilsulfóxido, dimetilfurano, acetato de etila e metanol, sendo um composto sensível à luz. Sua primeira reação foi com hidróxido de sódio e nitrito de sódio com 4-(N-metil)-1-(3-piridil)-1-butanona, tendo sido identificada no tabaco e nas fumaças principal e lateral do cigarro, sendo essas as formas primárias de exposição humana a essa nitrosamina. <sup>39,75</sup>

A 3-(1-nitrosopirrolidina-2-il)piridina ou NNN é uma nitrosamina específica do tabaco que foi produzida inicialmente pelo tratamento da nornicotina com nitrito de sódio diluído em ácido clorídrico, tendo sido identificada nas folhas de tabaco e nas fumaças principal e lateral do cigarro, únicas formas de exposição humana a essa nitrosamina.

A NNN é um óleo amarelo claro, higroscópico, com ponto de ebulição de 154 °C, solúvel em acetona e clorofórmio e classificada pela IARC como cancerígena para humanos. <sup>39,75</sup>

A quantidade de exposição humana a essas NETs é bastante variável, em virtude das diferenças entre os tipos de tabaco utilizados para a produção do cigarro, além das práticas agrícolas, dos métodos secagem e processos de fabricação. Embora as NETs estejam em pequenas quantidades nas folhas de tabaco verde, elas são formadas durante a secagem do tabaco, a partir dos seus precursores de alcalóides e de nitrito ou nitrato, sendo esses os fatores que determinam os rendimentos das nitrosaminas no tabaco. <sup>75</sup>

Além da exposição diretamente pelo tabaco, as NETs podem contaminar a água, pois, uma vez consumidas pelo tabaco, podem ser eliminadas pelo trato urinário juntamente com seus metabólitos, como apresentado por Kavvadias *et al.* <sup>76</sup> Assim, as NETs podem ser levadas às estações de tratamento de esgoto e posteriormente aos corpos hídricos receptores, visto que estes são normalmente os destinos finais dos efluentes de esgoto tratado. Uma vez nos mananciais, os peixes e outros organismos desse ambiente podem ser contaminados e conseqüentemente levar as NETs para a cadeia alimentar. Existem relatos de NETs presentes em águas subterrâneas, o que sugere que essas nitrosaminas podem ser oriundas da contaminação do solo. <sup>77</sup>

### 3.5 – TRATAMENTO DE EFLUENTES

A regulamentação brasileira do lançamento de efluentes em corpos d'água prevê o seu enquadramento nas condições e padrões definidos na Resolução CONAMA 430/2011.<sup>27</sup> Para atingir essas condições e esses padrões, eliminando ou minimizando os efeitos dos componentes definidos como contaminantes ou nocivos ao homem e ao meio ambiente, é necessário realizar o tratamento dos efluentes, o qual consiste no agrupamento de operações e processos unitários em vários níveis de tratamento. Esses níveis são classificados conforme a natureza dos contaminantes a serem removidos e são definidos como nível preliminar, nível primário, nível secundário (com ou sem remoção de nutrientes) e nível avançado ou terciário, os quais podem ser visualizados na Figura 3.4.<sup>31,78,79</sup>

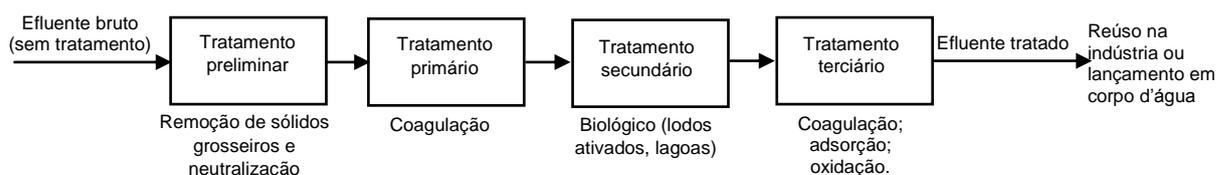


Figura 3.4 – Fluxograma geral de tratamento de efluentes

O tratamento em nível preliminar, também denominado de pré-tratamento, consiste na remoção de materiais, como sólidos grosseiros e areia, que possam danificar os equipamentos dos níveis de tratamento posteriores. Além disso, é nessa etapa que o efluente é neutralizado e é realizada a separação de óleos e gorduras, eliminando assim todo o material presente que possa afetar o desempenho dos níveis de tratamento posteriores. No tratamento primário, é utilizada uma operação física para a remoção de material em suspensão ou sedimentáveis, preparando, assim, o efluente para o tratamento biológico. Nesse nível, ocorre também a adição de produtos químicos para auxiliar na remoção dos sólidos em suspensão e de uma pequena fração de sólidos dissolvidos, além da eliminação de metais. No tratamento em nível secundário, também denominado de tratamento biológico, processos biológicos são utilizados na remoção da maior parte da matéria orgânica, como processos de lodos ativados e lagoas de estabilização. Todo o material remanescente do nível secundário deve ser removido no tratamento avançado ou terciário que pode ser um

tratamento por coagulação e filtração, seguida por desinfecção ou um processo de oxidação ou de adsorção com carvão ativado.<sup>31,78,79</sup> De forma geral, o tratamento de efluentes deve seguir esses níveis, da mesma forma que o tratamento de esgotos domésticos, com a diferença de que para cada efluente haverá um tratamento específico para a remoção dos contaminantes oriundos das atividades industriais.

Os metais são enquadrados como contaminantes persistentes, visto que em sua forma elementar não são degradados. No entanto, eles podem ser removidos por processos químicos de precipitação, processos de troca iônica e osmose reversa, adsorção por carvão ativado e coagulação com sais metálicos ou polímeros naturais, como a quitosana.<sup>31,78-80</sup> Desses, o processo de precipitação é um dos mais empregados para a remoção da maioria dos metais, sendo utilizados hidróxidos (OH), sulfetos (S<sup>2-</sup>) e carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) para promover a precipitação. Do ponto de vista sanitário e ambiental, os metais de maior interesse de remoção em efluentes são, dentre outros, o arsênio (As), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e selênio (Se), os quais podem ser removidos por precipitação como hidróxidos ou sulfetos.<sup>31</sup> Além dos metais, outros compostos podem ser removidos no processo de precipitação, como a lignina presente no efluente escuro ou licor negro resultante do processo de polpação da madeira na indústria de celulose e papel que pode ser precipitada por acidificação do meio.<sup>19,20,81</sup>

A água e o efluente contêm impurezas que podem ser partículas coloidais, materiais em suspensão e microrganismos. Essas impurezas possuem carga superficial negativa, o que impede a sua aproximação, fazendo com que permaneçam estáveis no meio, salvo se suas características forem alteradas. Para que ocorra essa alteração, faz-se necessário aglomerá-las por meio de um processo de desestabilização de suas cargas negativas seguido de floculação, o que ocorre normalmente pelo processo denominado de coagulação. Nesse processo, são utilizados agentes coagulantes, como sais de ferro e de alumínio ou polímeros sintéticos, como a poliacrilamida, e naturais, como o amido e a quitosana. Ao serem adicionados os agentes coagulantes, faz-se necessária mistura intensa e rápida para promover as interações entre o coagulante e o efluente, o que é denominada de mistura rápida, após a qual ocorre a mistura lenta, onde a agitação é suave e lenta,

permitindo a colisão entre as impurezas e a conseqüente agregação das partículas maiores, denominadas de flocos. Esses flocos, a depender do tamanho e da massa específica tendem a flutuar ou sedimentar, podendo ser removidos por flotação ou sedimentação, respectivamente. Para uma satisfatória eficiência do processo de coagulação são necessários ajustes de alguns parâmetros, como pH, concentração do coagulante e parâmetros operacionais, como velocidade e tempo das misturas, além do tempo de decantação, de forma que são necessários ensaios de laboratório, denominados de testes de jarro ou *Jar-test*. Nesses ensaios, os parâmetros são ajustados e a qualidade do efluente final é avaliada por DQO, turbidez ou alcalinidade. O melhor resultado do *Jar-test* é aplicado no sistema de tratamento de efluente. <sup>31,82,83</sup>

A coagulação ocorre pela ação de alguns mecanismos, como o de compressão da dupla camada elétrica, adsorção e neutralização de carga, varredura e adsorção e formação de pontes interpartículas. Na coagulação pelo mecanismo de compressão de dupla camada elétrica, os íons bivalentes ou trivalentes metálicos, ao serem adicionados a uma dispersão coloidal, penetram na dupla camada difusa da superfície dos coloides, deixando-a mais densa, favorecendo a redução das forças de repulsão eletrostáticas entre as partículas, contribuindo, assim, para desestabilizar a dispersão coloidal. Esse mecanismo está associado aos sais de alumínio e ferro. No mecanismo de adsorção e neutralização de carga, os sais de cátions metálicos promovem reações de hidrólise, produzindo espécies hidrolisadas solúveis e com carga positiva, o que permite a neutralização das cargas dos coloides e conseqüente aproximação. Por ser um processo estequiométrico, há uma dosagem ótima de coagulante, acima da qual pode haver reversão de carga dos coloides e conseqüente recuperação da estabilidade do sistema coloidal. No mecanismo de varredura, a coagulação ocorre quando concentrações elevadas de coagulantes de sais metálicos permitem a formação de precipitados de hidróxidos metálicos, de forma que os coloides poderão compor a formação dos precipitados, produzindo flocos. O mecanismo de adsorção e formação de pontes ocorre predominantemente pela coagulação por polímeros. Assim, os sítios reativos dos polímeros se ligam à superfície do coloide, ficando o restante da cadeia polimérica livre para, como uma ponte, ligar-se a outro coloide. Se a concentração coloidal for baixa ou se houver excesso de polímero, a cadeia

polimérica livre pode ser novamente adsorvida no coloide capturado, recuperando sua estabilização. <sup>31,82,83</sup>

Reconhecido como um dos agentes coagulantes inorgânicos mais amplamente utilizados no tratamento de águas e efluentes, o sulfato de alumínio,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , promove uma coagulação e conseqüente remoção de materiais coloidais em suspensão com grande eficiência. Quando em meio aquoso, o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  forma hidróxido de alumínio, o qual vai envolver e adsorver as impurezas, além de produzir íons trivalentes de carga positiva que vão atrair e neutralizar as cargas dos colóides estáveis presentes nas águas e efluentes. Para uma melhor eficiência de coagulação com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , devem ser ajustados alguns parâmetros no tratamento, como o pH de coagulação da água ou do efluente que deve estar na faixa de 5,0 a 8,0. <sup>15</sup> No entanto, por ser não biodegradável, o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  gera um lodo, ou seja, o decantado do processo de coagulação, de difícil manuseio e destinação final, devido a presença do alumínio nesse resíduo. Assim, coagulantes alternativos e biodegradáveis têm sido estudados em substituição aos coagulantes químicos tradicionais. <sup>84</sup>

A quitosana é um polímero natural derivado da desacetilação da quitina, polissacarídeo oriundo do exoesqueleto de crustáceos, como o camarão e o caranguejo. Possui elevado peso molecular, é insolúvel em água e solúvel em soluções ácidas, o que o torna, nesse meio, um polieletrólito catiônico. <sup>85,86</sup> A quitosana tem sido estudada como coagulante no tratamento de águas e efluentes, mostrando satisfatória boa eficiência de remoção de matéria orgânica, turbidez, cor e metais, além de formar lodo com possível biodegradação. <sup>84,86-88</sup>

A necessidade de tratamento de efluentes em nível avançado vai depender de alguns fatores a serem considerados, como a necessidade de remoção de matéria orgânica e sólidos em suspensão para adequar o efluente às condições restritas de descarga, de desinfecção ou de reúso na indústria. Outros fatores que devem ser considerados são a remoção de nutrientes, materiais inorgânicos e orgânicos de difícil remoção e tratamento, como metais pesados e moléculas orgânicas de difícil degradação. Dessa

forma, o uso de tecnologias de tratamento de efluentes permite a remoção desses constituintes encontrados no efluente tratado, como os processos de adsorção, filtração, micro e ultra-filtração, osmose reversa, eletrodialise, destilação, troca iônica, processos oxidativos avançados, precipitação e oxidação química.<sup>31</sup>

O processo de adsorção é caracterizado pela acumulação de substâncias de uma solução em uma superfície adequada, denominada de adsorvente, a qual pode ser um sólido, um líquido ou um gás. O carvão ativado tem sido amplamente utilizado no tratamento de efluentes para adsorver compostos orgânicos, em especial os organoclorados, além de permitir a redução da cor e da DQO dos efluentes.<sup>31</sup> Também tem sido estudada a capacidade de adsorção de metais, como o estudo de Souza *et al.*<sup>89</sup> de adsorção de cromo (VI) por carvão ativado granular em sistema de batelada, obtendo resultados da ordem de 97 % a 99 % de remoção do metal.

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido estudados para o tratamento de moléculas orgânicas de difícil remoção por métodos convencionais, como medicamentos, corantes, resíduos agrícolas e pesticidas.<sup>33-35,90</sup> Esses processos são considerados limpos e de mínima geração de resíduo, pois consistem em degradar ou mineralizar as moléculas orgânicas a CO<sub>2</sub>, água e sais inorgânicos. Normalmente são utilizados compostos, como ozônio, peróxido de hidrogênio e/ou luz ultravioleta, os quais promovem a formação de radicais hidroxila, fortemente oxidantes, que reagem com as moléculas orgânicas, degradando-as a CO<sub>2</sub>, sendo a eficiência normalmente avaliada por medidas de COT.<sup>31,91</sup> Os radicais hidroxila oxidam muitos compostos, ou seja, todos os compostos com potencial de oxidação abaixo de 2,80 V. Assim, além dos compostos de interesse no tratamento de efluentes, os radicais hidroxila podem promover à formação de subprodutos inorgânicos de difícil tratamento e de elevada toxidez e até formar um residual de peróxido de hidrogênio, o qual pode interferir nos resultados das análises de COT e DQO.<sup>92,93</sup> Um desses estudos é o que foi desenvolvido por Lee *et al.*<sup>92</sup> que verificaram a interferência do peróxido de hidrogênio na DQO durante ozonização de efluentes anaerobicamente digeridos. Os autores realizaram ensaios de oxidação pela combinação de três agentes oxidantes: ozônio/peróxido de hidrogênio (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), ozônio/ultravioleta (O<sub>3</sub>/UV) e

ozônio/peróxido de hidrogênio/ultravioleta ( $O_3/H_2O_2/UV$ ). Realizaram as análises de DQO antes e após a adição do peróxido de hidrogênio, verificando a interferência deste nos tempos iniciais de tratamento (10 min). Após 2 h, conseguiram bons percentuais de remoção, sendo o melhor resultado (88 %) obtido da combinação  $O_3/H_2O_2/UV$ .<sup>92</sup>

O ozônio é um forte agente oxidante, podendo reagir com muitos compostos orgânicos e inorgânicos, devido ao seu elevado potencial de oxidação ( $E^0 = 2,07 V$ ), sendo superior ao de outros oxidantes, como o peróxido de hidrogênio e o cloro, e inferior ao flúor e aos radicais hidroxila ( $E^0 = 2,80 V$ ). Em valores de pH alcalino (acima de 8), o ozônio forma radicais hidroxila, que tem potencial de oxidação maior, o que o torna efetivo no tratamento de compostos mais resistentes.<sup>31</sup> No entanto, por ser muito reativo e instável, o ozônio deve ser produzido no local de aplicação que pode ocorrer por descarga de uma corrente alternada de alta voltagem sobre o oxigênio, denominada de efeito corona, por eletrólise direta da água ou por irradiação ultravioleta.<sup>31,94</sup>

Alguns POAs podem ser ineficientes, promovendo uma mineralização incompleta de compostos orgânicos, como os fármacos estudados por Melo *et al.*,<sup>90</sup> cujos POAs formaram intermediários recalcitrantes com impacto ambiental maior que o fármaco original. Isso ocorreu quando o efluente foi tratado por fotólise de peróxido de hidrogênio. Esses autores também evidenciaram que o uso de ozonização para oxidação dos fármacos apresentou uma remoção de COT variando de 10 a 30 %, evidenciando também a formação de compostos intermediários recalcitrantes, o que permitiu concluir que esse processo não foi eficiente para oxidação dos compostos estudados. Ao tratar o efluente por fotocatalise heterogênea e também por foto-fenton, os autores obtiveram degradação dos compostos estudados da ordem de 95 %.<sup>90</sup> Cavalcante *et al.*<sup>33</sup> também obtiveram bons resultados de degradação do agente antineoplásico mitoxantrona por foto-fenton e peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta ( $UV/H_2O_2$ ) com eficiência de 77 % e 90 % de remoção de COT, respectivamente, o mesmo não ocorrendo quando o composto foi tratado por fenton ou por fotólise direta. Ao estudar a oxidação da 4-metilaminoantipirina, produto obtido

do metabolismo da dipirona, por processos de fenton, foto-fenton, fotólise por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e fotocatalise por Uv/TiO<sub>2</sub>, Giri e Golder <sup>34</sup> obtiveram o melhor resultado de remoção de COT (96,4 %) por foto-fenton e com mineralização do composto de 58,2 %. Já Rodrigues *et al.*, <sup>35</sup> ao tratarem o efluente de corante de algodão, obtiveram melhor remoção de DQO (70,8 %) quando realizou o processo de coagulação e floculação, seguida de oxidação por processo fenton, num sistema de menor custo de operação.

## 4 – METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do trabalho proposto de doutoramento, foram utilizadas as seguintes instalações experimentais:

- 1) Laboratório de Materiais Expressivos do Instituto de Artes da Universidade de Brasília (UnB) para a geração do efluente da produção de polpa celulósica a partir de bitucas de cigarro em escala piloto;
- 2) Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química (IQ) da UnB para a geração do efluente em escala de bancada, armazenamento e análises das amostras;
- 3) Laboratório de Inorgânica e Materiais do IQ/UnB para análise de COT;
- 4) Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos do IQ/UnB para análise de DQO; e
- 5) Grupo de Análise Instrumental Aplicada da Universidade Federal de São Carlos para análise de arsênio por ICP-MS.

## 4.1 – OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Para a obtenção do efluente da produção de polpa celulósica, foi selecionada uma das metodologias propostas na patente de Costa *et al.*,<sup>13</sup> sendo o fluxograma do processo de polpação apresentado na Figura 4.1. Nesse fluxograma, observa-se que o processo é iniciado pela polpação das bitucas de cigarro em meio alcalino e sob aquecimento, após a qual e posterior resfriamento é feita a separação da polpa de celulose do efluente. Assim, a polpa de celulose é processada e destinada à formação das folhas de papel ou é submetida à secagem para armazenamento e posterior processamento, e o efluente deve ser destinado ao tratamento.

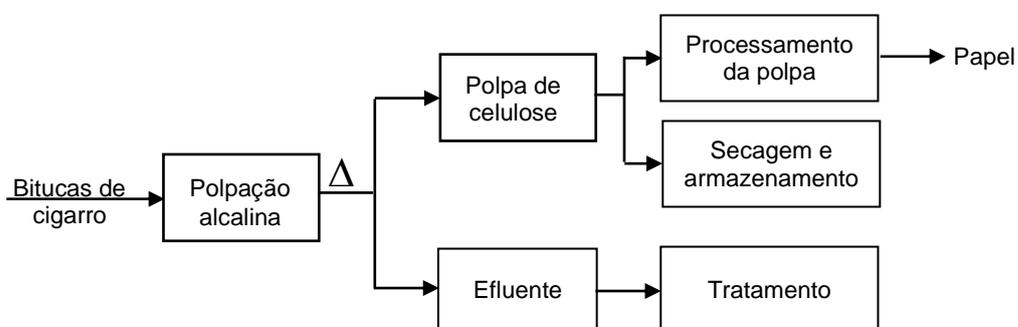


Figura 4.1 – Fluxograma do processo de polpação de bitucas de cigarro

No processo realizado nesse trabalho de pesquisa, foram utilizadas bitucas de cigarro, água potável e hidróxido de sódio (NaOH) comercial ou PA, na proporção de 1,0 g de bitucas para 10 mL de água e 0,17 g de NaOH por um período 6 h de processamento ou cozimento para obtenção da polpa de celulose e do efluente. Na 3ª hora de cozimento, foi adicionada água potável correspondente a 10 % do volume inicial para repor as perdas por evaporação. O processo em escala piloto, desenvolvido por duas vezes ao longo de todo o trabalho, ocorria em reator de aço inox, de capacidade de 50 L, sendo a mistura aquecida com chama do gás liquefeito do petróleo (GLP) e a temperatura, monitorada por termopar digital. Em escala de bancada, que foi o processo de maior utilização nas pesquisas, ocorria sob as mesmas condições e proporções da produção em escala piloto, mas com volume reduzido, sendo utilizado béquer de vidro, de capacidade variada, conforme o volume de efluente requerido e coberto com folha de alumínio para evitar maiores perdas por evaporação. O aquecimento foi proveniente de chapa aquecedora contendo tela de amianto para

melhor uniformização da temperatura, a qual foi monitorada por termopar digital, sendo a instalação apresentada na Figura 4.2. A produção em escala de bancada foi realizada para a obtenção do efluente recém-preparado para os ensaios de tratabilidade e análises.

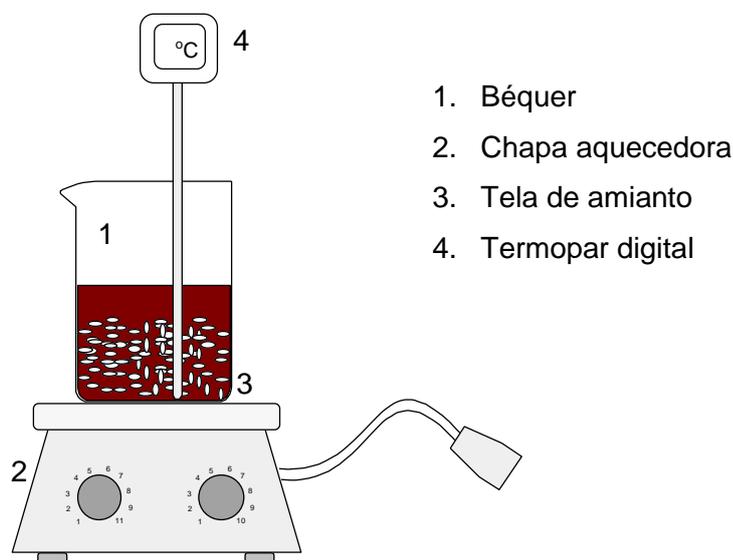


Figura 4.2 – Instalação da obtenção do efluente em escala de bancada

O período de reação foi considerado a partir do início da ebulição, após o qual ocorria o resfriamento e a separação do material sólido (polpa de celulose) do efluente pela filtração em tela de nylon (produção piloto) e funil de Büchner sem papel de filtro (produção em bancada).

Para caracterização, o efluente foi avaliado em conformidade com as condições de lançamento de efluentes em corpos d'água apresentados na Resolução CONAMA 430/2011,<sup>27</sup> ou seja, foram medidos o pH, a temperatura, os sólidos sedimentáveis e os materiais flutuantes. Além desses parâmetros, foi quantificado o teor de matéria orgânica do efluente, realizando medidas de DQO, DBO e COT, o que permitiu selecionar os processos de tratamento possíveis para o efluente em estudo. Vale ressaltar que a DQO, por ser uma medida relativamente rápida para avaliar o teor de matéria orgânica, foi quantificada em todas as etapas de estudo do efluente. Aos melhores resultados de tratamento, foram feitas as determinações de DBO e COT. Quando havia necessidade de armazenamento de amostras para análises posteriores, foi adicionado ácido sulfúrico concentrado até o pH 2 para minimizar a

degradação da matéria orgânica, conservando sob refrigeração por no máximo 7 dias, condições de conservação para análises de DQO e COT, em conformidade com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMWW),<sup>32</sup> não sendo possível armazenar amostras para DBO, cujos testes foram realizados em um período de até 4 h após a coleta.<sup>32</sup>

O pH foi medido diretamente empregando pHmetro Hanna Instruments modelo HI8417W contendo sensor de temperatura e eletrodo de vidro modelo HI1131.

As análises de DQO foram feitas pelo método colorimétrico do refluxo fechado em conformidade com o SMWW (método 5220D).<sup>32</sup> Esse método consiste em reagir a amostra (2,5 mL) com solução de  $K_2Cr_2O_7$  0,02 M (1,5 mL) e solução de 5,5 g  $Ag_2SO_4$  em 1.000 g de  $H_2SO_4$  (3,5 mL) em tubo fechado e sob aquecimento a 150 °C por 2 h, após o qual foi feita a leitura no comprimento de onda de 600 nm em fotocolorímetro microprocessado Alfakit, modelo AT10P.

As análises de DBO foram realizadas pelo método respirométrico simplificado (SMWW, método 5210D<sup>32</sup>) que consiste no consumo de  $O_2$  pelas reações bioquímicas, sendo realizado sob incubação a 20 °C por 5 dias. A leitura de DBO foi feita diretamente no aparelho para medição de DBO Oxidirect Aqualytic, modelo AL606.

Para quantificar o teor de sólidos sedimentáveis, foi utilizado o método ABNT/NBR 10561/1988, conhecido como método do cone Imhoff.<sup>95</sup>

Na análise do COT, foi utilizado o método da oxidação catalítica a 680 °C (SMWW, método 5310B<sup>32</sup>) no analisador de carbono Shimadzu, modelo TOC-LCPH/CPN PC, tendo sido a amostra previamente diluída e filtrada em microfiltro Millipore Millex-HV de 0,45  $\mu m$  de porosidade.

Com o efluente, aqui denominado de efluente bruto, foram realizados ensaios de tratabilidade, aplicando precipitação, coagulação, ozonização e adsorção com carvão ativado granular, conforme o fluxograma apresentado na Figura 4.3.

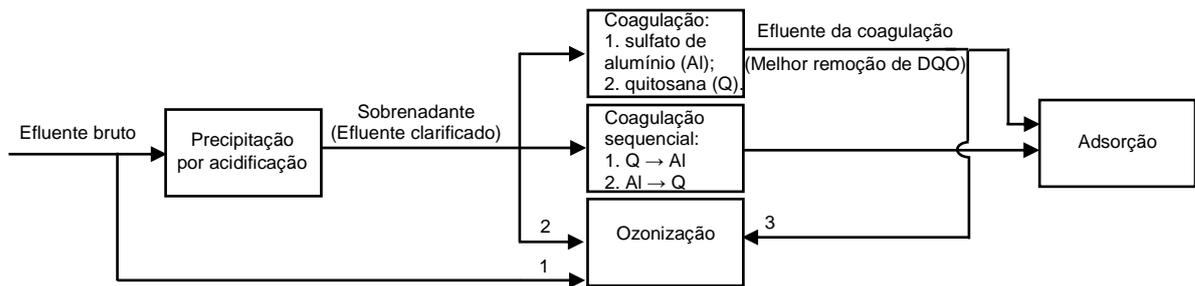


Figura 4.3 – Fluxograma experimental do tratamento do efluente da produção de papel por bitucas de cigarro em escala de bancada

Conforme apresentado na Figura 4.3, o processo iniciou-se pela obtenção do efluente bruto que foi submetido ao processo de precipitação ácida, após o qual obteve-se o efluente clarificado que foi submetido a três processos: coagulação, coagulação sequencial e ozonização. Ao processo de ozonização também foram submetidos o efluente bruto e o sobrenadante da coagulação com melhor teor de remoção de DQO. E os sobrenadantes dos processos de coagulação foram submetidos ao processo físico de adsorção com carvão ativado.

## 4.2 – AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO DO EFLUENTE

Conforme apresentado na Figura 4.3, e com base nos estudos de Sun *et al.*,<sup>18</sup> Mussatto *et al.*<sup>19</sup> e Minu *et al.*,<sup>20</sup> foram realizados ensaios, em triplicata, de precipitação do efluente bruto e nos seguintes valores de pH: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9. Foi utilizado ácido clorídrico (HCl) 6 N, ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) concentrado e diluído em 2 % (v/v), ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH) concentrado e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) diluído em 2 % (v/v), avaliando a eficiência quanto à formação de precipitado e aparência do sobrenadante. Os ácidos utilizados foram de grau PA da marca Vetec.

Do ácido que promoveu a melhor precipitação, repetiu-se o ensaio em triplicata e também nos valores de pH 1 a 9, sendo a eficiência da precipitação avaliada pela DQO dos sobrenadantes diluídos (1:100) em comparação com a DQO do efluente bruto, obtendo-se o percentual de remoção da matéria orgânica expressa nesse ensaio. O tempo de melhor decantação do precipitado formado foi definido quando o sobrenadante ficou clarificado e livre de partículas em suspensão.

Ao melhor resultado de remoção da DQO, foi feita análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em célula de reflectância total atenuada (ATR) no equipamento Shimadzu IRPrestige-21 do precipitado e sobrenadante, em comparação com o efluente bruto para verificar a remoção da lignina. A esse sobrenadante da precipitação denominou-se de efluente clarificado. O preparo de cada amostra consistiu em colocá-la em placa de Petri para evaporação da água em temperatura ambiente, permitindo a formação de um filme. Esse filme foi dissolvido em metanol grau HPLC da marca Vetec para homogeneização e coleta de uma amostra para ser levada à célula de ATR, sendo o metanol evaporado com auxílio de ar frio para então ser feita a análise de FTIR.

### 4.3 – ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DA COAGULAÇÃO

Com o melhor resultado da precipitação, realizaram-se os ensaios posteriores no efluente clarificado, iniciando com o processo de coagulação. O processo foi adaptado dos ensaios realizados por Vaz *et al.*,<sup>87</sup> Ahmad *et al.*<sup>96</sup> e Guimarães<sup>88</sup> e ocorreram em triplicata por amostra e por coagulante, em erlenmeyers de capacidade de 125 mL contendo 75 mL do efluente clarificado e concentração de coagulante em quantidade suficiente para iniciar a coagulação do meio, com o cuidado de não exceder 7,5 mL de coagulante, equivalente a 10 % do volume do efluente clarificado. A mistura ocorria em mesa agitadora orbital Tecnal modelo TE-141. A velocidade de mistura rápida foi de 180 rpm e tempo de 2 min e a de mistura lenta, de 60 rpm e tempo de 15 min, seguido de repouso (decantação) de 20 min. Após a decantação, o sobrenadante foi coletado com pipeta e transferido para béquer para medida de pH, temperatura e para realizar a análise de DQO.

Os coagulantes utilizados foram sulfato de alumínio,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot (14-18)H_2O$ , PA da Vetec, sal metálico usado mundialmente como coagulante, e quitosana PA da Sigma-Aldrich, biopolímero que tem apresentado elevada eficiência na coagulação de efluentes. Os ensaios foram realizados em dois grupos, os quais permitiram avaliar o desempenho de cada coagulante no tratamento do efluente clarificado, sendo que no primeiro foram feitos ensaios com  $Al_2(SO_4)_3$  e no segundo, com quitosana, cujas concentrações foram baseadas nos estudos de Guimarães<sup>88</sup> e são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Concentração dos coagulantes (adaptado de Guimarães<sup>88</sup>)

<b>Coagulante</b>	<b>Concentração (g/L)</b>
Sulfato de alumínio	Solução aquosa: 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 e 0,30
Quitosana	Solução ácida (em HCl 0,5 %): 0,05; 0,08; 0,20; 0,50 e 0,80

O  $Al_2(SO_4)_3$  foi preparado em meio aquoso e a quitosana, em meio ácido com HCl diluído a 0,5 % (v/v), sendo inicialmente preparada uma solução, denominada de

solução-mãe, de concentração de 7,5 g/L, a partir da qual foram feitas as diluições para obter as concentrações estudadas nos ensaios de coagulação.

Para avaliar o efeito do pH nos ensaios de coagulação, o efluente clarificado tinha o pH corrigido para 6, 7, 8 e 9, sendo utilizada solução de NaOH 1 mol/L. O controle da eficiência de coagulação era feito por análises de DQO.

## 4.4 – OZONIZAÇÃO

Além do processo de coagulação, foram realizados ensaios de ozonização, utilizando-se o equipamento Di Acqua Mini Gerador, modelo Di Acqua Flex O<sub>3</sub>/ClO<sub>2</sub>. A vazão do equipamento foi ajustada para 0,5 L/min e a vazão de ozônio (vazão mássica) foi de cerca de 1 mg/min. Os ensaios de ozonização ocorriam durante o período de 4 h, realizando-se coleta de amostras a cada hora para medida de pH, temperatura e análise de DQO. Na Figura 4.4 é apresentado o esquema da instalação experimental da ozonização e na Figura 4.5, a imagem da instalação.

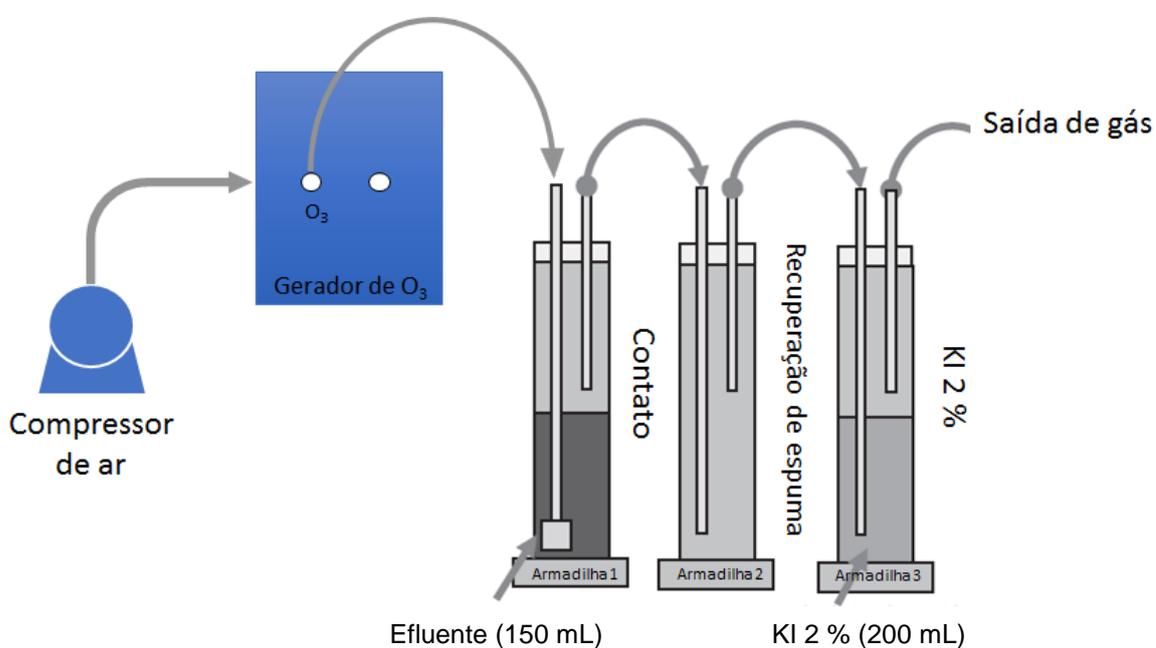


Figura 4.4 – Instalação da ozonização (adaptado de Guimarães *et al.* <sup>97</sup>)

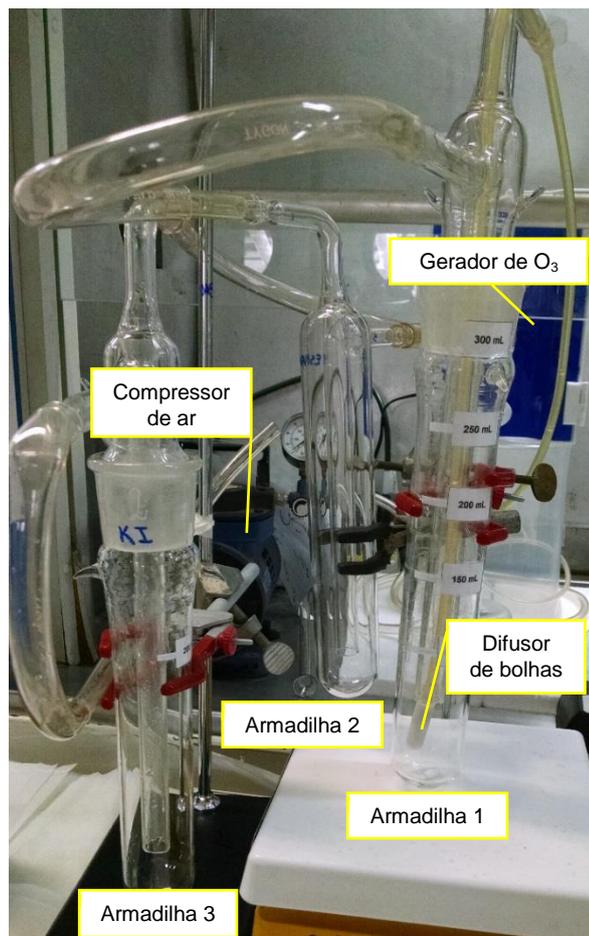


Figura 4.5 – Imagem da instalação da ozonização

Os ensaios ocorriam, conforme apresentado na Figura 4.2, nas seguintes amostras: 1) efluente bruto, 2) efluente clarificado e 3) sobrenadante do melhor ensaio de coagulação. Para cada amostra foram realizados ensaios em diferentes valores de pH: 9, 10, 11 e 12.

A ozonização do efluente bruto foi considerada como pré-oxidação e a do efluente clarificado e do sobrenadante da coagulação, como um processo de pós-oxidação. Ao efluente clarificado e ao sobrenadante da coagulação foi necessária a adição de 0,5 mL de solução de antiespumante Aldrich Antifoam A5633 preparado na proporção de 1 mL do antiespumante em 30 mL de propilenoglicol, afim de impedir a formação excessiva de espuma.

Os ensaios e a instalação de ozonização foram adaptados de Guimarães *et al.*<sup>97</sup> e Houshyar *et al.*,<sup>98</sup> sendo a instalação composta por um compressor de ar Millipore, modelo WP6111560, alimentando o ozonizador e este conectado a uma armadilha contendo um difusor de bolhas e uma barra magnética para manter em constante homogeneização os 150 mL de amostra. Acoplada à primeira armadilha, foi instalada outra para coleta de espuma e uma terceira armadilha foi abastecida com 200 mL de solução de iodeto de potássio (KI) diluído em 2 % (v/v), a qual teve como objetivo quantificar o ozônio não consumido no processo. O ozônio também foi quantificado antes do contato com a amostra para verificar sua vazão inicial (cerca de 1 mg/min) e comparar com a remanescente durante o processo de ozonização, mediante borbulhamento em 200 mL de solução de KI por 10 min.

O método de quantificação de ozônio por KI foi o da titulação por tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) em conformidade com o SMWW (método 2350E).<sup>32</sup> Esse método determina a demanda de  $\text{O}_3$ , com sua adição contínua a um reator de batelada. O gerador de  $\text{O}_3$  passava por armadilha contendo 200 mL de KI por cerca de 10 min onde ocorria a liberação do iodo amarelo da solução de KI. Após os 10 min, adicionava-se 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 N e levava-se para um erlenmeyer de 500 mL para titulação com solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01 N até o iodo desaparecer, ficando incolor. Foram adicionados 2 mL de solução de amido para prosseguir com a titulação até desaparecer a cor azul. O cálculo da dosagem de  $\text{O}_3$ , em mg/min foi realizado pela equação:<sup>32</sup>

$$\text{O}_3 = \frac{A \times N \times 24}{T}, \text{ mg/min}$$

Sendo:

A = volume gasto de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , L

N = normalidade do  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

T = tempo de ozonização, min

## 4.5 – COAGULAÇÃO SEQUENCIAL E ADSORÇÃO

Além dos ensaios de coagulação e ozonização, foram feitos ensaios de coagulação sequencial seguida por adsorção em carvão ativado. Na primeira sequência de coagulação, foi utilizada a quitosana seguida pelo  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (sequência QA) e na segunda sequência, o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  seguido pela quitosana (sequência AQ). Esses ensaios foram feitos para verificar se seria possível remover as impurezas do efluente pelos mecanismos de coagulação possíveis para os coagulantes utilizados, ou seja, os mecanismos de compressão da dupla camada elétrica, adsorção e neutralização de carga, formação de pontes e varredura e adsorção. As concentrações dos coagulantes foram as que deram o melhor resultado de remoção de DQO no ensaio de coagulação (seção 4.3). O fluxograma do ensaio de coagulação sequencial é apresentado na Figura 4.6.

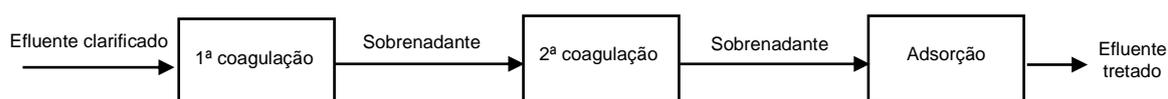


Figura 4.6 – Fluxograma da coagulação sequencial e adsorção

Conforme apresentado na Figura 4.6, ao efluente clarificado, adicionava-se o coagulante, promovendo a 1ª coagulação (misturas rápida e lenta e decantação apresentados na seção 4.3), sendo coletado o sobrenadante para análise de DQO e para a 2ª coagulação (misturas rápida e lenta e decantação apresentados na seção 4.3). O sobrenadante da 2ª coagulação foi coletado para análise de DQO e para adsorção em carvão ativado.

Os ensaios de adsorção foram realizados com o carvão ativado granular Alphacarbo, granulometria de 8 x 30 Mesh, equivalente a peneiras de abertura de 2,38 mm e 0,59 mm, e área superficial 790,3  $\text{m}^2/\text{g}$ , obtida pelo modelo de adsorção BET (Brunauer, Emmett e Taller). Os ensaios foram adaptados de Souza *et al.*,<sup>89</sup> utilizando erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mL de amostra (sobrenadante da 2ª coagulação) com pH ajustado para 6. Foram adicionados 3 g do carvão ativado granular e levado à mesa agitadora orbital Tecnal modelo TE-141 sob agitação de 120 rpm por 90 min. Após o período de adsorção, as amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo

seguida por filtração em microfiltro de porosidade 0,45 µm Millipore Millex-HV, sendo levadas à análise de DQO.

Além da avaliação das amostras em cada etapa de estudo da coagulação sequencial, foi feito um ensaio de adsorção no melhor resultado de coagulação obtido na seção 4.3, cujo fluxograma é apresentado na Figura 4.7.

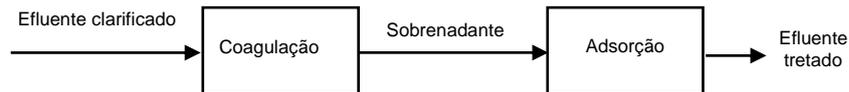


Figura 4.7 – Fluxograma da coagulação em única etapa seguida por adsorção

Esse ensaio foi feito para verificar se a adsorção, além de reduzir a coloração do sobrenadante da melhor coagulação, aumentaria a remoção da DQO. As condições de ensaio da adsorção foram as mesmas utilizadas para as amostras da coagulação sequencial.

## 4.6 – AVALIAÇÃO FINAL DOS TRATAMENTOS PROPOSTOS EM DQO, DBO E COT

Ao realizar os tratamentos propostos com o objetivo de reduzir a matéria orgânica expressa em DQO, foram selecionados os melhores resultados de cada etapa para ser produzido um novo efluente e ser avaliada a matéria orgânica biodegradável, expressa pela DBO, e o teor de carbono orgânico, expresso pelo COT. Além disso, foi avaliada a biodegradabilidade do efluente em cada etapa de tratamento pela razão DBO/DQO, a qual, segundo Tchobanoglous *et al.*,<sup>31</sup> para esgoto doméstico pode assumir os valores apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Comparação da razão DBO/DQO em cada etapa de tratamento do esgoto (efluente) doméstico (adaptado de Tchobanoglous *et al.*<sup>31</sup>)

<b>Tipo de efluente</b>	<b>DBO/DQO</b>
Não tratado	0,3 – 0,8
Após sedimentação primária	0,4 – 0,6
Efluente final	0,1 – 0,3

Ainda de acordo com Tchobanoglous *et al.*,<sup>31</sup> se a razão DBO/DQO do efluente não tratado for  $\geq 0,5$ , o resíduo pode ser facilmente tratado por processos biológicos. Se for  $\leq 0,3$ , o efluente pode conter compostos tóxicos que inviabilizam o tratamento biológico.

## 4.7 – COMPOSTOS DO CIGARRO

A literatura científica sobre cigarros, reporta a composição química da fumaça do cigarro e, sendo assim, não há referências aos compostos químicos retidos no filtro nem ao efluente obtido após o cozimento das bitucas de cigarro. Dessa forma, mesmo não havendo metodologia específica para identificação dos compostos do cigarro no efluente em estudo, alguns foram identificados conforme a metodologia proposta pela British American Tobacco (BAT) para a fumaça principal do cigarro.

### 4.7.1 – Carbonilas

Para investigar a presença de carbonilas, foi feita análise do efluente bruto em cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) adaptada da metodologia da British American Tobacco, BAT, <sup>99</sup> para determinação de carbonilas na fumaça principal do cigarro. Tal adaptação ocorreu pela utilização de metanol grau HPLC em substituição à acetonitrila grau HPLC proposta nesse método. Foi utilizado o equipamento HPLC Shimadzu, Série 20A com detector de UV-Vis com comprimento de onda de 380 nm e coluna Shimadzu VP-ODS (octadecil silano ou C18) de 250 x 4,6 mm. A taxa de fluxo foi de 1,5 mL/min, o volume de injeção, de 20 µL e a temperatura do forno da coluna, de 30 °C. O tempo total da corrida foi de 35 min, conforme apresentado na Tabela 4.3, utilizando um gradiente de duas fases móveis: (A) 59 % de água (% vol.), 30 % de acetonitrila, 10 % de tetrahydrofurano e 1 % de isopropanol e (B) 33 % de água (% vol.), 65 % de acetonitrila, 1 % de tetrahydrofurano e 1 % de isopropanol. A água utilizada foi de pureza Milli-Q e os demais reagentes foram de grau HPLC.

Para a análise, 1 mL da amostra foi diluída em água destilada para um volume final de 100 mL. Em seguida, 1 mL dessa solução foi misturada com 1 mL da solução de 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) em metanol (2,5 g/L) e à 1 mL de solução tampão de pH 4 (NaOH 10 M / ácido acético glacial). Essa mistura foi homogeneizada e em seguida, foi filtrada em microfiltro de porosidade 0,45 µm Millipore Millex-HV no momento da injeção no equipamento para proceder com a análise. Os compostos investigados foram formaldeído, acetaldeído, acetona, propionaldeído, metil-etil-cetona, crotonaldeído e butiraldeído. Foi preparada uma solução em DNPH,

denominada de solução padrão, contendo 0,01 mL desses compostos. A solução padrão foi injetada sob as mesmas condições de análise da amostra. <sup>99</sup>

Tabela 4.3 – Fases móveis utilizadas durante a análise das carbonilas por HPLC  
(adaptado de BAT <sup>99</sup>)

Tempo (min)	Fase Móvel A (%)	Fase Móvel B (%)
0	100	0
8	70	30
20	47	53
25	15	85
27	100	0
35	100	0

#### 4.7.2 – Metais e Ametais

Para investigar a presença dos elementos arsênio, cádmio, chumbo, cromo, níquel e selênio, as amostras foram previamente digeridas pelo método EPA 3015A de digestão ácida. <sup>100</sup> Em seguida, as amostras foram analisadas por plasma indutivamente acoplado com espectrometria de emissão óptica (ICP-OES) no aparelho Thermo Scientific, modelo iCAP 6000 Series, exceto o arsênio que foi analisado por plasma indutivamente acoplado com espectrômetro de massa (ICP-MS) Agilent 8800.

#### 4.7.3 – Nitrosaminas Específicas do Tabaco (NETs) e Nicotina

Para investigar as NETs e a nicotina, foram feitas análises por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrômetro de massa (LC-MS) com triplo quadrupolo e ionização por electrospray, com coluna Pursuit XRs 5 C18 de 150 x 2,0 mm no equipamento LC-MS Varian 212-LC e 310-MS.

Foram investigadas as NETs classificadas como cancerígenas para humanos, <sup>39,75</sup> a 4-(N-nitrosometilamino)-1-(3-piridil)-1-butanona (NNK) e a 3-(1-nitrosopirrolidina-2-il)piridina (NNN), sendo o método de análise o mesmo proposto pela BAT para análise

de fumaça principal do cigarro, ou seja, tempo de corrida de 10 min, taxa de fluxo de 0,2 mL/min e volume de injeção de 5  $\mu$ L. As fases móveis foram: fase móvel A (50 mL de acetato de amônio 100 mM e 950 mL de água Milli-Q Millipore Direct) e fase móvel B (50 mL de acetato de amônio 100 mM e 950 mL de acetonitrila grau HPLC). <sup>101</sup>

A análise da nicotina foi adaptada da metodologia proposta por Franco <sup>102</sup> em HPLC. Foi utilizada uma coluna de fase reversa de octadecil silano (ODC ou C18), fase móvel de 45 % de acetonitrila, 40 % de água Milli-Q Millipore Direct e 15 % de solução tampão de fosfato monobásico 5 mM, com pH ajustado para 6,80. A taxa de fluxo foi de 1,0 mL/min, volume de injeção, de 20  $\mu$ L e o tempo de corrida, de 10 min.

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 – OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Nessa etapa dos trabalhos experimentais, foi realizado o processo de polpação de bitucas de cigarro para obtenção do efluente, interesse desse trabalho de pesquisa. Para avaliação dos tratamentos e confiabilidade nas medidas de DQO, DBO e COT, as quais têm limite de 4 h (DBO) e 7 dias (DQO e COT) para coleta e realização das análises, a cada novo estudo foi produzido um novo efluente, totalizando 35 produções de efluentes ao longo de todo o trabalho de doutorado.

Os resultados dos parâmetros do efluente obtido para cada estudo são apresentados na Tabela 5.1. Conforme pode ser verificado, a temperatura de cozimento das bitucas foi sempre de 100 °C, o efluente obtido teve o valor de pH em torno de  $8,5 \pm 0,4$ , a temperatura de filtração, ou de início dos estudos de tratamento do efluente, teve valor médio de  $33,1 \text{ °C} \pm 3,1 \text{ °C}$  e observou-se a ausência de material flutuante. O efluente apresentou coloração negra e material particulado que facilmente sedimentava, o que permitiu realizar o ensaio de sólidos sedimentáveis, cujo resultado médio foi de  $0,8 \text{ mL/L} \pm 0,04 \text{ mL/L}$ .

Ainda referente aos valores apresentados na Tabela 5.1, o efluente apresentou uma DQO com média de  $29.986 \text{ mg/L} \pm 7.037 \text{ mg/L}$ . Essa oscilação e elevado desvio padrão na DQO pode ter ocorrido pelo fato de ser um efluente gerado a partir de material residual. Esse material é composto de bitucas originadas de diversas composições de cigarro, além de conter material parcialmente consumido, bitucas de cigarros artesanais, saborizados, padronizados pela indústria e até bitucas de origem desconhecida. Além dessa característica, os efluentes têm um desvio padrão maior por serem propriamente resíduos, como verificado por Tchobanoglous *et al.*<sup>31</sup> quando apresentaram, por exemplo, para efluente doméstico (esgoto) um valor médio de DQO de 430 mg/L com variação de valores de 250 mg/L a 800 mg/L. Ao inferir nos resultados um coeficiente de variação, o qual descreve a variabilidade relativa à média, verifica-se uma dispersão mediana dos resultados, o que indica que têm uma confiabilidade de reprodutibilidade intermediária, também característico de efluentes.

Tabela 5.1 – Parâmetros físico-químicos do efluente

Ordem	pH	Temperatura (°C)		Sólidos sedimentáveis (mL/L)	Material flutuante	DQO (mg/L)
		Cozimento	Filtração			
1	8,7	100	28,6	0,7	Ausente	38.923
2	8,6	100	29,4	0,8	Ausente	32.067
3	8,6	100	30,8	0,8	Ausente	47.983
4	8,1	100	33,5	0,7	Ausente	35.893
5	8,9	100	35,8	0,7	Ausente	32.750
6	8,4	100	33,3	0,8	Ausente	24.560
7	8,5	100	30,2	0,8	Ausente	29.637
8	8,3	100	32,6	0,8	Ausente	36.090
9	8,6	100	31,3	0,8	Ausente	37.420
10	8,2	100	37,4	0,8	Ausente	31.030
11	8,3	100	32,0	0,8	Ausente	27.810
12	8,7	100	30,6	0,8	Ausente	27.700
13	8,1	100	31,0	0,8	Ausente	38.070
14	8,9	100	29,6	0,8	Ausente	29.520
15	8,2	100	29,7	0,8	Ausente	26.010
16	8,4	100	28,0	0,8	Ausente	35.010
17	9,1	100	36,5	0,8	Ausente	24.030
18	9,1	100	36,7	0,7	Ausente	20.820
19	8,8	100	30,7	0,8	Ausente	29.210
20	8,5	100	32,2	0,8	Ausente	28.940
21	8,6	100	30,8	0,8	Ausente	13.630
22	9,0	100	37,0	0,8	Ausente	22.500
23	8,9	100	36,0	0,7	Ausente	25.306
24	8,0	100	36,5	0,8	Ausente	28.387
25	8,5	100	35,7	0,8	Ausente	25.430
26	8,2	100	29,7	0,8	Ausente	26.010
27	8,2	100	38,7	0,8	Ausente	23.440
28	8,2	100	38,6	0,8	Ausente	34.124
29	8,2	100	36,5	0,8	Ausente	29.350
30	7,7	100	34,8	0,8	Ausente	24.800
31	8,6	100	35,4	0,8	Ausente	35.554
32	8,7	100	34,9	0,8	Ausente	26.100
33	8,8	100	33,8	0,8	Ausente	35.000
34	9,0	100	29,5	0,8	Ausente	20.780
35	9,4	100	31,4	0,8	Ausente	45.610
<b>Média</b>	8,5	100	33,1	0,8	-	29.986
<b>Desvio Padrão</b>	0,4	0,0	3,1	0,04	-	7.037
<b>Coeficiente de Variação - CV* (%)</b>						23,5

\* CV = (desvio padrão ÷ média) × 100

Para verificar se os parâmetros do efluente em estudo estavam em conformidade com as exigências da legislação para lançamento em corpos d'água, fez-se o comparativo com as condições da Resolução CONAMA Nº 430/2011<sup>27</sup> e o Decreto DF 18.328/1997, o qual pode ser verificado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Comparação entre os parâmetros obtidos do efluente e as condições de lançamento de efluentes em corpos d'água e na rede coletora de esgotos

<b>Parâmetro</b>	<b>Resultado</b>	<b>Condições de lançamento de efluentes em corpos d'água <sup>27</sup></b>	<b>Condições de lançamento de efluentes na rede coletora de esgotos <sup>29</sup></b>
Temperatura (°C)	33,1 ± 3,1	< 40	≤ 40
pH	8,5 ± 0,4	5 - 9	6-10
Sólidos Sedimentáveis (mL/L)	0,8 ± 0,04	≤ 1,0	≤ 20
Materiais flutuantes	ausente	ausente	NI *
DQO (mg/L)	29.986 ± 7.037	NI *	≤ 810

\*NI – não informado

Conforme verificado na Tabela 5.2, o efluente em estudo poderia ser lançado diretamente num corpo d'água. No entanto, há um parâmetro de extrema importância a ser considerado nesse tipo de efluente e não informado nessas condições de lançamento: o teor de matéria orgânica representado pela medida de DQO, cujo valor médio foi de 29.986 mg/L ± 7.037mg/L, o que impede o seu lançamento em corpos d'água ou na rede coletora de esgotos sem prévio tratamento. Assim, por ser um efluente até então desconhecido, surgiram vários questionamentos, como a origem desse elevado teor de matéria orgânica, ou seja, quais compostos estariam contribuindo para esse parâmetro, que níveis e tecnologias de tratamento poderiam ser aplicadas, enfim, como iniciar o estudo de redução dessa matéria orgânica.

Prosseguindo com a caracterização do efluente, foram realizadas análises para compreender a composição química do teor de matéria orgânica do efluente. Na investigação dos aldeídos e cetonas no efluente, foram obtidos cromatogramas, os quais são apresentados na Figura 5.1. Assim, verifica-se que não há compostos carbonilados em quantidades significativas quando foram comparados os cromatogramas do efluente (Figura 5.1b) com dos padrões (Figura 5.1a). O único pico observado no cromatograma do efluente foi no tempo de retenção de 6,992 min, também observado no branco (Figura 5.1c), o qual está relacionado ao tampão necessário para a análise das amostras, conforme definido no método BAT para análise de carbonilas em fumaça principal do cigarro.<sup>99</sup> A ausência desses compostos, normalmente detectados na fumaça, é decorrente da alta volatilidade e reatividade de aldeídos e cetonas, os quais não devem ficar retidos no filtro do cigarro consumido.

As nitrosaminas específicas do tabaco (NNK e NNN), bem como a nicotina, foram investigadas por LC-MS, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.3. Para comparar os resultados dos compostos investigados, são apresentados os valores encontrados na literatura para a fumaça principal do cigarro.<sup>4</sup> Como pode ser verificado na Tabela 5.3, embora não haja especificação desses compostos na legislação ambiental de lançamento de efluentes em corpos d'água, o conteúdo de NNK, NNN e nicotina no efluente foram significativos, especialmente devido a toxicidade desses compostos. Comparando o conteúdo desses compostos na fumaça principal do cigarro e no efluente, pode-se sugerir que o filtro de acetato de celulose do cigarro é mais eficaz na retenção da nicotina do que das nitrosaminas.

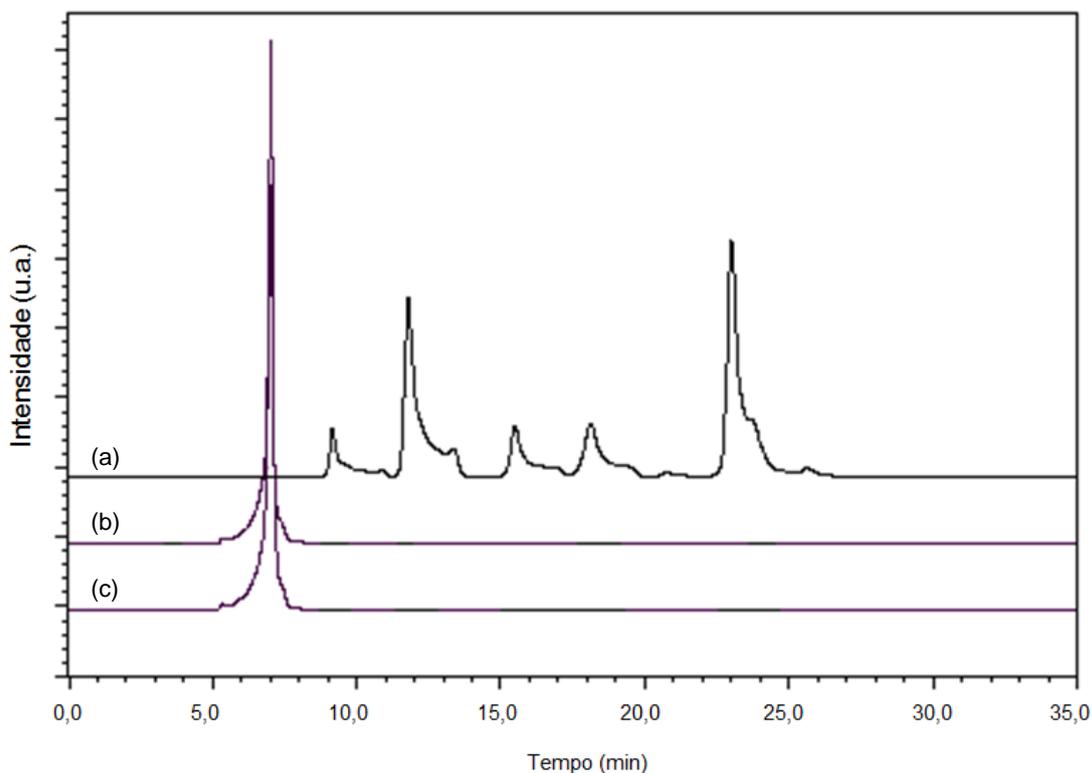


Figura 5.1 – Cromatogramas: (a) solução metanólica de padrões de aldeídos e cetonas (formaldeído, acetaldeído, acetona, propionaldeído, metil-etil-cetona, crotonaldeído e butiraldeído); (b) solução do efluente (1 mL de solução 1:100 do efluente + 1 mL de solução de DNPH em metanol + 1 mL de tampão pH 4); e (c) branco (1 mL de solução de DNPH em metanol + 1 mL de tampão pH 4)

Tabela 5.3 – Conteúdo de NNK, NNN e nicotina no efluente em comparação aos dados da literatura para fumaça de cigarro

	<b>NNK</b>	<b>NNN</b>	<b>Nicotina</b>
<b>Fumaça do cigarro (ng/cig*)<sup>4</sup></b>	115,6	133,1	750.000
<b>Efluente (ng/mL)</b>	3057	1635	35.400.000

\* cig: cigarro

A presença de As, Cd, Cr, Pb, Ni e Se, determinada por ICP, tem seus resultados apresentados na Tabela 5.4, na qual são fornecidos os valores máximos permitidos pela Resolução CONAMA Nº 430/2011. <sup>27</sup>

Conforme apresentado na Tabela 5.4, foi possível detectar por ICP-OES apenas o Cr no efluente, sendo provável que os demais elementos estivessem em concentrações abaixo do limite de detecção do equipamento. O As, quantificado por ICP-MS, foi detectado. Assim, pode-se verificar que os elementos detectados estão abaixo dos valores máximos permitidos na legislação.

Tabela 5.4 – Concentração de As, Cd, Cr, Ni, Pb e Se no efluente determinado por ICP-OES (Cd, Cr, Ni, Pb e Se) e ICP-MS (As) e os valores máximos permitidos para lançamento em corpos d'água e na rede coletora de esgotos

<b>Elemento</b>	<b>Concentração no efluente (mg/L)</b>	<b>Concentração máxima para lançamento em corpos d'água (mg/L) <sup>27</sup></b>	<b>Concentração máxima para lançamento na rede coletora de esgotos (mg/L) <sup>29</sup></b>
As	0,04 ± 0.0003	0,5	1,5
Cd	ND *	0,2	1,5
Cr	0,01 ± 0,0001	0,1 (Cr <sup>6+</sup> )	0,5
		1,0 (Cr <sup>3+</sup> )	-
Ni	ND	2,0	2,0
Pb	ND	0,5	1,5
Se	ND	0,3	1,5

\* ND: Não detectado

De acordo com os valores apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.4 e segundo a legislação brasileira, o efluente produzido a partir da hidrólise do acetato de celulose das bitucas

de cigarro poderia ser descartado diretamente num corpo hídrico sem tratamento adicional. No entanto, para lançamento na rede coletora de esgotos e sob o ponto de vista de consciência ambiental, não se pode descartar o elevado teor de matéria orgânica expresso em DQO, principalmente porque alguns compostos de elevada toxicidade foram detectados no efluente (Tabela 5.3). Dessa forma, faz-se necessário desenvolver uma destinação ambientalmente adequada a todo o processo de reciclagem de bitucas de cigarro.

Tendo em vista que a medida de DQO representa os compostos orgânicos biodegradáveis e resistentes, foi necessário avaliar a fração biodegradável do efluente. Para tal, foram feitos ensaios de DBO em algumas amostras, cujos resultados médios foram de  $9.548 \text{ mg/L} \pm 2.739 \text{ mg/L}$ , o que indica elevado teor de matéria orgânica biodegradável. No entanto, a razão DBO/DQO entre os valores médios de DBO ( $9.548 \text{ mg/L}$ ) e os de DQO ( $29.986 \text{ mg/L}$ ), apresentou um valor de 0,3, o qual, de acordo com Tchobanoglous *et al.*,<sup>31</sup> indica que o efluente pode conter compostos tóxicos ao tratamento biológico. Dessa forma, deve-se iniciar o tratamento desse efluente por processos físico-químicos para tentar reduzir o teor da matéria orgânica não-biodegradável e, conseqüentemente, aumentar a razão DBO/DQO para realizar o tratamento por processos biológicos.

## 5.2 – AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO DO EFLUENTE

Numa tentativa inicial de tratamento físico-químico do efluente por coagulação com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , percebeu-se que não era possível iniciar o tratamento por esse processo, pois não ocorria a coagulação. Dessa forma, e com a aparência do efluente, de coloração negra, surgiu a suspeita da presença de lignina, igualmente ocorre no licor negro obtido do processo de polpação alcalina das indústrias de celulose e papel. Assim, foi pesquisado na literatura os processos mais utilizados para a remoção desse composto. Então, foi verificado que há estudos de remoção da lignina por precipitação, ao modificar o pH do licor negro para valores entre 1 e 9, como os de Sun *et al.*,<sup>18</sup> os de Mussatto *et al.*<sup>19</sup> e os de Minu *et al.*<sup>20</sup> Com base nas condições obtidas nesses trabalhos, foram realizados os testes com os ácidos, tendo iniciado pela correção do pH a valores de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 com HCl 6 N,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado e 2 % (v/v),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  concentrado e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 % (v/v). Dos ácidos estudados, somente o HCl e o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  promoveram a precipitação e o clareamento do sobrenadante em valores de pH entre 1 e 4. Como o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é um ácido de elevado controle pela Polícia Federal no Brasil e, portanto, de difícil aquisição, caso a proposta de tratamento fosse levada a pequenas e médias indústrias produtoras de celulose por bitucas de cigarro, optou-se por prosseguir com os estudos utilizando o HCl 6 N. Dessa forma, foram feitos os ensaios de precipitação nos valores de pH de 1 a 9, avaliando o tempo de decantação em que ocorria a separação total do precipitado e o sobrenadante, a qual foi de 16h30. Na Figura 5.2 é apresentado o efeito do pH na coloração do efluente após o tempo de decantação de 16h30, e na Tabela 5.5, os resultados da remoção (%) de DQO para os sobrenadantes dessas amostras.

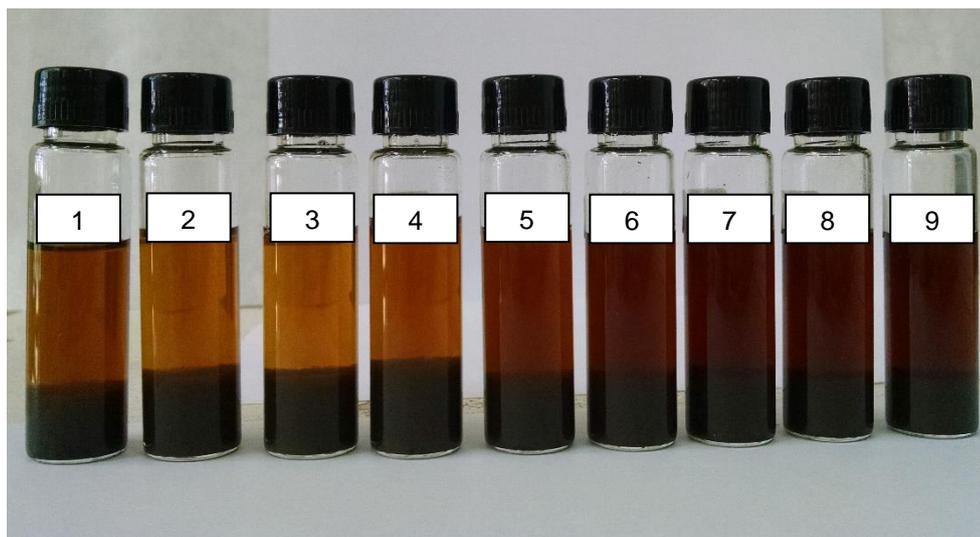


Figura 5.2 – Efeito do pH na coloração do efluente da produção de papel por bitucas de cigarro

Tabela 5.5 – Resultados de remoção da DQO do efluente e dos sobrenadantes da precipitação em diferentes valores de pH

<b>Amostra</b>	<b>Remoção (%)</b>
Efluente bruto	0,0
Sobrenadante pH 1	9,5
Sobrenadante pH 2	7,5
Sobrenadante pH 3	20,1
Sobrenadante pH 4	3,3
Sobrenadante pH 5	2,4
Sobrenadante pH 6	4,4
Sobrenadante pH 7	1,6
Sobrenadante pH 8	2,2
Sobrenadante pH 9	0,2

Assim, conforme pode ser observado na Figura 5.2, em valores pH menores que 8, ocorreu um gradual aumento na quantidade de precipitado, sendo maior em pH 2, 3 e 4. Além disso, o sobrenadante aparentou estar mais clarificado em valores de pH 2 e 3, sendo a remoção de DQO melhor no pH 3 que foi de 20,1 %, conforme apresentada

na Tabela 5.5, o que está em concordância com os resultados de Minu *et al.*,<sup>20</sup> quando utilizaram H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 % para precipitar a lignina.

Assim, o sobrenadante de melhor resultado de remoção da DQO foi denominado de efluente clarificado. Para complementar a observação de que o melhor resultado foi obtido em pH 3, foi feita análise de Infravermelho em célula de ATR do efluente bruto, efluente clarificado e precipitado, cujos espectros são apresentados na Figura 5.3.

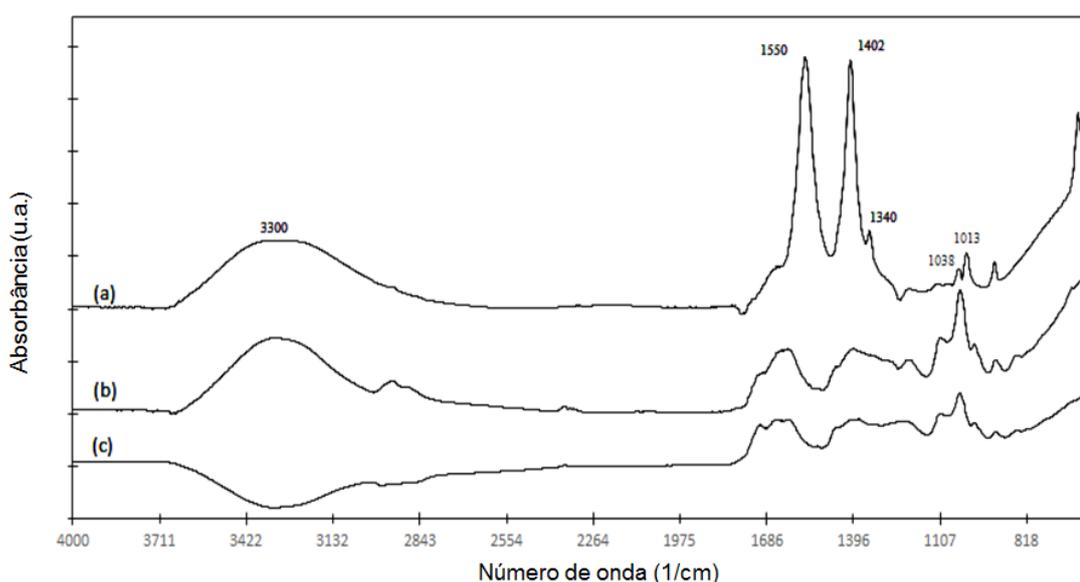


Figura 5.3 – Bandas de absorção no infravermelho do (a) efluente bruto, (b) precipitado e (c) sobrenadante do ensaio de precipitação em pH 3 com HCl 6N

Conforme pode ser verificado na Figura 5.3, há bandas intensas de anéis aromáticos em torno de 1.550 cm<sup>-1</sup> em todas as amostras, o que indica que não houve remoção desse grupo nas condições ensaiadas. Também são observadas nas três amostras bandas em torno de 3.300 cm<sup>-1</sup>, indicando a presença de grupos OH alcoólicos e fenólicos que também permanecem após a precipitação. Uma banda em 1.038 cm<sup>-1</sup> correspondente aos anéis guaiacil da lignina também pode ser observada em todas as amostras, o que indica que essas unidades não foram removidas por precipitação. No entanto, observa-se no efluente bruto uma banda em 1.340 cm<sup>-1</sup> característica de anéis siringuil contidos em lignina de madeira dura, não sendo observada no precipitado nem no sobrenadante. Esses resultados pouco se assemelham aos

obtidos nos estudos de Sun *et al.*<sup>18</sup> e Minu *et al.*,<sup>20</sup> o que permite verificar que o efluente contém lignina que não foi totalmente removida por precipitação.

O processo de precipitação melhorou a aparência do efluente e reduziu a DQO, mas a remoção de 20,1 % para um efluente bruto de 29.986 mg/L corresponde a um residual médio de DQO de 23.959 mg/L, o que é indicativo da necessidade de efetuar tratamento físico-químico adicional.

O precipitado apresentou compostos aromáticos, algumas unidades precursoras da lignina e outros grupos que contêm carbono, conforme verificado na Figura 5.3., o que permite ser investigado para utilização em produção de compostos de interesse comercial e ambiental, como o carvão ativado e fibras de carbono, como os estudos de Suhas *et al.*<sup>21</sup> e Silva,<sup>23</sup> respectivamente.

### 5.3 – ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DA COAGULAÇÃO

Para verificar se havia outro tratamento capaz de reduzir mais a matéria orgânica, o efluente clarificado foi submetido a ensaios de coagulação com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e com quitosana, com pH corrigido para os valores de 6 a 9. Os resultados de remoção da DQO pelo processo de coagulação com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  são apresentados na Tabela 5.6 e na Figura 5.4.

Tabela 5.6 – Resultados dos ensaios de coagulação com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

<b>pH inicial</b>	<b>Concentração de <math>\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3</math> (g/L)</b>	<b>Remoção de DQO (%)</b>
6	0,10	29,3
	0,15	29,8
	0,20	32,4
	0,25	38,3
	0,30	42,3
7	0,10	36,5
	0,15	37,7
	0,20	41,4
	0,25	41,4
	0,30	41,9
8	0,10	29,3
	0,15	31,1
	0,20	31,1
	0,25	37,2
	0,30	38,1
9	0,10	34,6
	0,15	40,3
	0,20	41,2
	0,25	41,3
	0,30	41,6

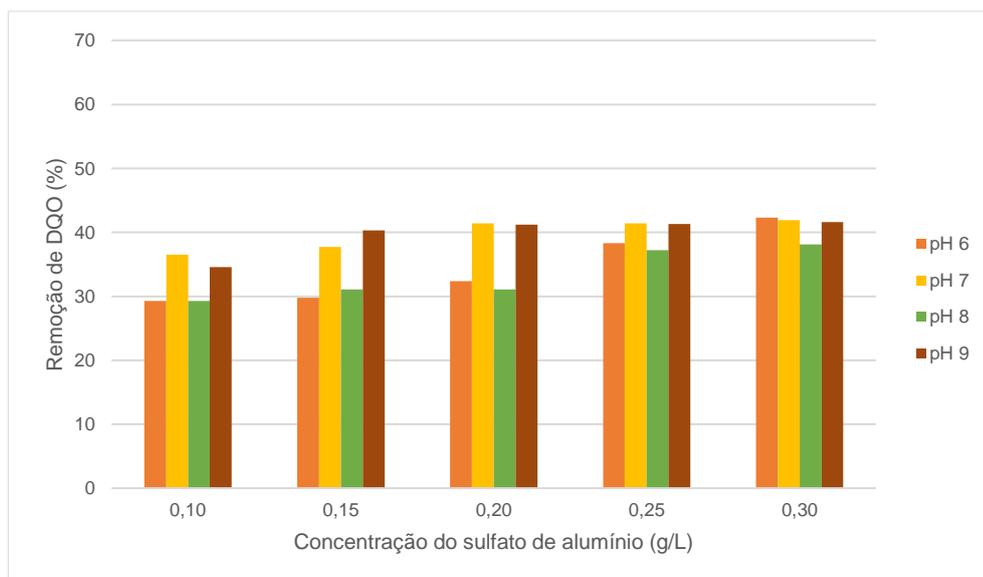


Figura 5.4 – Remoção de DQO por  $Al_2(SO_4)_3$

Conforme verificado na Tabela 5.6 e na Figura 5.4, a solução de  $Al_2(SO_4)_3$  na concentração de 0,30 g/L apresentou melhor desempenho na remoção da DQO em todos os valores de pH estudados. Nos valores de pH 7 e 9 a remoção foi praticamente inalterada a partir da concentração de 0,20 g/L. Bons resultados em pH 7 também foram obtidos por Wimmer, <sup>103</sup> sendo nesse caso obtida remoção entre 70,8 % de DQO quando realizou coagulação com  $Al_2(SO_4)_3$  na concentração de 0,75 g/L em efluentes de uma indústria petroquímica.

A avaliação do desempenho na remoção de DQO pelo processo de coagulação com quitosana é apresentado na Tabela 5.7 e na Figura 5.5.

Tabela 5.7 – Resultados dos ensaios de coagulação com quitosana

<b>pH inicial</b>	<b>Concentração de quitosana (g/L)</b>	<b>Remoção de DQO (%)</b>
6	0,05	21,5
	0,08	35,9
	0,20	35,9
	0,50	45,7
	0,80	47,1
7	0,05	24,1
	0,08	24,6
	0,20	26,5
	0,50	27,0
	0,80	27,9
8	0,05	30,9
	0,08	30,8
	0,20	35,5
	0,50	35,6
	0,80	41,0
9	0,05	49,3
	0,08	49,5
	0,20	54,1
	0,50	64,3
	0,80	66,6

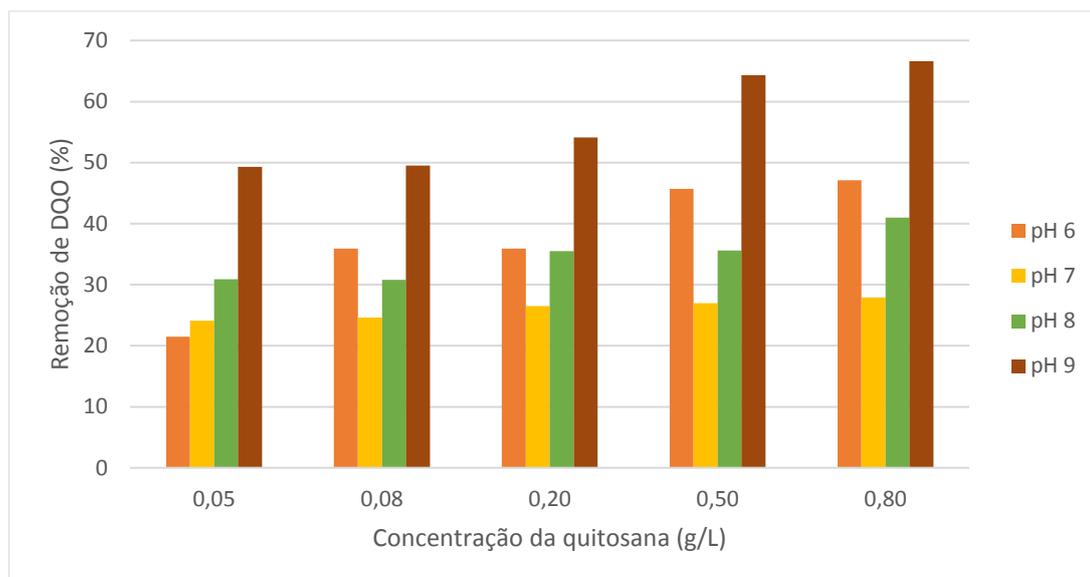


Figura 5.5 – Remoção de DQO por quitosana

Conforme verificado na Tabela 5.7 e na Figura 5.5, a quitosana promoveu remoção de DQO com valores entre 21,5 e 66,6 %, a depender da concentração do coagulante e do pH ajustado no efluente clarificado, sendo observado que em pH 9 houve melhor eficiência de remoção de DQO.

Janegitz *et al.*<sup>80</sup> obtiveram bons rendimentos de remoção de metais utilizando a quitosana em ensaio de co-precipitação dos metais Cu, Pb, Cd, Cr e Hg, e mantendo o meio reacional sob agitação e com pH entre 8,5 e 9,5. Já Guimarães<sup>88</sup> em seus estudos de coagulação de águas residuais da purificação do biodiesel com quitosana não obteve boa remoção de DQO em pH 9 e sim em pH 8, o que associou a essa eficiência à precipitação de ácidos graxos e outros compostos presentes nas amostras. Com concentração de quitosana de 0,20 g/L, Carrasquero *et al.*<sup>86</sup> obtiveram remoção de DQO de 82,4 % quando promoveu o ensaio de coagulação em efluentes de indústria processadora de farinha, mas não apresenta em qual pH ocorreu essa eficiência, o que sugere que foi o pH do efluente bruto de 6,6. Ao tratar água residual de indústria de polpa e papel, Thirugnanasambandham *et al.*<sup>104</sup> obtiveram remoção de DQO de 66,7 % com quitosana na concentração de 2,0 g/L em pH 6 e 56,9 % em pH 8, o que foi um resultado próximo ao encontrado no presente estudo para quitosana em concentração e tempo de decantação menores. Assim, a quitosana apresenta-se com elevado potencial não somente na remoção de metais por co-

precipitação em meio alcalino, como também na redução de DQO por coagulação em efluentes industriais.

Ao comparar a eficiência de remoção de DQO da quitosana com o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , exceto no pH 7, verifica-se que o processo de coagulação com quitosana para esse efluente e nas condições ensaiadas, promoveu uma melhor remoção da matéria orgânica.

No entanto, ao partir de um efluente bruto de tão elevada matéria orgânica, com DQO da ordem de 29.986 mg/L, uma remoção de 66,6 % representa um residual de DQO de 10.015 mg/L, ainda é elevado. Assim, o processo de coagulação pode ser utilizado como um pré-tratamento a outros tratamento, conforme também observado por Jerônimo <sup>105</sup> quando obteve percentual de remoção em torno de 30 % ao utilizar o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  em pH 3 para coagulação de efluentes têxteis.

## 5.4 – OZONIZAÇÃO

Na sequência do processo de coagulação, foi realizado um tratamento de maior reatividade e eficiência na remoção e/ou degradação de compostos orgânicos persistentes, conforme apresentado na literatura, <sup>33–35</sup> e que proporcionasse a não geração de resíduo. Assim, foi iniciado o tratamento pelo processo oxidativo de ozonização.

A primeira amostra a ser tratada por ozonização foi o efluente bruto, numa tentativa de realizar um processo de pré-oxidação para obter um efluente de mais fácil tratamento nas etapas posteriores.

Foi verificado que, após esse processo, o efluente não teve alteração em sua aparência, mantendo a coloração escura inicial, similar ao licor negro do processo de polpação alcalina da indústria de celulose e papel, conforme apresentado na Figura 5.6.



Figura 5.6 – Efeito da ozonização na coloração do efluente bruto (EB)

Os resultados da ozonização do efluente bruto são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Resultados dos ensaios de ozonização no efluente bruto obtido do processo de polpação de bitucas de cigarro

<b>pH inicial</b>	<b>Tempo de ozonização (h)</b>	<b>pH final</b>	<b>Remoção de DQO (%)</b>	<b>O<sub>3</sub> (mg/min)</b>	<b>O<sub>3</sub> que reagiu (mg/min)</b>
9	0	9	0,0	1,12 *	0,00
	1	8	-10,9	0,11	1,01
	2	8	-11,1	0,13	0,99
	3	8	-6,0	0,10	1,02
	4	7	-8,2	0,10	1,02
10	0	10	0,0	1,20 *	0,00
	1	9	3,3	0,11	1,09
	2	8	17,3	0,10	1,10
	3	7	13,5	0,10	1,10
	4	7	18,9	0,11	1,09
11	0	11	0,0	1,10 *	0,00
	1	10	1,9	0,10	1,00
	2	9	-1,5	0,10	1,00
	3	9	2,4	0,10	1,00
	4	8	0,9	0,10	1,00
12	0	12	0,0	0,96 *	0,00
	1	11	11,3	0,10	0,86
	2	11	16,9	0,11	0,85
	3	10	14,5	0,10	0,86
	4	10	15,2	0,10	0,86

\* Resultado obtido pela reação direta do O<sub>3</sub> na solução de KI 2 %

Conforme pode ser verificado na Tabela 5.8, no tempo inicial (0 h), a remoção de DQO foi de 0,0 %, pois o resultado foi igual ao do efluente bruto. Verifica-se que em todos os valores de pH estudados, houve reação do O<sub>3</sub> (coluna “O<sub>3</sub> que reagiu”), obtido pela diferença entre o O<sub>3</sub> inicial (tempo 0 h), ou seja, da reação direta na solução de KI 2 %, e o O<sub>3</sub> remanescente, ou seja, que passou da armadilha contendo a amostra (efluente) e borbulhou na solução de KI 2 %. Isso pode ser confirmado até pelo valor de pH que foi reduzindo à medida que o tempo de contato com o O<sub>3</sub> foi aumentando.

Na Figura 5.7 é apresentada remoção de DQO em cada pH estudado.

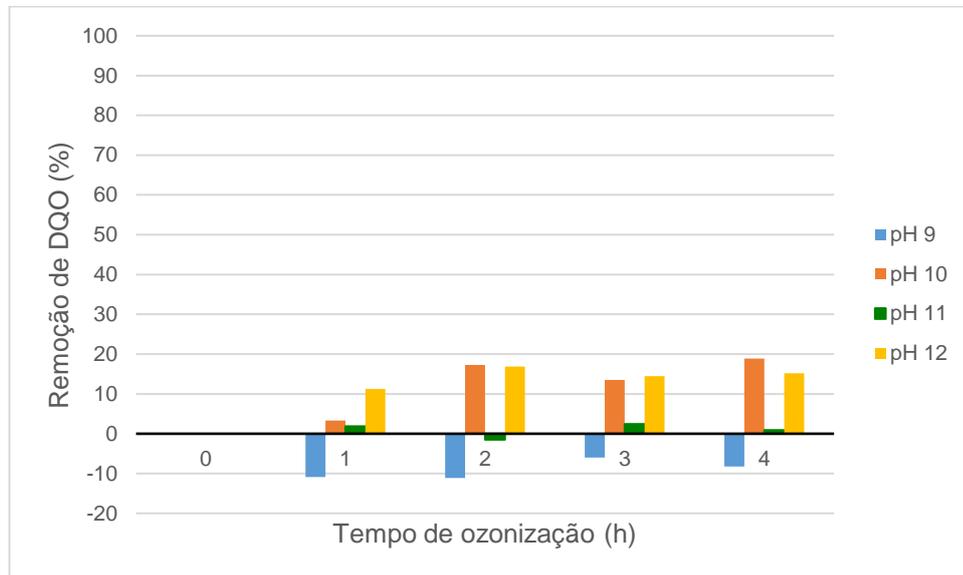


Figura 5.7 – Remoção de DQO por ozonização do efluente bruto obtido do processo de polpação de bitucas de cigarro

Conforme apresentado na Tabela 5.8 e na Figura 5.7, verifica-se que, mesmo havendo reação do  $O_3$ , a DQO apresentou remoção “negativa” em pH 9 e 11, ou seja, houve aumento na DQO. Esse aumento que pode ter sido ocasionado pela formação de compostos recalcitrantes, pela oxidação da lignina presente no efluente, gerando seus precursores e compostos fenólicos ou ainda pela formação de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), comum nesse tipo de reação, e que é reconhecido como interferente dessa análise e da análise de COT.<sup>92,106</sup> Em meio alcalino, o ozônio forma também radicais hidroxila que é mais efetivo em mineralizar compostos mais resistentes. No entanto, como apresentado na literatura, a mineralização pode ser incompleta, gerando intermediários de impacto ambiental maior que os compostos de origem, como verificado por Melo *et al.*<sup>90</sup>

Conforme apresentado nos resultados, esses são inferiores ao obtido por precipitação do efluente bruto em pH 3 (Tabela 5.5), o que inviabiliza esse processo oxidativo no efluente bruto.

Na sequência da ozonização do efluente bruto, foi feita no efluente clarificado, cuja mudança na aparência após esse processo, não foi perceptível à visualização sem auxílio de equipamentos de colorimetria, pois após 4 h de ozonização o efluente manteve a mesma coloração inicial, conforme apresentado na Figura 5.8.



Figura 5.8 – Efeito da ozonização na coloração do efluente clarificado (EC) obtido da precipitação do efluente bruto

Os resultados de remoção da DQO são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Resultados dos ensaios de ozonização no efluente clarificado obtido da precipitação do efluente bruto

pH inicial	Tempo de ozonização (h)	pH final	Remoção de DQO (%)	O <sub>3</sub> (mg/min)	O <sub>3</sub> que reagiu (mg/min)
3 *	-	3	20,1	-	-
9	0	9	20,3	1,20 **	0,00
	1	8	16,8	0,10	1,10
	2	8	8,2	0,10	1,10
	3	7	9,9	0,10	1,10
	4	7	12,1	0,10	1,10
3 *	-	3	19,9	-	-
10	0	10	19,8	0,91 **	0,00
	1	9	20,7	0,10	0,81
	2	8	16,5	0,10	0,81
	3	8	13,6	0,12	0,79
	4	8	14,3	0,10	0,81
3 *	-	3	19,8	-	-
11	0	11	19,9	1,13 **	0,00
	1	10	10,6	0,06	1,07
	2	10	12,7	0,09	1,04
	3	9	14,4	0,08	1,05
	4	9	15,1	0,05	1,08
3 *	-	3	19,3	-	-
12	0	12	19,5	1,08 **	0,00
	1	12	9,9	0,06	1,02
	2	11	9,8	0,08	1,00
	3	11	-4,1	0,08	1,00
	4	10	5,0	0,06	1,02

\* Efluente clarificado da precipitação em pH 3

\*\* Resultado obtido pela reação direta do O<sub>3</sub> na solução de KI 2 %

Conforme apresentado na Tabela 5.9, o efluente clarificado, em todos os ensaios, manteve o percentual de remoção de DQO próximo de 20 % (coluna 4, linhas 1, 7, 13

e 19), confirmando o que foi observado nos resultados da precipitação apresentados na Tabela 5.5.

A ozonização no tempo inicial (0 h) teve remoção de DQO próxima da remoção no sobrenadante da precipitação, o que indica que o antiespumante utilizado, necessário para a viabilização do ensaio, não alterou a DQO das amostras. Da mesma forma que ocorreu com o efluente bruto, houve reação do  $O_3$  com o efluente clarificado, confirmado pelos dados de  $O_3$  (coluna 6) e redução do pH (coluna 3). Na Figura 5.9 são apresentados os dados da remoção de DQO em cada pH estudado durante as 4 h de ensaio.

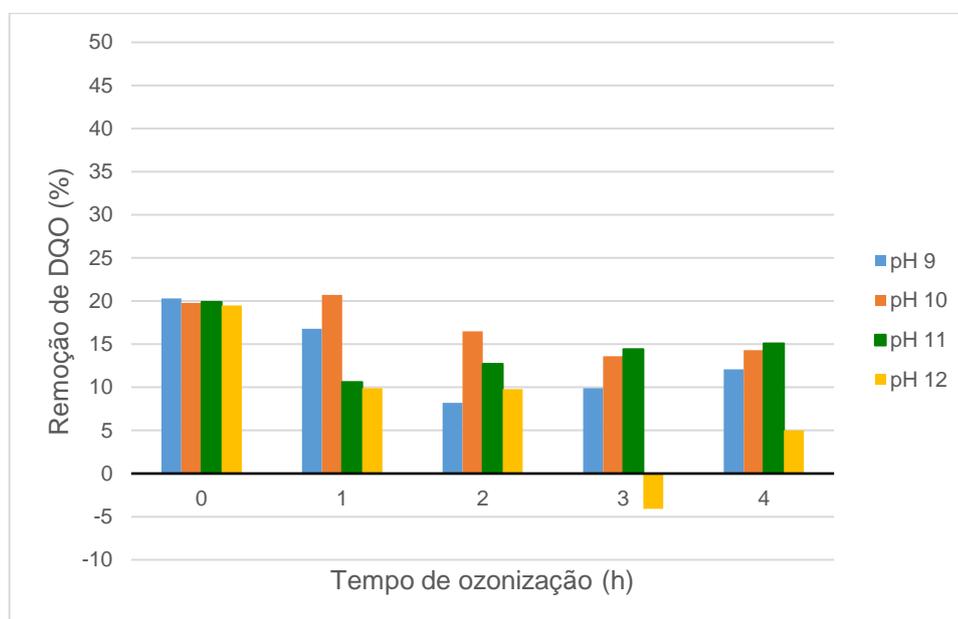


Figura 5.9 – Remoção de DQO por ozonização do efluente clarificado obtido da precipitação do efluente bruto

Conforme verificado na Figura 5.9, da mesma forma que ocorreu com a ozonização no efluente bruto, a DQO aumentou, ou seja, teve remoção reduzida. Assim, podem ter sido formados compostos recalcitrantes e/ou o ensaio de ozonização no efluente clarificado foi influenciado pela formação de  $H_2O_2$ , pois, com exceção do tempo de 1 h em pH 10, a remoção da DQO foi inferior à da DQO inicial (tempo 0 h). Esse resultado, reflete o que alguns autores têm apresentado na literatura de que a ozonização ou outros processos oxidativos avançados podem promover a

mineralização incompleta, formando compostos mais poluentes que os compostos iniciais.<sup>90</sup>

Em pH 11, observa-se uma tendência a aumentar a remoção da DQO com o tempo, o que pode ser indicativo de que nesse pH possa ocorrer a melhor reação de ozonização no efluente clarificado.

Após os ensaios de ozonização no efluente clarificado, foi feita no sobrenadante da coagulação com quitosana. A coagulação foi feita com o melhor resultado obtido do estudo desse processo de tratamento que foi com a quitosana na concentração de 0,80 g/L e em pH 9. Nesse estudo, foi verificado que a aparência do sobrenadante apresentou uma tendência de clareamento, ou seja, a amostra após 4 h de ozonização aparentou mais clara que a inicial, conforme apresentado na Figura 5.10.



Figura 5.10 – Efeito da ozonização na coloração do sobrenadante da coagulação do efluente clarificado com quitosana (SQ) na concentração de 0,80 g/L em pH 9

Essa observação pode ser avaliada como um ganho para esse tratamento nas condições ensaiadas, e para verificar se a coloração indicou redução da matéria orgânica, são apresentados na Tabela 5.10 os resultados desse estudo.

Tabela 5.10 – Resultados dos ensaios de ozonização no sobrenadante da coagulação com quitosana na concentração de 0,80 g/L e em pH 9

pH inicial	Tempo de ozonização(h)	pH final	Remoção de DQO (%)	O <sub>3</sub> (mg/min)	O <sub>3</sub> que reagiu(mg/min)
9 *	-	6	61,1	-	-
9	0	9	61,1	1,15 **	0,00
	1	7	41,5	0,07	1,08
	2	7	38,7	0,09	1,06
	3	7	38,6	0,09	1,06
	4	6	44,8	0,09	1,06
9 *	-	6	62,5	-	-
10	0	10	62,5	1,08 **	0,00
	1	9	39,1	0,08	1,00
	2	8	42,9	0,09	0,99
	3	8	38,5	0,09	0,99
	4	8	43,5	0,09	0,99
9 *	-	6	62,3	-	-
11	0	11	62,3	0,96 **	0,00
	1	10	48,4	0,09	0,87
	2	9	36,6	0,08	0,88
	3	9	36,6	0,09	0,87
	4	9	40,9	0,09	0,87
9 *	-	6	59,2	-	-
12	0	12	59,2	1,01 **	0,00
	1	12	45,8	0,07	0,94
	2	11	44,5	0,06	0,95
	3	11	38,2	0,08	0,93
	4	10	37,9	0,06	0,95

\* Sobrenadante da coagulação com quitosana

\*\* Resultado obtido pela reação direta do O<sub>3</sub> na solução de KI 2 %

Conforme pode ser verificado na Tabela 5.10, os resultados apresentados mostram que a coagulação por quitosana teve um percentual de remoção de DQO de 60 % (coluna 3, linhas 1, 7, 13 e 19), valor bem próximo aos obtidos nos ensaios de coagulação e apresentados na Tabela 5.7.

Pode-se observar, ainda, que houve reação do  $O_3$  nas amostras, confirmadas pelas medidas de ozônio por KI (coluna 6) e pelas medidas de pH (coluna 3), mostrando que as amostras estavam sendo oxidadas pelo  $O_3$ .

No tempo inicial de ozonização (0 h), a remoção de DQO foi a mesma da remoção do sobrenadante da coagulação, indicando que o antiespumante utilizado não alterou a DQO das amostras. Para uma melhor visualização do comportamento da DQO com o tempo de ozonização, são apresentados na Figura 5.11 os resultados de remoção da DQO em cada etapa e pH estudado.

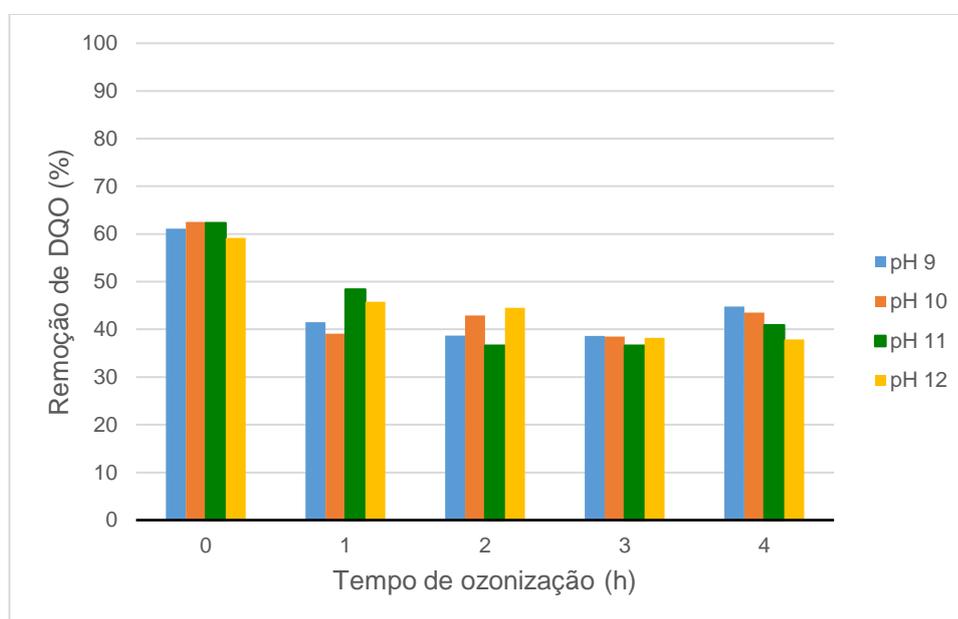


Figura 5.11 – Remoção de DQO por ozonização do sobrenadante da coagulação do efluente clarificado por quitosana na concentração de 0,80 g/L e em pH 9

Pode-se observar na Figura 5.11 que em pH 9 a remoção de DQO reduziu até a 3ª hora voltando a subir na 4ª hora de ozonização, tendência essa observada nos demais valores de pH estudados. Verifica-se ainda, em cada pH, que na 4ª hora as amostras apresentaram um percentual de remoção de DQO da ordem de 40 %, o que sugere que em qualquer pH estudado, no tempo de 4 h de ozonização há possibilidade das amostras apresentarem o mesmo estado de oxidação.

Como nos ensaios de ozonização dos efluentes bruto e clarificado não houve mudança na aparência das amostras, além dos percentuais de remoção da DQO

terem sido menores, visto que as amostras antes da ozonização já apresentavam maior teor de matéria orgânica, observa-se que nas condições ensaiadas, os resultados de ozonização foram mais promissores no sobrenadante da coagulação. Assim, para avaliar se poderia haver um aumento maior na remoção de DQO após 4 h, foi feito um ensaio por 24 h de ozonização, com coletas de amostras nos tempos de 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 22 e 24 h. Como não houve diferença significativa na 4ª hora para os valores de pH estudados, optou-se por utilizar o pH 12 por ser o mais alcalino estudado, uma vez que em pH alcalino promove a formação de radicais OH que têm potencial de oxidação maior.

Após o período de 24 h de ozonização, foi observado que a coloração das amostras ozonizadas repetiu o ocorrido no experimento por 4 h, sendo apresentada na Figura 5.12.

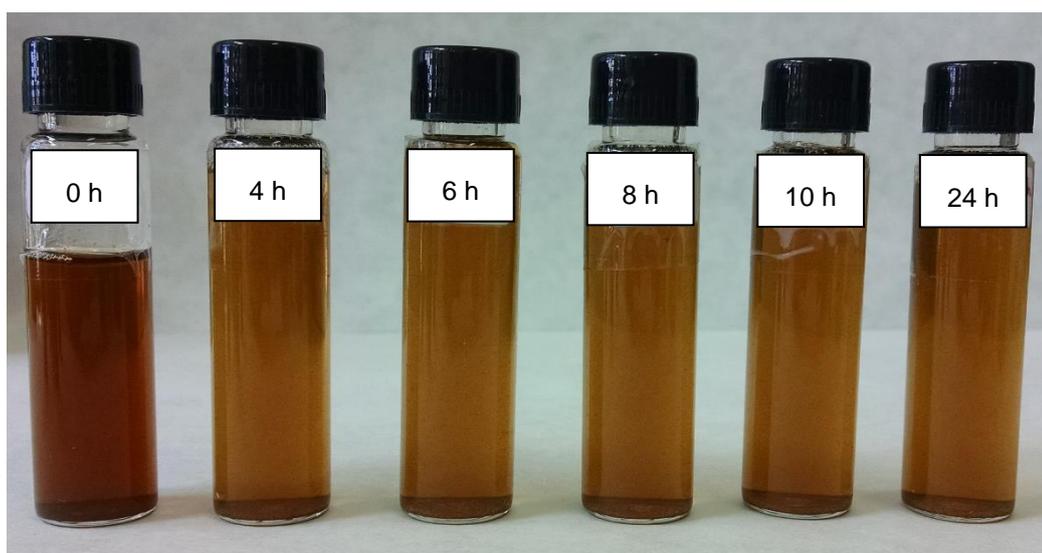


Figura 5.12 – Efeito da ozonização por 24 h na coloração do sobrenadante da coagulação do efluente clarificado com quitosana de 0,80 g/L em pH 9

Nesse estudo, além de avaliar a DQO, também foi avaliado o COT das amostras para verificar se a interferência naquela ocorria também nessa medida de matéria orgânica. Dessa forma, os resultados de remoção de DQO e COT são apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 – Resultados dos ensaios de ozonização por 24 h no sobrenadante da coagulação com quitosana na concentração de 0,80 g/L e em pH 9

<b>pH inicial</b>	<b>Tempo de ozonização (h)</b>	<b>pH final</b>	<b>Remoção de DQO (%)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>	<b>Ozônio (mg/min)</b>	<b>O<sub>3</sub> que reagiu (mg/min)</b>
9 *	-	6	60,4	28,1	-	-
12	0	12	60,4	28,1	0,84 **	0,00
	2	11	47,0	17,0	0,05	0,79
	4	10	44,9	16,3	0,05	0,79
	5	10	25,4	16,5	0,08	0,76
	6	10	55,3	14,8	0,10	0,74
	7	9	42,7	17,0	0,10	0,74
	8	9	43,0	17,1	0,12	0,72
	9	6	46,8	16,1	0,13	0,71
	10	6	44,3	16,3	0,14	0,70
	22	6	39,3	12,4	0,20	0,64
	24	6	39,9	9,9	0,17	0,67

\* Sobrenadante da coagulação com quitosana

\*\* Resultado obtido pela reação direta do O<sub>3</sub> na solução de KI 2 %

Conforme apresentado na Tabela 5.11, houve reação de ozonização, indicada pela última coluna da tabela e o pH foi, com o tempo, reduzindo de valor, o que é indicativo de que estava havendo reação de oxidação. A remoção de DQO do sobrenadante da coagulação manteve o valor em torno de 60 % (coluna 4, linha 1) já verificado nos ensaios anteriores. Os valores de remoção de DQO e COT ao longo das 24 h de ozonização oscilaram bastante, de forma que para melhor visualizá-los são apresentados na Figura 5.13.

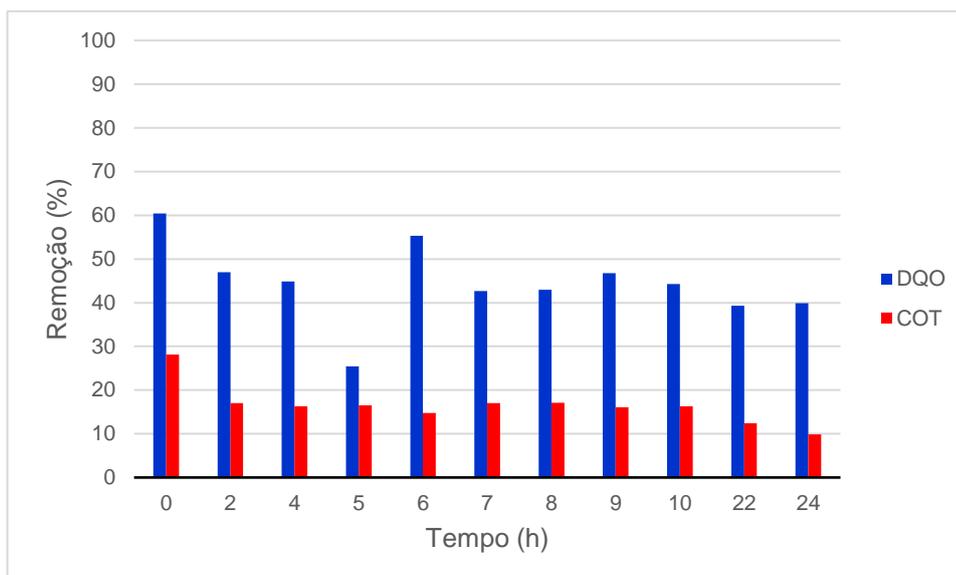


Figura 5.13 – Remoção de DQO e COT por 24 h de ozonização do sobrenadante da coagulação por quitosana na concentração de 0,80 g/L e em pH 9

Conforme pode ser verificado na Figura 5.13, a DQO teve valores de remoção que oscilaram entre 25 e 60 %, apresentando melhor resultado em 6 h de ozonização. Na remoção de COT, que oscilou de 9,9 a 28 %, os melhores resultados ocorreram na 7ª e na 8ª hora de ozonização. Verifica-se ainda que as remoções de DQO e COT reduzem a partir da 10ª hora, o que indica que após esse tempo pode não mais ocorrer oxidação da matéria orgânica contida na amostra. Isso pode ter ocorrido pela formação de compostos recalcitrantes ou que não podem mais sofrer oxidação, o que pode ser verificado pelos valores de O<sub>3</sub> que reagiu (última coluna da Tabela 5.11), os quais reduziram na 6ª hora de ozonização e se mantiveram praticamente constantes até o fim do processo. Além disso, o pH manteve-se inalterado a partir da 9ª hora em pH 6. Resultados de remoção de COT entre 10 % e 30% foram obtidos por Melo *et al.*,<sup>90</sup> ao estudarem a degradação de fármacos residuais por ozonização, além de obter compostos intermediários recalcitrantes, o que lhes permitiu concluir que esse POA não foi eficiente para oxidar os compostos estudados.

Dessa forma, nas condições estudadas para o efluente bruto, o efluente clarificado e o sobrenadante da coagulação por quitosana, a ozonização não mostrou ser um processo eficiente de tratamento, o que sugere que as amostras precisam não somente ser tratadas de forma a reduzir a matéria orgânica, como também ter uma

identificação mínima dos possíveis compostos formados durante o processo de polpação das bitucas de cigarro para que possam ser adequadamente tratados por processos oxidativos.

## 5.5. – COAGULAÇÃO SEQUENCIAL E ADSORÇÃO

Uma das possibilidades de reduzir ainda mais a matéria orgânica foi por processo de coagulação sequencial, após o qual foi feita adsorção do sobrenadante em carvão ativado.

Quanto à aparência dos sobrenadantes das duas sequências estudadas,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  - quitosana ou “AQ” e quitosana -  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ou “QA”, pode-se verificar sua coloração pelas imagens apresentadas nas Figuras 5.14 e 5.15.



Figura 5.14 – Efeito da sequência de coagulação AQ seguida por adsorção em carvão ativado na coloração do efluente clarificado



Figura 5.15 – Efeito da sequência de coagulação QA seguida por adsorção em carvão ativado na coloração do efluente clarificado

Conforme pode ser verificado nas Figuras 5.14 e 5.15, a sequência de coagulação alterou pouco a coloração das amostras e a adsorção apresentou alteração mais intensa, o que reflete a eficiência do carvão ativado na remoção de cor.

Para verificar se essa alteração na aparência das amostras refletiu em alteração no teor de matéria orgânica, são apresentados na Tabela 5.12 os resultados de remoção de DQO nas condições estudadas. Além disso, são apresentados na Tabela 5.12 os resultados da coagulação somente com quitosana seguida por adsorção com carvão ativado.

Conforme pode ser observado na Tabela 5.12, não houve diferença significativa em cada etapa de coagulação na remoção de DQO, mas sim na adsorção com carvão ativado, o que apresentou como uma opção bastante promissora para o tratamento após a coagulação. Verifica-se ainda que a sequência QA apresentou maior remoção de DQO em todas etapas da coagulação sequencial e na adsorção, confirmando o melhor desempenho da quitosana na redução da matéria orgânica do efluente em estudo. Além disso, em 2QA parece não ter ocorrido nenhum mecanismo de coagulação, pois a remoção de DQO foi similar a 1QA.

Ao avaliar a adsorção após a coagulação em única etapa com quitosana, obteve-se uma remoção de 69,5 % de DQO, o que é indicativo de que nesse processo de tratamento é possível obter uma remoção de matéria orgânica similar à coagulação sequencial QA.

Tabela 5.12 – Resultados de remoção de DQO nos ensaios de coagulação sequencial e em etapa única, seguidos por adsorção em carvão ativado

<b>Tratamento</b>	<b>Amostra</b>	<b>Remoção de DQO (%)</b>
Coagulação sequencial e adsorção	Sobrenadante de 1AQ	49,0
	Sobrenadante de 2AQ	48,8
	Filtrado da adsorção	58,2
	Sobrenadante de 1QA	65,1
	Sobrenadante de 2QA	65,2
	Filtrado da adsorção	72,3
Coagulação e adsorção	Sobrenadante da coagulação	65,1
	Filtrado da adsorção	69,5

## 5.6 – AVALIAÇÃO FINAL DOS TRATAMENTOS PROPOSTOS EM DQO, DBO E COT

Ao realizar os tratamentos propostos com o objetivo de reduzir a matéria orgânica expressa em DQO, foram selecionados os melhores resultados de cada etapa para quantificar, além da DQO, a matéria orgânica biodegradável por DBO e o teor de carbono orgânico das amostras ao longo dos tratamentos por análise de COT. Assim, essas medidas foram feitas no efluente bruto, efluente clarificado, sobrenadante da coagulação com quitosana, sobrenadante final da coagulação sequencial quitosana -  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  (2QA) e filtrados após adsorção com carvão ativado, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.13. E na Tabela 5.14 são apresentados os resultados de remoção de cada parâmetro nos tratamentos estudados.

Tabela 5.13 – Resultados das análises de DQO, COT e DBO do efluente bruto e dos melhores processos de tratamentos estudados

<b>Amostra</b>	<b>DQO (mg/L)</b>	<b>COT (mg/L)</b>	<b>DBO (mg/L)</b>	<b>Razão DBO/DQO</b>
Efluente bruto	45.610 ± 68	16.430 ± 30	13.500 ± 36	0,30
Efluente clarificado	36.100 ± 26	12.970 ± 60	17.600 ± 47	0,52
Sobrenadante da coagulação por quitosana 0,80 g/L em pH 9	17.460 ± 35	11.020 ± 34	15.400 ± 40	0,88
Sobrenadante de 2QA*	16.153 ± 6	7.750 ± 21	15.000 ± 25	0,88
Filtrado da adsorção após coagulação por quitosana	15.870 ± 40	7.701 ± 61	5.500 ± 20	0,35
Filtrado da adsorção após 2QA	14.550 ± 47	5.870 ± 49	2.000 ± 38	0,14

\* 2QA: segunda coagulação da sequência quitosana -  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

Tabela 5.14 – Resultados da remoção de DQO, COT e DBO do efluente bruto e dos melhores processos de tratamentos estudados

<b>Amostra</b>	<b>Remoção de DQO (%)</b>	<b>Remoção de COT (%)</b>	<b>Remoção de DBO (%)</b>
Efluente bruto	0,0	0,0	0,0
Efluente clarificado	20,9	21,1	-30,4
Sobrenadante da coagulação por quitosana 0,80 g/L em pH 9	61,7	32,9	-14,1
Sobrenadante de 2QA*	64,6	52,8	-11,1
Filtrado da adsorção após coagulação por quitosana	65,2	53,1	59,3
Filtrado da adsorção após 2QA	68,1	64,3	85,2

\* 2QA: segunda coagulação da sequência quitosana -  $Al_2(SO_4)_3$

Conforme pode ser observado na Tabela 5.13, a DQO foi reduzindo à medida que os processos de tratamento foram sendo mais avançados, o que indica um bom encaminhamento dado ao efluente de tão elevado teor de matéria orgânica não-biodegradável e biodegradável apresentada na DQO. Na Tabela 5.14, verifica-se que a remoção de DQO no efluente clarificado, após a precipitação, novamente reproduziu o valor em torno de 20 % obtido desde o primeiro ensaio. Da mesma forma, foram reproduzidos os valores de remoção da DQO após coagulação com quitosana (em torno de 60 %), após 2QA (em torno de 65 %) e após os processos de adsorção com carvão ativado nessas amostras.

O teor de carbono orgânico das amostras estudadas após cada tratamento, igualmente ao ocorrido na DQO, e conforme apresentado na Tabela 5.13, somente reduziu ao longo dos processos estudados, evidenciando que grande parte da matéria orgânica das amostras é oriunda de carbono orgânico. Também pode ser verificado na Tabela 5.14 que o COT não foi totalmente reduzido, o que indica que os processos de tratamento até então estudados não foram suficientes para a remoção do carbono orgânico. Assim, estudar a composição do efluente pode ajudar a definir um tratamento mais eficiente na remoção da matéria orgânica avaliada pelo COT.

Avaliando a fração biodegradável da matéria orgânica, apresentada pela DBO, verifica-se na Tabela 5.13 que o efluente teve um aumento na biodegradabilidade durante os processos físico-químicos de tratamentos, especialmente após a precipitação em pH 3 (remoção negativa na Tabela 5.14), e redução após a adsorção em carvão ativado. Ao final da adsorção após a coagulação com quitosana ocorreu uma redução da DBO em torno de 60 %, sendo este apresentado como uma das condições para lançamento de efluentes em corpos d'água definidas pela Resolução CONAMA 430/2011.<sup>27</sup> No entanto, essa condição deve estar correlacionada com a redução da DQO, principalmente em efluentes com elevado teor de matéria orgânica, como o caso em estudo.

Na Tabela 5.13 ainda pode ser verificada a razão DBO/DQO, a qual apresentou uma evolução esperada para o tratamento de efluentes, conforme apresentado por Tchobanoglous *et al.*<sup>31</sup> (Tabela 4.2):

- I. Efluente não tratado com DBO/DQO entre 0,3 e 0,8,<sup>31</sup> tendo o efluente bruto apresentado razão de 0,3.
- II. Após tratamento primário com DBO/DQO entre 0,4 e 0,6, tendo o efluente clarificado apresentado razão de 0,52, o que se enquadra na característica apresentada por Tchobanoglous *et al.*<sup>31</sup>
- III. Efluente final com DBO/DQO entre 0,1 e 0,3,<sup>31</sup> sendo obtido 0,88 após as coagulações, 0,35 no filtrado da adsorção após a coagulação com quitosana e 0,14 no filtrado da adsorção após a 2QA. Assim, após os processos de adsorção, a razão DBO/DQO se enquadra na característica de efluente final apresentada por Tchobanoglous *et al.*<sup>31</sup>

Dessa forma, evidencia-se a necessidade de identificar quais os compostos que permanecem no efluente bruto, no efluente clarificado e após os processos de coagulação e adsorção para verificar quais tratamentos ainda podem ser realizados para a remoção da matéria orgânica, pois, mesmo após os tratamentos o efluente permanece com elevado teor de matéria orgânica com DQO, DBO e COT na ordem de  $10^3$ - $10^4$  mg/L.

## 5.7 – COMPOSTOS DO CIGARRO

Os efluentes obtidos nas etapas de tratamento propostas foram analisados quanto ao teor dos compostos do cigarro. Como as carbonilas não foram identificadas no efluente bruto, conforme apresentado na Figura 5.1, e os metais e ametais apresentaram teores muito baixos ainda no efluente bruto, conforme apresentado na Tabela 5.4, esses compostos e elementos não foram analisados nos efluentes pós-tratamentos.

Assim, na Tabela 5.15 são apresentados os resultados dos compostos 4-(N-nitrosometilamino)-1-(3-piridil)-1-butanona (NNK), 3-(1-nitrosopirrolidina-2-il)piridina (NNN) e nicotina no efluente bruto, efluente clarificado, sobrenadante da coagulação com quitosana e após a ozonização em pH 12, comparando com o teor desses compostos na fumaça principal do cigarro. <sup>4</sup>

Como pode ser verificado na Tabela 5.15, o teor dos três compostos nitrogenados investigados reduziu significativamente após os tratamentos. A nicotina não foi detectada após o processo de coagulação, e as nitrosaminas NNK e NNN, somente após o processo de ozonização. Vale ressaltar que o NNK foi o único composto que ainda foi detectado após a ozonização, mas em teor muito menor e até abaixo do quantificado na fumaça principal do cigarro, <sup>4</sup> sendo que a partir da 22ª hora de ozonização já não foi detectado. Esses resultados indicam que os tratamentos foram efetivos na remoção dos compostos nitrogenados, o que pode ser confirmado pela redução da matéria orgânica expressa como DQO após cada tratamento apresentado nos itens anteriores, mas não descartam a possibilidade de terem sido formados compostos após a oxidação deles, evidenciado pela DQO e pelo COT.

Tabela 5.15 – Resultados da quantidade de NNK, NNN e nicotina no efluente bruto e nos efluentes das etapas de tratamento, comparando com os dados da literatura para fumaça do cigarro

	<b>NNK</b>	<b>NNN</b>	<b>Nicotina</b>
<b>Fumaça do cigarro (ng/cig*)</b> <sup>4</sup>	115,6	133,1	750.000
<b>Efluente bruto (ng/mL)</b>	3.057,3	1.635,2	35.400.000
<b>Efluente clarificado (ng/mL)</b>	2.014,1	486,5	200.000
<b>Sobrenadante de 1QA ** (ng/mL)</b>	11,2	484,3	ND ***
<b>Sobrenadante de 2QA (ng/mL)</b>	3,8	368,4	ND
<b>Sobrenadante da adsorção de 2QA (ng/mL)</b>	2,8	40,0	ND
<b>Ozonização 1 h (ng/mL)</b>	11,0	483,3	ND
<b>Ozonização 2 h (ng/mL)</b>	7,4	ND	ND
<b>Ozonização 3 h (ng/mL)</b>	5,2	ND	ND
<b>Ozonização 4 h (ng/mL)</b>	0,8	ND	ND
<b>Ozonização 6 h</b>	0,8	ND	ND
<b>Ozonização 10 h</b>	0,6	ND	ND
<b>Ozonização 22 h</b>	ND	ND	ND
<b>Ozonização 24 h</b>	ND	ND	ND

\* cig: cigarro  
detectado

\*\* QA: coagulação sequencial quitosana – Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> \*\*\* ND: não

## 5.8 – DESTINAÇÃO PÓS-TRATAMENTO

Levando-se em conta que a redução da DQO do efluente da polpação das bitucas de cigarro não ocorreu de forma eficiente com os processos até então estudados, tentou-se desenvolver um processo ambientalmente adequado e viável para emprego na indústria de reciclagem de bitucas de cigarro. Dessa forma, foi proposta a possibilidade de reúso do efluente clarificado em novo processo de polpação das bitucas de cigarro. Para isso, foi feito o procedimento de polpação das bitucas, seguido da precipitação em pH 3, período de decantação, coleta do efluente clarificado para correção do pH para 7 (pH da água potável) e complementação com água potável para utilização em novo processo de polpação. Foi adicionado o NaOH e as bitucas nas mesmas proporções iniciais e promoveu-se novo processo de polpação das bitucas de cigarro. Assim, considerando desde o primeiro processo de polpação, no qual se utilizou somente água, foi possível repeti-lo por mais seis vezes, obtendo-se nesse último reúso o efluente bruto 7 e o efluente clarificado 7, cujo fluxograma é apresentado na Figura 5.16. Em cada novo processo de polpação, foi medido o pH e foi avaliada a remoção de DQO em relação ao efluente bruto de origem e o percentual volumétrico do precipitado, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.16. Além disso, foi observada a influência do reúso na aparência dos efluentes brutos e clarificados, cujas imagens são apresentadas na Figura 5.17.

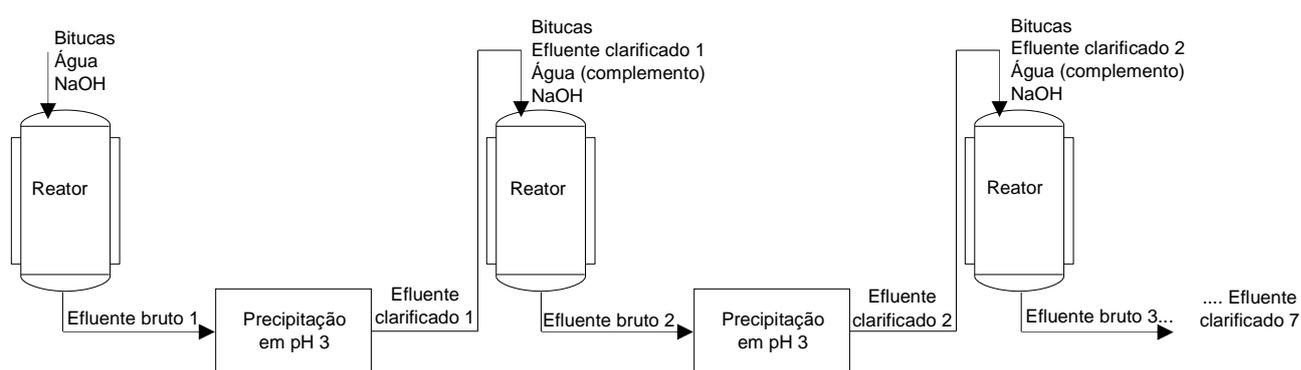


Figura 5.16 – Fluxograma de reúso do efluente clarificado no processo de polpação das bitucas de cigarro

Tabela 5.16 – Resultados das características do efluente bruto e análises de DQO do processo de reúso do efluente clarificado no processo de polpação das bitucas de cigarro

<b>Amostra</b>	<b>pH</b>	<b>DQO (mg/L)</b>	<b>Remoção de DQO * (%)</b>	<b>Volume do precipitado (%)</b>
Efluente bruto 1	9,1	31.943,3	0,0	-
Efluente clarificado 1	3,0	25.730,0	19,5	13,8
Efluente bruto 2	8,9	39.940,0	0,0	-
Efluente clarificado 2	3,0	37.680,0	5,7	5,7
Efluente bruto 3	9,0	43.486,7	0,0	-
Efluente clarificado 3	3,0	43.300,0	0,4	5,7
Efluente bruto 4	8,5	52.233,3	0,0	-
Efluente clarificado 4	3,0	52.033,3	0,4	5,9
Efluente bruto 5	8,8	60.220,0	0,0	-
Efluente clarificado 5	3,0	60.046,7	0,3	5,4
Efluente bruto 6	9,2	60.713,3	0,0	-
Efluente clarificado 6	3,0	60.473,3	0,4	5,7
Efluente bruto 7	8,7	60.653,3	0,0	-
Efluente clarificado 7	3,0	60.476,7	0,3	5,8

\* Remoção de DQO em relação ao efluente bruto de origem

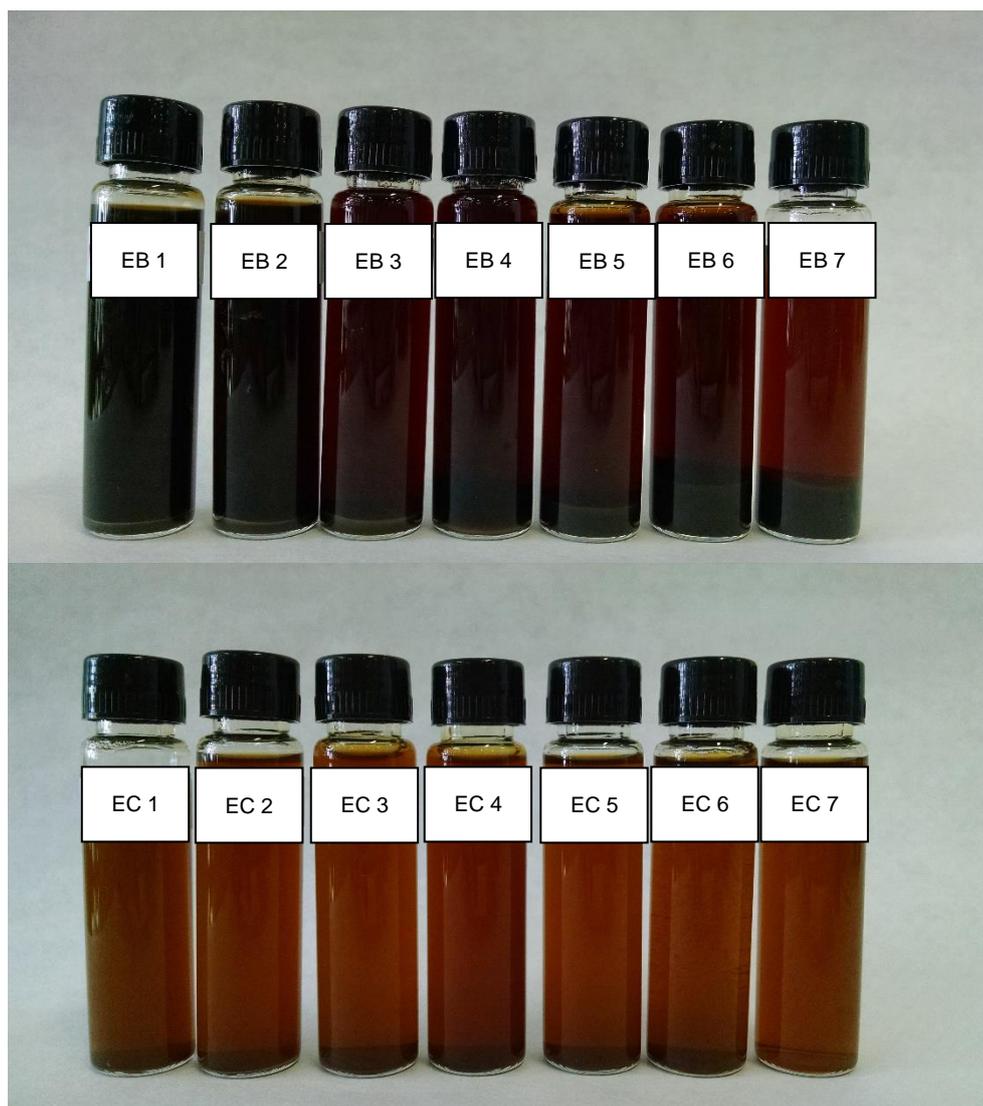


Figura 5.17 – Efeito do reúso do efluente clarificado no processo de polpação das bitucas de cigarro na coloração do efluente bruto (EB) e do efluente clarificado (EC)

Conforme apresentado na Tabela 5.16, não houve alteração no pH do efluente bruto, visto que o efluente clarificado teve pH corrigido para o mesmo da água de complementação ao processo de polpação das bitucas. O efluente clarificado 1 apresentou remoção de DQO, igualmente aos ensaios anteriores de precipitação do efluente bruto, em torno de 20 %. No entanto, não foi reproduzido nos efluentes clarificados subsequentes, o que evidencia uma diminuição na eficiência do processo de precipitação dos efluentes brutos após o primeiro reúso. Isso pode ocorrer pelo fato de que uma parte da água utilizada no processo de polpação já apresenta um teor elevado de matéria orgânica que foi aumentando até atingir a condição de uma saturação, após a qual não houve mais diferença na DQO do efluente bruto e do

efluente clarificado nas quantidades de reúso ensaiadas. Isso pode ser confirmado, pelos valores de remoção de DQO que, após o segundo reúso, apresentou valor médio de 0,3 %  $\pm$  0,07 %. Da mesma forma, o volume de precipitado foi reduzido a partir do terceiro reúso para um valor médio de 5,7 %  $\pm$  0,19 % em relação ao volume inicial de decantação. Verifica-se, então, que o processo de reúso do efluente clarificado pode ser utilizado como uma destinação adequada ao efluente bruto obtido no processo de polpação das bitucas de cigarro.

Vale salientar que o processo de polpação de bitucas de cigarro e reúso do efluente após o processo de precipitação foi licenciado à empresa Poiato Recicla Ltda., localizada na cidade de Votorantim/SP, em 23 de julho de 2014, cujas instalações foram concluídas em 10 de março de 2016 quando também foram iniciadas as atividades industriais.

## 6 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Conforme o desenvolvimento dessa pesquisa de doutorado, podem ser elencadas as seguintes conclusões e perspectivas.

Conclusões:

1. Foi obtido o efluente, tendo as condições de preparo e armazenamento seguidos em conformidade com o previsto na literatura.
2. A composição mínima do efluente foi quantificada, observando-se um elevado teor de matéria orgânica, o que sugere cautela quanto à sua destinação ambiental, e, portanto, devem-se realizar tratamentos para redução da DBO, DQO e COT.
3. Os compostos do cigarro foram investigados, observando-se:
  - a. Ausência de carbonilas, o que leva a concluir que a origem da elevada matéria orgânica do efluente não é oriunda desses compostos investigados;
  - b. Presença de nicotina e nitrosaminas NNK e NNN, que podem contribuir para o elevado teor de matéria orgânica;
  - c. Ausência de Cd, Pb, Ni e Se nas condições de ensaio realizadas;
  - d. Presença de As e Cr, mas em teores abaixo dos valores máximos permitidos pela legislação brasileira.
4. A partir dos ensaios de tratabilidade do efluente, verificou-se:
  - a. O processo de precipitação foi eficiente para tornar o efluente mais fácil de ser tratado por processos de coagulação.
  - b. A lignina presente no efluente bruto e precipitada em pH 3, tem pouco impacto na matéria orgânica do efluente.
  - c. Com o efluente clarificado, foi possível promover o processo de coagulação, sendo a quitosana utilizada na concentração de 0,80 g/L e em pH 9 o coagulante de melhor desempenho na remoção de DQO.
  - d. O processo de ozonização não apresentou boa eficiência na remoção de DQO em todas as condições avaliadas, apresentando até valores de remoção inferiores aos obtidos no processo de coagulação.

- e. A coagulação sequencial pode ser indicada como uma opção de tratamento físico-químico, sendo a sequência quitosana -  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a que mostrou melhor desempenho na remoção de DQO. No entanto, realizando a coagulação em única etapa com a quitosana resulta com a mesma eficiência da coagulação sequencial. Assim, para a eficiência de remoção da DQO e nas condições ensaiadas, a coagulação sequencial é desnecessária.
  - f. Os teores de DQO, COT e DBO, mesmo após os tratamentos, permaneceram elevados.
  - g. A razão DBO/DQO apresentou uma tendência de aumentar a biodegradabilidade do efluente após o processo de precipitação, o que é indicativo de reúso do efluente no processo de polpação das bitucas de cigarro.
5. A nicotina e as nitrosaminas específicas do tabaco investigadas por LCMS foram removidas pelo processo de coagulação e de ozonização, respectivamente.
  6. Como destinação do efluente pós-tratamento, é possível empregar o reúso do efluente clarificado no processo de polpação de bitucas de cigarro da indústria de reciclagem.

#### Perspectivas do trabalho:

1. Após o processo de coagulação, avaliar o tratamento do efluente por processos biológicos, como lodos ativados, utilizando inóculo já adaptado ou adaptá-lo à elevada carga orgânica, para verificar se há maior redução da matéria orgânica.
2. Identificar outros compostos que possam estar presentes no efluente, especialmente os que apresentam ponto de ebulição acima de 100 °C, visto que essa é a temperatura de cozimento das bitucas no processo de polpação. Com essa identificação, pode ser proposto realizar o tratamento por outros processos oxidativos avançados, avaliando a remoção dos compostos identificados e também a DQO e o COT.
3. Verificar a viabilidade de utilização do precipitado da lignina para a produção de carvão ativado ou de fibras de carbono.

4. Avaliar a gestão do lodo da coagulação, visto que tem quantidade reduzida quando comparada à quantidade inicial de bitucas de cigarro.
5. Realizar processos de tratamento com membranas.
6. Realizar outros ensaios de coagulação com quitosana de maior peso molecular.
7. Avaliar o potencial zeta do efluente antes do processo de precipitação.
8. Realizar ensaios de tratamento com  $Al_2(SO_4)_3$  em variação maior de pH e em outras concentrações.
9. Após o melhor tratamento, reduzindo a matéria orgânica, avaliar o efluente em ensaios de germinação de sementes, em conformidade com o proposto pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Se obtiver bons resultados, realizar ensaios de irrigação de culturas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAT Analysis of smoke and analytical sciences [http://www.bat-science.com/groupms/sites/BAT\\_7AWFH3.nsf/vwPagesWebLive/DO7AXGCL?opendocument&SKN=1](http://www.bat-science.com/groupms/sites/BAT_7AWFH3.nsf/vwPagesWebLive/DO7AXGCL?opendocument&SKN=1).
2. Souza Cruz, British American Tobacco [http://www.souzacruz.com.br/group/sites/SOU\\_7UVF24.nsf/vwPagesWebLive/DO7V9KSX?opendocument&SKN=1](http://www.souzacruz.com.br/group/sites/SOU_7UVF24.nsf/vwPagesWebLive/DO7V9KSX?opendocument&SKN=1).
3. British American Tobacco [http://pt.wikipedia.org/wiki/British\\_american\\_tobacco](http://pt.wikipedia.org/wiki/British_american_tobacco).
4. Hoffmann, D.; Hecht, S. S.; Cooper, D. S.; Grover, P. In *Chemical carcinogenesis and mutagenesis apud British American Tobacco, Research & Development, Smoke Chemistry Analysis*.; Springer-Verlag: London, 1990.
5. Rodgman, A.; Perfetti, T. A. *The chemical components of tobacco and tobacco smoke*; CRC Press: London, 2009.
6. Novotny, T. E.; Lum, K.; Smith, E.; Wang, V.; Barnes, R. ; *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2009**, 6, 1.
7. Barnes, R. L. ; *Tob. Control* **2011**, 20 Suppl 1, i45.
8. Moerman, J. W.; Potts, G. E. ; *Tob. Control* **2011**, 20 Suppl 1, i30.
9. Slaughter, E.; Gersberg, R. M.; Watanabe, K.; Rudolph, J.; Stransky, C.; Novotny, T. E. ; *Tob. Control* **2011**, 20 Suppl 1, i25.
10. Poll, H. *Anuário brasileiro do tabaco 2013*; Gazeta Santa Cruz: Santa Cruz do Sul, 2013.
11. Brasil *Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos, Lei N. 12.305, de 2 de agosto de 2010*; Subchefia para Assuntos Jurídicos, 2010.
12. Curtis, C.; Novotny, T. E.; Lee, K.; Freiberg, M.; Mclaughlin, I. ; *Tob. Control* **2016**, 1.
13. Costa, T. H. G. R. da; Suarez, P. A. Z.; Duarte, M. A. B. Reaproveitamento de fibras de acetato de celulose e filtros de cigarro para obtenção de celulose e papel . **2005**, 9.
14. Austin, G. T. *Shreve's Chemical Process Industries*; 5th ed.; McGraw-Hill: New York, 1984.
15. D'Almeida, M. L. O.; Koga, M. E. T.; Ferreira, D. C.; Pigozzo, R. J. B.; Toucini, R.; Reis, H. M. dos; Viana, E. F. *Celulose*; SENAI: São Paulo, 2013.
16. Gatti, T. H. *A história do papel artesanal no Brasil*; 1st ed.; ABTCP: São Paulo, 2007.
17. Piló-Veloso, D.; Nascimento, E. A. Do; Moraes, S. A. L. De ; *Quim. Nova* **1993**, 16, 435.
18. Sun, R.; Tomkinson, J.; Bolton, J. ; *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, 63, 195.
19. Mussatto, S. I.; Fernandes, M.; Roberto, I. C. ; *Carbohydr. Polym.* **2007**, 70, 218.
20. Minu, K.; Jiby, K. K.; Kishore, V. V. N. ; *Biomass and Bioenergy* **2012**, 39, 210.
21. Suhas; Carrott, P. J. M.; Carrott, M. M. L. R. ; *Bioresour. Technol.* **2007**, 98, 2301.
22. Mussatto, S. I.; Fernandes, M.; Rocha, G. J. M.; Órfão, J. J. M.; Teixeira, J. A.; Roberto, I. C. ; *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 2450.
23. Silva, F. S. da Obtenção de fibra de carbono a partir da lignina do bagaço de cana-de-açúcar, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
24. Callister, W. D. *Materials Science and Engineering. Online*; 7th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2007.
25. BAT Smoke Chemistry Analysis [http://www.bat-science.com/groupms/sites/BAT\\_7AWFH3.nsf/vwPagesWebLive/DO7AXGGA?opendocument&SKN=1](http://www.bat-science.com/groupms/sites/BAT_7AWFH3.nsf/vwPagesWebLive/DO7AXGGA?opendocument&SKN=1).

- ocument.
26. WHO Environmental Health Criteria 211  
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc211.htm>.
  27. Brasil *Ministério do meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução N. 430, de 13 de maio de 2011*; Ministério do meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2011.
  28. Brasil *Ministério do meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução N. 357, de 17 de março de 2005*; 2005.
  29. Distrito Federal *Governo do Distrito Federal, Decreto N. 18.328 de 8 de junho de 1997*; Governo do Distrito Federal, 1997.
  30. Federal, D. *Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos, Conselho de Recursos Hídricos do Distrito Federal, Resolução N. 02, de 17 de dezembro de 2014*; Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos, Conselho de Recursos Hídricos do Distrito Federal, 2014; p. 11.
  31. Tchobanoglous, G.; Burton, F. L.; Stensel, H. D. *Wastewater engineering: treatment and reuse*; 4th ed.; McGraw-Hill: New York, 2003.
  32. American Public Health Association (APHA) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed.; APHA; AWWA; WEF: (CD-Rom): Washington, 1999.
  33. Cavalcante, R. P.; da Rocha Sandim, L.; Bogo, D.; Barbosa, A. M. J.; Osugi, M. E.; Blanco, M.; de Oliveira, S. C.; de Fatima Cepa Matos, M.; Machulek, A.; Ferreira, V. S. ;*Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* **2013**, *20*, 2352.
  34. Giri, A. S.; Golder, A. K. ;*Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 1351.
  35. Rodrigues, C. S. D.; Madeira, L. M.; Boaventura, R. a. R. ;*Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 2412.
  36. BAT Machine smoking [http://www.bat-science.com/groupms/sites/BAT\\_7AWFH3.nsf/vwPagesWebLive/DO7AXGCZ?opendocument&SKN=1](http://www.bat-science.com/groupms/sites/BAT_7AWFH3.nsf/vwPagesWebLive/DO7AXGCZ?opendocument&SKN=1).
  37. Brasil *Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução da Diretoria Colegiada - RDC N. 105, de 31 de maio de 2001*; 2001.
  38. WHO IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans - Preamble <http://monographs.iarc.fr/ENG/Preamble/CurrentPreamble.pdf>.
  39. WHO Agents Classified by the IARC Monographs , Volumes 1 – 109  
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf>.
  40. Solomons, T. W. G., Fryhle, C. B. *Organic Chemistry*; 10th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Danvers, 2011.
  41. ATSDR U.S Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry <http://www.atsdr.cdc.gov/>.
  42. Roper, W. L. Toxicological Profile for 2-Butanone  
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp29.pdf>.
  43. NCBI National Center for Biotechnology Information, U.S. National Library of Medicine  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/guide/>.
  44. NCBI PubChem <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
  45. NCBI PubChem Compund - Acetaldehyde  
[http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=177&loc=ec\\_rcs#x50](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=177&loc=ec_rcs#x50).
  46. Hansen, H.; Wilbur, S. B. Toxicological Profile for Acetone  
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp21.pdf>.

47. Roney, N.; Taylor, J.; Ashizawa, A.; Lumpkin, M. H.; Plewak, D. J. Toxicological Profile for Acrolein <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp124.pdf>.
48. NCBI PubChem Compound - Butyraldehyde  
[http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=261&loc=ec\\_rcs#x332](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=261&loc=ec_rcs#x332).
49. NCBI PubChem Compound - 2-Butenal  
[http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=447466&loc=ec\\_rcs#x332](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=447466&loc=ec_rcs#x332).
50. Wilbur, S.; Harris, M. O.; McClure, P. R.; Spoo, W. Toxicological Profile for Formaldehyde <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp111.pdf>.
51. NCBI PubChem Compound - 2-Propionaldehyde  
[http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=527&loc=ec\\_rcs#x27](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=527&loc=ec_rcs#x27).
52. Miyake, T.; Shibamoto, T. ;*J. Chromatogr. A* **1995**, 693, 376.
53. Kataoka, H.; Kondo, T.; Sumida, A. ;*Anal. Chim. Acta* **1998**, 358, 269.
54. Dong, J. Z.; Moldoveanu, S. C. ;*J. Chromatogr. A* **2004**, 1027, 25.
55. NCBI PubChem Compound - Piridine  
[https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=1049&loc=ec\\_rcs](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=1049&loc=ec_rcs).
56. Roper, W. L. Toxicological Profile for Piridine  
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp52.pdf>.
57. NCBI PubChem Compound - Quinoline  
[https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=7047&loc=ec\\_rcs](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=7047&loc=ec_rcs).
58. NCBI PubChem Compound - Nicotine  
[https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=89594&loc=ec\\_rcs](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=89594&loc=ec_rcs).
59. Atkins, P.; Jones, L. *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*; 3rd ed.; Bookman: Porto Alegre, 2006.
60. NCBI PubChem Compound - Arsenic  
[https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=5359596&loc=ec\\_rcs](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=5359596&loc=ec_rcs).
61. Chou, S.; Harper, C.; Ingerman, L.; Lladós, F.; Colman, J.; Chappell, L.; Osier, M.; Odin, M.; Sage, G. Toxicological Profile for Arsenic  
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.pdf>.
62. Faroon, O.; Ashizawa, A.; Wright, S.; Tucker, P.; Jenkins, K.; Ingerman, L.; Rudisill, C. Toxicological Profile for Cadmium <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf>.
63. NCBI PubChem Compound - Cadmium  
[http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=23973&loc=ec\\_rcs](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=23973&loc=ec_rcs).
64. NCBI PubChem Compound - Chromium  
[http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=23976&loc=ec\\_rcs](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=23976&loc=ec_rcs).
65. Wilbur, S.; Abadin, H.; Fay, M.; Yu, D.; Tencza, B.; Ingerman, L.; Klotzbach, J.; James, S. Toxicological Profile for Chromium  
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf>.
66. Abadin, H.; Ashizawa, A.; Stevens, Y.-W.; Lladós, F.; Diamond, G.; Sage, G.; Citra, M.; Quinones, A.; Bosch, S. J.; Swarts, S. G. Toxicological Profile for Lead  
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>.
67. NCBI PubChem Compound - Lead  
[http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=5352425&loc=ec\\_rcs](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=5352425&loc=ec_rcs).
68. Risher, J.; DeWoskin, R. Toxicological Profile for Mercury  
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp46.pdf>.
69. NCBI PubChem Compound - Mercury

- [http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=23931&loc=ec\\_rcs](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=23931&loc=ec_rcs).
70. Fay, M.; Wilbur, S.; Abadin, H.; Ingerman, L.; Swarts, S. G. Toxicological Profile for Nickel <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf>.
  71. NCBI PubChem Compound - Nickel  
[http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=935&loc=ec\\_rcs](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=935&loc=ec_rcs).
  72. NCBI PubChem Compound - Selenium  
[http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=6326970&loc=ec\\_rcs](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=6326970&loc=ec_rcs).
  73. Risher, J.; McDonald, A. R.; Citra, M. J.; Bosch, S.; Amata, R. J. Toxicological Profile for Selenium <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp92.pdf>.
  74. NCBI PubChem Compound - Nitrosamines  
[http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=37183&loc=ec\\_rcs](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=37183&loc=ec_rcs).
  75. WHO Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans - Volume 89: Smokeless Tobacco and Some Tobacco-specific N-Nitrosamines  
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol89/mono89.pdf>.
  76. Kavvadias, D.; Scherer, G.; Urban, M.; Cheung, F.; Errington, G.; Shepperd, J.; McEwan, M. ; *J. Chromatogr. B. Analyt. Technol. Biomed. Life Sci.* **2009**, 877, 1185.
  77. Andra, S. S.; Makris, K. C. ; *Environ. Int.* **2011**, 37, 412.
  78. Braile, P. M.; Cavalcanti, J. E. *Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*; CETESB: São Paulo, 1979.
  79. Lapeña, M. R. *Tratamiento de Aguas Industriales: Aguas de Proceso y Residuales*; Marcombo: Barcelona, 1989.
  80. Janegitz, B. C.; Lourenção, B. C.; Lupetti, K. O.; Fatibello-Filho, O. ; *Quim. Nova* **2007**, 30, 879.
  81. Fernandes, M.; Mussatto, S. I.; Roberto, I. C. **2000**, 372.
  82. Bratby, J. *Coagulation and Flocculation.*; Uplands Press Ltd: Croydon, 1980.
  83. Bernardo, L. Di *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água, Volume I*; ABES: Rio de Janeiro, 1993.
  84. Capelete, B. C. Emprego da quitosana como coagulante no tratamento de água contendo *Microcystis aeruginosa* - Avaliação de eficiência e formação de trihalometanos, Universidade de Brasília, 2011.
  85. Kurita, K. ; *Mar. Biotechnol.* **2006**, 8, 203.
  86. Carrasquero, S.; Cordero, R.; Mas, M. ; *Boletín del Cent. Investig. Biológicas* **2014**, 48, 206.
  87. Vaz, L. G. de L.; Klen, M. R. F.; Veit, M. T.; Silva, E. A. da; Barbiero, T. A.; Bergamasco, R. ; *Eclética Química* **2010**, 35, 45.
  88. Guimarães, P. S. Tratamento de águas residuárias oriundas da purificação do biodiesel por coagulação empregando sulfato de alumínio e quitosana: avaliação preliminar, Universidade de Brasília, 2013.
  89. Souza, R. S.; Carvalho, S. M. L.; Garcia Júnior, M. R. L.; Sena, R. S. F. ; *Acta Amaz.* **2009**, 39, 661.
  90. Melo, S. A. S.; Trovó, A. G.; Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F. P. ; *Quim. Nova* **2009**, 32, 188.
  91. Kommineni, S.; Zoekler, J.; Stocking, A.; Liang, S.; Flores, A.; Kavanaugh, M. In *Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water: Air Stripping, Advanced Oxidation Processes, Granular Activated Carbon, Synthetic Resin Sorbents*; Melin, G., Ed.; Center of Groundwater Restoration

- and Protection National Water Research Institute: California, 2000; p. 100.
92. Lee, E.; Lee, H.; Kim, Y. K.; Sohn, K.; Lee, K. ; *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2011**, *8*, 381.
  93. Talinli, I.; Anderson, G. K. ; *Water* **1992**, *26*, 107.
  94. Bernardo, L. Di *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água, Volume II*; ABES: Rio de Janeiro, 1993.
  95. ABNT *NBR-10561 - Águas- Determinação de resíduo sedimentável (Sólidos sedimentáveis – Método do cone Imhoff)*; Brasil, 1988; p. 2.
  96. Ahmad, A. L.; Mat Yasin, N. H.; Derek, C. J. C.; Lim, J. K. ; *Chem. Eng. J.* **2011**, *173*, 879.
  97. Guimarães, J. R.; Junior, R. L. A.; Maniero, M. G.; Fadini, P. S. ; *Eng Sanit Ambient* **2010**, *15*, 93.
  98. Houshyar, Z.; Khoshfetrat, A. B.; Fatehifar, E. ; *Chem. Eng. J.* **2012**, *191*, 59.
  99. BAT Method - Determination of carbonyls in mainstream cigarette smoke  
[http://www.bat-science.com/groupms/sites/BAT\\_9GVJXS.nsf/vwPagesWebLive/DO7D6BXA/\\$FILE/Carbonyls in Mainstream Smoke.pdf?openelement](http://www.bat-science.com/groupms/sites/BAT_9GVJXS.nsf/vwPagesWebLive/DO7D6BXA/$FILE/Carbonyls%20in%20Mainstream%20Smoke.pdf?openelement) (accessed Apr 28, 2016).
  100. EPA EPA Method 3015A **2007**, 1–25.
  101. BAT Method - Determination of tobacco-specific nitrosamines in mainstream smoke  
[http://www.bat-science.com/groupms/sites/BAT\\_9GVJXS.nsf/vwPagesWebLive/DO7D6BYL/\\$FILE/Tobacco-specific nitrosamines in Mainstream Smoke 2010.pdf?openelement](http://www.bat-science.com/groupms/sites/BAT_9GVJXS.nsf/vwPagesWebLive/DO7D6BYL/$FILE/Tobacco-specific%20nitrosamines%20in%20Mainstream%20Smoke%202010.pdf?openelement) (accessed Apr 28, 2016).
  102. Franco, M. A. E. de *Degradação fotocatalítica de nicotina em solução aquosa empregando ZnO, TiO<sub>2</sub> e catalisadores não convencionais em suspensão*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
  103. Wimmer, A. C. S. *Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica*, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007.
  104. Thirugnanasambandham, K.; Sivakumar, V.; Maran, J. P. ; *J. Serbian Chem. Soc.* **2014**, *79*, 897.
  105. Jerônimo, C. E. ; *Rev. Eletrônica em Gestão, Educ. e Technol. Ambient.* **2012**, *8*, 1626.
  106. Peixoto, A. L. de C.; Brito, R. A. de; Salazar, R. F. dos S.; Guimarães, O. L. C.; Filho, H. J. I. ; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1641.