

JOSÉ CARLOS LEANDRO DE SOUSA

**REMOÇÃO DE CÁLCIO DE EFLUENTE DE MÁQUINA DE PAPEL
POR PRECIPITAÇÃO/COPRECIPITAÇÃO**

**Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Agroquímica, para
obtenção do título de *Magister Scientiae*.**

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2007

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

S725r
2007

Sousa, José Carlos Leandro de, 1982-
Remoção de cálcio de efluente de máquina de papel
por precipitação/coprecipitação / José Carlos Leandro de
Sousa. – Viçosa, MG, 2007.
ix, 67f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: César Reis.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 63-67.

1. Química analítica. 2. Papel - Indústria. 3. Química
ambiental. 4. Planejamento experimental - Modelos
matemáticos. 5. Água - Purificação - Coagulação. 6. Água
- Uso. 7. Água - Análise. I. Universidade Federal de Viçosa.
II. Título.

CDD 22.ed. 543

JOSÉ CARLOS LEANDRO DE SOUSA

REMOÇÃO DE CÁLCIO DE EFLUENTE DE MÁQUINA DE PAPEL
POR PRECIPITAÇÃO/COPRECIPITAÇÃO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 21 de dezembro de 2007.

Prof. Efraim Lázaro Reis
(Co-orientador)

Prof. Benjamin Gonçalves Milagres
(Co-orientador)

Prof. Cláudio Mudado Silva

Prof. Per Christian Braathem

Prof. César Reis
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por mais esta conquista.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq), pela bolsa concedida.

À Comissão do Programa de Pós-graduação em Agroquímica.

Aos Professores César Reis, Efraim Lázaro Reis e Benjamin Gonçalves Milagres, pela orientação e amizade.

Aos amigos Anderson, Guilherme e Ricardo pela ajuda.

A todos os membros do Laboratório de Instrumentação e Quimiometria pela amizade.

Ao Professor Cláudio Mudado Silva pelas dicas e pela amostra cedida.

Ao Departamento de Química.

À minha namorada Danuza.

Ao meu tio Ademir e à minha vó Inês pelo apoio.

Aos meus pais e a toda família.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade.

A todos que contribuíram de forma direta e indireta para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

José Carlos Leandro de Sousa, filho de Edna Aparecida Longatti Sousa e Sebastião Mário de Sousa, nasceu no dia 20 de junho de 1982, em São João Del Rei, Minas Gerais.

Em fevereiro/1997 ingressou no curso de aprendizagem industrial no Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI) em São João Del Rei, concluindo o curso de aprendizagem industrial de mecânica geral.

Em março/2000 ingressou na Fundação de Ensino Superior de São João Del Rei (FUNREI), no curso de Ciências, habilitação em Química e/ou Física.

Em março/2003 transferiu-se para o curso de Química da Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se em maio de 2006, como Bacharel e Licenciado em Química.

Em maio de 2006 iniciou o Programa de Mestrado em Agroquímica, na Universidade Federal de Viçosa.

Em dezembro de 2007, submeteu-se à defesa de tese para obtenção do título de “*Magister Scientiae*”.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 A água e seu consumo na indústria de celulose e papel.....	3
2.2 O tratamento de efluentes na indústria de celulose e papel	4
2.3 Matérias-primas utilizadas na fabricação do papel	7
2.4 Máquina de papel	8
2.5 Mecanismos de formação de precipitado	9
2.6 Precipitados coloidais	10
2.7 Processo de coagulação / floculação	11
2.8 Coprecipitação.....	13
2.8.1 Adsorção na superfície.....	13
2.8.2 Inclusão isomórfica ou formação de cristal misto.....	14
2.8.3 Oclusão.....	14
2.9 Características das argilas e substâncias húmicas.....	14
2.10 Adsorção de Fosfato.....	16
2.11 Planejamento e otimização de experimentos	17
2.11.1 Planejamento experimental para misturas.....	17
2.11.2 Conceitos Básicos	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 Materiais e Instrumentos utilizados	24
3.2 Coleta, estoque e filtragem do efluente.....	25

3.3 Titulação potenciométrica do efluente	26
3.4 Preparo e padronização dos agentes coagulantes.....	26
3.5 Metodologia de extração de ácido húmico do húmus.....	27
3.6 Metodologia de extração da argila do solo	28
3.7 Modificação da superfície da argila com fosfato dibásico de sódio	28
3.8 Preparo dos ensaios de coprecipitação/adsorção de cálcio do efluente filtrado....	29
3.9 Planejamento Experimental	31
3.9.1 Planejamento Experimental 1	32
3.9.2 Planejamento Experimental 2	34
3.10 Remoção de cálcio do efluente através de precipitação com oxalato de sódio... 35	
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Caracterização do Efluente	37
4.2 Padronização das soluções dos coagulantes, caracterizações do ácido húmico e da argila modificada.....	39
4.3 Ensaios preliminares envolvendo a coprecipitação de cálcio do efluente com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,001 mol.L ⁻¹ , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,001 mol.L ⁻¹ e ácido húmico 0,002 % m/v	42
4.4 Ensaios envolvendo a remoção de cálcio do efluente com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,002 mol.L ⁻¹ , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,002 mol.L ⁻¹ , MnSO_4 0,002 mol.L ⁻¹ e ácido húmico 0,01 % m/v	45
4.5 Planejamentos Experimentais para Misturas	51
4.5.1 Planejamento Experimental 1	52
4.5.2 Planejamento Experimental 2	56
4.6 Remoção de cálcio do efluente por precipitação com oxalato de sódio	60
5. CONCLUSÕES	62
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

RESUMO

SOUSA, José Carlos Leandro de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2007. **Remoção de cálcio de efluente de máquina de papel por precipitação/coprecipitação.** Orientador: César Reis. Co-orientadores: Efraim Lázaro Reis e Benjamin Gonçalves Milagres.

Nas fábricas integradas de celulose e papel, o efluente gerado pela máquina de papel pode ser considerado um efluente setorial, denominado de água branca, devido à concentração elevada de cálcio. Neste trabalho foram realizados experimentos para compreender o comportamento do efluente em função do pH e para desenvolver métodos de remoção de cálcio da água branca, objetivando o reuso da água e a recuperação de cálcio. Titulações potenciométricas foram realizadas com HCl 0,022 mol L⁻¹ e com NaOH 0,025 mol L⁻¹ padronizados, após ajuste de pH do efluente em 12,0 e 2,0 respectivamente, às quais indicaram pontos de inflexão referentes à carbonato, bicarbonato e caulim, componentes com capacidade de interação com o cálcio solúvel. Os métodos de remoção de cálcio consistiram de coprecipitação/adsorção com hidróxidos de ferro (III), alumínio e de manganês (IV), na ausência/presença de ácido húmico (extraído de húmus) e de argila fosfatada (extraída de latossolo perférrico e modificada com fosfato dibásico de sódio), além da precipitação na presença de oxalato de sódio. Os resultados apontaram que em baixas concentrações de sulfato férrico, sulfato de alumínio e ácido húmico, a remoção de cálcio é baixa (5,9 a 12,7 %). Já em baixas concentrações de sulfato férrico e de alumínio, mas na presença de ácido húmico 0,0025 % m/v, as porcentagens de remoção aumentaram (17,2 a 18,8 %). Nos ensaios de adsorção na presença de Fe(OH)₃ e

$\text{Al}(\text{OH})_3$, notou-se que o aumento da concentração de sulfato férrico, possibilitou um ligeiro aumento da remoção de cálcio (16,5 a 31 %), no caso do sulfato de alumínio as porcentagens de remoção foram indiferentes (próximas a 10 %). A utilização de sulfato de manganês foi inviável, já que este aumentou a concentração de cálcio no sobrenadante em $\text{pH} = 10$. Neste mesmo valor de pH , a presença de ácido húmico foi desfavorável, pois as substâncias húmicas interagem com o carbonato de cálcio precipitado, interferindo no crescimento do cristal. Os planejamentos experimentais realizados indicaram que ocorrem interações entre os componentes utilizados e o cálcio do efluente. Em relação à precipitação de Ca^{2+} na presença de oxalato, observou-se a possibilidade de remoção de porcentagens satisfatórias (75% a 87%), mantendo-se o efluente com condutividade e pH praticamente inalterados, a desvantagem é o oxalato residual, que pode ser removido num tratamento biológico, por exemplo, juntamente com a matéria orgânica presente.

ABSTRACT

SOUSA, José Carlos Leandro de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa. December, 2007. **Calcium removal from paper machine effluent by precipitation/coprecipitation.** Adviser: César Reis. Co-Adviser: Efraim Lázaro Reis and Benjamin Gonçalves Milagres.

In a integrated pulp and paper mill, the effluent generated by the paper machine can be considered as a sector effluent, called white water, due to the high concentration of calcium. In this work, experiments were conducted to understand the behavior of the effluent in different pH values and to develop removal methods of calcium from the white water, aiming the reuse of water and the calcium recovery. Potentiometric titrations were carried out with HCl 0.022 mol L⁻¹ and NaOH 0.025 mol L⁻¹ standards, after adjusting the effluent pH at 12.0 and 2.0; respectively, which indicated inflection points for the carbonate, bicarbonate and kaolin, components capable of interaction with the soluble calcium. The methods for calcium removal consisted of coprecipitation/adsorption with iron (III), aluminum and manganese (IV) hydroxides, in the absence/presence of humic acid (extracted from humus) and phosphate-clay (extracted from per ferric latosol and modified with dibasic sodium phosphate), in addition to the precipitation in the presence of sodium oxalate. The results indicated that at low concentrations of ferric sulfate, aluminum sulfate and humic acid, the removal of calcium is low (5.9 to 12.7 %). In low concentrations of ferric and aluminum sulfate, but in the presence of humic acid 0.0025 % m/v, the removal percentages increased (17.2 to 18.8 %). In the adsorption assays in the presence of Fe(OH)₃ and Al(OH)₃, the increased of the ferric sulfate concentration enabled a slight increase in the calcium

removal (16.5 to 31.0 %), with the aluminum sulfate, the removal percentages were indifferent (close to 10.0 %). The use of manganese sulfate was not possible because it increased the concentration of calcium in the supernatant at pH 10. In this pH value, the presence of humic acid was unfavorable because the humic substances interact with the precipitated calcium carbonate, interfering with the crystal growth. The experimental procedure indicated that interactions occur between the used components and the calcium of the effluent. In the precipitation of Ca^{2+} in the oxalate presence, the possibility of satisfactory percentages of removal was observed (75 to 87 %), keeping the effluent with the conductivity and pH unchanged. The disadvantage is the residual oxalate, that can be removed in a biological treatment, for example, along with the organic matter present.

1. INTRODUÇÃO

Considerando a água um recurso finito, a redução do consumo evita a intensa degradação deste bem indispensável à vida.

Devido ao grande volume de água fresca utilizado nas indústrias integradas de celulose e papel, novas técnicas de tratamento devem ser estudadas a fim de disponibilizar a reutilização da água no processo.

Atualmente, a adoção do chamado fechamento de circuitos de água é uma idéia difícil de ser concretizada, pois a água a ser reutilizada no processo não pode afetar o desempenho de equipamentos e a qualidade do produto.

O efluente originado na máquina de papel contém grandes quantidades de cálcio, que são adicionados como aditivos (carbonato de cálcio) durante a fabricação do papel, sendo um dos fatores limitantes do reuso da água em outros setores, devido à formação de incrustação nas tubulações e equipamentos.

Alguns tratamentos físico-químicos são utilizados para remoção de determinados elementos não processáveis, como por exemplo, troca iônica e osmose inversa, mas devido a custos elevados se tornam inviáveis para grandes fábricas de celulose e papel.

Tratamentos de águas residuárias utilizando coagulantes são comuns, pois estes são sais de baixa solubilidade, sendo, portanto, precipitados em valores de pH próximos da neutralidade.

Um sério problema que estão sujeitas várias indústrias é a falta de água em períodos de seca, desta forma, novas tecnologias de tratamento de água devem ser investigadas antes que o problema se agrave, pois, é sabido que a produção industrial é

responsável pela geração de renda, sendo importante instrumento para o desenvolvimento de um país.

Há uma tendência crescente nas indústrias de se buscar a reciclagem da água nos processos produtivos. No entanto, o uso das águas residuárias nestes processos pode causar problemas de toda ordem, desde o mau funcionamento dos equipamentos até a deterioração do produto final. Assim, o tratamento prévio buscando adequar a qualidade da água ao uso se faz necessário.

Alguns tratamentos como precipitação, filtração e tratamento biológico são muito utilizados nas indústrias.

Atualmente o custo da água fresca ainda é baixo, mas com a diminuição das reservas, aquele aumentará, comprometendo a produção industrial e conseqüentemente o custo dos produtos. Esta é uma das razões que levam as indústrias a investirem em sistemas eficientes que possibilitem o gasto mínimo de água em seus processos e o máximo de reutilização.

Estas preocupações são norteadoras deste trabalho, cujos objetivos principais são enumerados a seguir:

- Investigar o comportamento do efluente da máquina de papel em função do pH, através de titulação potenciométrica;
- Elaborar a caracterização físico-química do efluente;
- Avaliar preliminarmente a remoção de cálcio do efluente com sulfatos férrico, de alumínio e de manganês.
- Aplicar Planejamentos Experimentais para Misturas para verificação de possíveis interações entre os componentes das misturas e o cálcio presente no efluente após a precipitação e avaliação da condutividade após os tratamentos realizados.
- Analisar a possibilidade de remoção de cálcio do efluente através de precipitação com oxalato de sódio.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 A água e seu consumo na indústria de celulose e papel

Para Di Bernardo (2005) a água pode ser definida como uma mistura de diversas espécies químicas, diferindo em massa molecular, uma vez que são conhecidos três isótopos de hidrogênio e seis de oxigênio, dos quais somente três são estáveis, resultando, portanto, dezoito combinações isotópicas para a molécula. Essas combinações dependem da origem natural, porém, além de H_2^{16}O (em maior porcentagem), ocorrem outras, tais como H_2^{17}O (0,04%) e H_2^{18}O (0,2%).

A água pode ser classificada quanto ao nível de dureza, expressa em miligramas de carbonato de cálcio por litro (Tabela 1).

Tabela 1. Classificação da água quanto aos níveis de dureza.

Grau de dureza	mg L ⁻¹ CaCO ₃
Mole	0 – 75
Moderadamente dura	75 – 150
Dura	150 – 300
Muito dura	> 300

(SAWYER, 2003)

Garcia (2003) ressalta que a contaminação da água é um tipo de poluição que talvez seja uma das mais preocupantes. Isso se deve ao fato de que os seres vivos sejam extremamente dependentes da mesma.

Os fenômenos de contaminação ambiental, principalmente os relacionados à contaminação das águas, têm se tornado cada vez mais constante, resultando na maioria das vezes em sérias conseqüências ao equilíbrio do ecossistema (FONSECA *et al.*, 2003).

Historicamente, a indústria de celulose e papel tem sido considerada uma das maiores consumidoras de fontes naturais (madeira e água), além de contribuir significativamente com a descarga de poluentes no meio ambiente (THOMPSON *et al.*, 2001).

O volume de água consumido nas indústrias de celulose e de papel alcança em média valores da ordem de 25 a 100 m³ por tonelada de celulose e de 3 a 100 m³ por tonelada de papel.

2.2 O tratamento de efluentes na indústria de celulose e papel

O tratamento e o descarte de águas residuárias são alguns dos principais desafios com que se deparam várias indústrias. Segundo Alexandrova (1996), o uso de métodos eficientes e econômicos para a recuperação de águas residuárias é urgentemente necessário, devido ao rápido decréscimo da disponibilidade de água em diversas áreas e a necessidade do controle da poluição.

A preocupação com a questão ambiental na indústria de celulose e papel tem crescido bastante nas últimas décadas. Apesar da maioria das fábricas modernas tratarem seus efluentes antes de lançá-los no ambiente, os requerimentos legais relativos ao gerenciamento dos resíduos industriais têm se tornado mais restritivos, fazendo-se necessário investigar alternativas para melhorar os processos de tratamento e disposição final destes efluentes (REZENDE *et al.*, 2000).

O tratamento dos efluentes de uma fábrica integrada de celulose e papel ocorre classicamente pela mistura de todos os efluentes setoriais do processo em uma única unidade de tratamento, conhecida como estação de tratamento de efluentes (ETE) (OLIVEIRA, 2003).

Segundo Fonseca *et al.* (2003), as etapas de tratamento do efluente nas indústrias de celulose e papel se dividem em:

- Tratamento primário: consiste na remoção de sólidos suspensos;

- Tratamento secundário: tem como objetivo a degradação de matéria orgânica biodegradável, utilizando processos de oxidação biológica;
- Tratamento terciário: tem a finalidade de remover poluentes adicionais antes da descarga no corpo d'água receptor.

Dependendo da qualidade do papel que é produzido, tratamentos físico-químicos adicionais podem ser necessários antes do descarte do efluente. Estes podem consistir de tecnologias de oxidação avançada como ozonização, processos de coagulação/floculação, filtração em membrana, adsorção em carvão ativo ou troca-iônica (TEMMINK; GROLLE, 2005).

Devido ao grande consumo de água fresca no processo, algumas fábricas integradas de celulose e papel procuram tratar seus efluentes setorialmente, ou seja, durante as etapas do processo, buscando reutilizar a água. Este processo denominado de fechamento de circuitos é de suma importância econômica e ambiental, pois reduz o consumo de água fresca e de efluente gerado.

Oliveira (2003) menciona que as restrições na disponibilidade de água, os altos custos de instalação e de operação das estações de tratamento de efluentes, a capacidade limitada das estações de tratamento de água e de efluente, bem como as crescentes exigências futuras impostas pela legislação, são algumas razões que vêm forçando várias fábricas de celulose e papel a limitar o consumo de água fresca e adotar o fechamento de circuitos de águas.

Um dos grandes fatores que impedem a aplicação do fechamento de circuitos são os chamados elementos não processáveis (ENP's), causando problemas relacionados à qualidade do produto final, incrustação e corrosão em equipamentos. Estes problemas na maioria das vezes impedem a recirculação de água, o que provoca o consumo de mais água fresca e a produção de mais efluente, impactando negativamente o ambiente.

Os ENP's, em sua maior parte, são provenientes da madeira utilizada e dos reagentes químicos utilizados no processo produtivo. Sua constituição varia entre cátions metálicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.) e ânions (Cl^- , CO_3^{2-} , etc.) (OLIVEIRA, 2003).

Dentre alguns tipos de incrustações que podem ocorrer nas indústrias de celulose e papel pode-se citar como fontes: carbonato de cálcio, oxalato de cálcio, sulfato de bário e pitch. Os três primeiros são considerados depósitos inorgânicos e o último como depósito orgânico (ESTER, 1994 *apud* ZOLIO *et al.*, 2000).

As tentativas voltadas para o fechamento total do circuito de efluentes, em uma fábrica de celulose, ainda apresentam muitas dificuldades, principalmente quanto ao

investimento em novas tecnologias, muitas vezes desconhecidas do setor de celulose e papel (SILVA, 1997 *apud* OLIVEIRA, 2003).

O fechamento de circuitos não é apenas favorável para as fábricas integradas de celulose e papel, mas principalmente para o meio ambiente, pois como se sabe as fontes de água potável são limitadas.

O fechamento de circuitos de água é realizado setorialmente. A máquina de papel utiliza grandes volumes de água fresca, gerando grandes volumes de efluente, denominado de água branca. Esta água branca, muito rica em íons cálcio (Ca^{2+}), se tratada pode ser reutilizada em outras etapas do processo, de forma a reduzir o consumo de mais água fresca. Mas para reutilização, a água branca tratada deve estar em condições propícias, pois ao contrário pode danificar equipamentos e comprometer a qualidade do produto.

Segundo Oliveira (2003), há algumas alternativas como a precipitação, a coprecipitação, sistemas aquosos bifásicos e troca iônica para remoção da dureza de águas residuárias, que são ocasionadas principalmente por íons cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}).

Algumas técnicas de abrandamento de água utilizadas são: precipitação com cal soda a frio e a quente e com o uso de fosfatos, processo por troca de cátions e dealcalinização (resinas), utilização de quelantes (EDTA) e tratamento com polímeros (dispersantes) (MACÊDO, 2000).

No processo de abrandamento utilizando cal soda a frio, uma etapa de filtração é necessária, devido a resíduos e precipitados não depositáveis na água. Este sistema de filtração é aproximadamente duas vezes mais caro do que a planta de filtração utilizada no tratamento convencional de água (SCHROEDER, 1977).

No método de abrandamento com cal à temperatura ambiente, a experiência mostra que é preciso verificar sempre a necessidade de um coagulante, para assegurar a qualidade ótima da água tratada. Um coagulante pode ser necessário para coagulação de impurezas de uma água bruta ou como um auxiliar na decantação de precipitados mais finos formados no processo (CAPPELLINE *et al.*, 1979).

A utilização de complexantes poliméricos solúveis em água, como Polivinilálcool (PVA) e Polietilenoimina (PEI), seguido do processo de ultrafiltração, indicaram a remoção de Ca^{2+} (35 a 55 %) e Mg^{2+} (37 a 57%) em efluente de indústria de celulose e papel (VIEIRA *et al.*, 2001).

Nas indústrias de celulose e papel a remoção de metais do processo não se limita apenas no tratamento de efluentes, mas também no controle preventivo da poluição e

redução de custos. Segundo Norkus *et al.* (2006), agentes quelantes, como EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) e CDTA (ácido trans-ciclohexano-1,2-diaminotetracético) podem ser utilizados no pré-tratamento da polpa celulósica umidecida deslignificada com oxigênio para remoção de metais como Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} e Ca^{2+} antes da etapa do branqueamento.

Os agentes quelantes a que se refere o autor supracitado possuem em suas estruturas químicas principalmente grupos carboxílicos e amínicos, que são responsáveis pela quelação do metal.

Segundo Marques (2002) alguns locais onde são encontrados os depósitos incrustantes podem ser citados:

- Digestores: carbonato de cálcio e hidroxiapatita;
- Lavagem de massa marrom: carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, talco (silicato de magnésio) e pitch;
- Branqueamento: carbonato de cálcio e oxalato de cálcio nos estágios alcalinos, oxalato de cálcio nos estágios ácidos, talco e pitch;
- Evaporação: carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, silicatos mistos de sódio e cálcio, carbonatos de sódio e carbonatos mistos de sódio e cálcio.

2.3 Matérias-primas utilizadas na fabricação do papel

As matérias-primas utilizadas na fabricação do papel se dividem em fibrosas e não-fibrosas.

As matérias-primas fibrosas podem ser classificadas em vegetais, animais, minerais e artificiais, sendo as vegetais as mais utilizadas na confecção da pasta celulósica. Uma folha produzida somente de fibras celulósicas é porosa, de superfície rugosa e não muito resistente, não atendendo aos requisitos a que o mercado impõe. Desta forma, as matérias-primas não fibrosas, que são na maioria das vezes produtos químicos, são misturadas à polpa celulósica, formando os diversos papéis existentes.

Dentre as matérias-primas não fibrosas citam-se: agentes de colagem interna, floculantes de fibras, cargas, corantes, agentes branqueadores fluorescentes, agentes tensoativos, auxiliares de retenção, etc.

No que se refere às cargas, estas têm como finalidade básica conferir uma maior uniformidade à superfície e melhorar características como alvura, lisura, opacidade e fornecer melhores condições para uma boa impressão.

Os principais componentes utilizados como cargas são: dióxido de titânio, caulim, carbonato de cálcio e talco. Depois do caulim, o carbonato de cálcio é o mais utilizado como carga na fabricação do papel, aprimorando as características finais de alvura, opacidade e receptividade à tinta.

2.4 Máquina de papel

As máquinas de papel modernas (Figura 1), descendentes das inventadas por Louis Nicolás Robert em 1799, são constituídas de várias seções independentes, cada qual com sua função e características próprias. Em geral, as partes de uma máquina de fabricação contínua de papel são divididas nas seções (de formação, prensagem, secagem, enrolamento ou corte, transmissão de movimento, de aplicações e tratamento de superfícies) e nos poços e fundações.

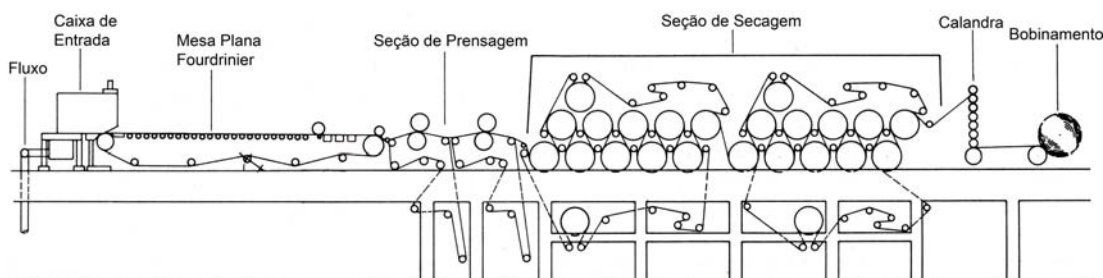


Figura 1. Esquema de uma máquina de papel.

Uma idéia geral do processo de fabricação da folha pode ser assim mencionada: a massa, composta de fibras refinadas, cargas e aditivos, é colocada em tanque de mistura para ser homogeneizada. Deste tanque, a massa, cuja consistência pode variar de 2 a 4 %, é bombeada para um tanque pulmão. Com consistência controlada, a massa passa por uma válvula que regula, por sua vez, a gramatura da folha. Quando a massa é lançada na tela da máquina, a água da drenagem (água branca) é, geralmente, colhida em bandejas colocadas abaixo da tela. Uma maior proporção de água branca volta a ser permanentemente usada, o que diminui a poluição hídrica e possibilita uma economia de matéria fibrosa e produtos químicos.

A solução ideal, inicialmente, parecia ser fechar o sistema inteiro de água branca, onde a maior parte do material fibroso é composto de finos, no entanto, razões práticas levaram à conclusão de que o sistema nunca deve ser completamente fechado; na falta de entrada de certa quantidade de água fresca, surgem problemas de resina e lodo, porque um sistema completamente fechado constitui um ambiente ideal de proliferação de microrganismos, que formam um biofilme.

O biofilme, depositado em encanamentos, tanques ou outras partes do circuito, pode soltar-se e penetrar na massa, formando no papel furos e outros defeitos inaceitáveis.

2.5 Mecanismos de formação de precipitado

A precipitação pode ocorrer por dois estágios diferentes, tendo grande influência no tamanho da partícula formada. Estes estágios são a nucleação e o crescimento de cristais.

A nucleação consiste em um processo no qual um número mínimo de íons ou moléculas se unem para formar uma fase estável (sólida). Um grande número de núcleos provoca a formação de um grande número de partículas de tamanho reduzido (colóides de dimensão entre 10^{-6} a 10^{-9} m). Isto ocorre porque a taxa de nucleação é maior do que a taxa de crescimento dos cristais. A taxa de nucleação, definida pelo número de núcleos formados por unidade de tempo, depende do grau de supersaturação da solução, que por sua vez depende das concentrações das espécies envolvidas na precipitação, da força iônica do meio, da constante dielétrica, da temperatura e da agitação. Quanto maior o grau de supersaturação maior será a probabilidade de formação de novos núcleos.

O crescimento de partículas consiste na deposição de sólidos nos núcleos já formados promovendo a formação de cristais. Este processo gera um pequeno número de grandes partículas. A taxa de crescimento do cristal também depende do grau de supersaturação. A supersaturação deve ser moderada para permitir apenas a formação de um número reduzido de núcleos.

A estrutura morfológica do precipitado e o seu tamanho influenciam sobremaneira no processo de filtração e lavagem do mesmo.

Métodos gravimétricos utilizam do conhecimento de mecanismos de formação de precipitados, destacando-se o de crescimento de cristais. Alguns agentes precipitantes inorgânicos são comuns na análise gravimétrica, como nitrato de prata na precipitação de cloreto, brometo e iodeto, cloreto de bário na precipitação de sulfato, ácido oxálico na precipitação de cálcio e etc. (SKOOG, 1996).

Segundo o autor supracitado, o agente precipitante ideal reagiria com o analito para gerar um produto que é:

- Filtrado e lavado livre de contaminantes;
- De baixa solubilidade para que nenhuma perda significativa do analito ocorra durante a filtração e lavagem;
- Não reativo com constituintes da atmosfera;
- De composição conhecida após seco ou, se necessário, calcinado.

O oxalato de sódio pode ser utilizado como um agente precipitante na remoção de cálcio de sistemas aquosos, já que o produto formado (oxalato de cálcio) possui as características citadas anteriormente.

2.6 Precipitados coloidais

Neste caso as partículas são tão finamente divididas que não se apresentam como um precipitado, mas sim estão em estado coloidal ou sistema coloidal. São exemplos de sistemas coloidais os que contêm hidróxidos de alumínio, de ferro (III), sulfetos de cobre (II) e manganês (II).

Precipitados como $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, etc. obtidos de soluções diluídas, depositam-se sob a forma de precipitados volumosos, com uma velocidade de sedimentação muito reduzida e que, por terem grande superfície, adsorvem fortemente substâncias estranhas presentes na solução (ALEXÉEV, 1983).

O tamanho diminuto das partículas em um sistema coloidal ocasiona uma relação entre a superfície total das mesmas e o volume total extremamente elevada. Sendo assim, os fenômenos que dependem da área superficial, como a adsorção, assumem um papel importante.

Algumas partículas individuais do tipo coloidal podem produzir cargas negativas ou positivas como consequência da adsorção de cátions ou ânions na superfície das mesmas e a sua estabilidade está relacionada à carga elétrica presente.

Em geral, cada precipitado apresenta a tendência de adsorver seus próprios íons e para manter a eletroneutralidade da solução uma quantidade equivalente de íons de carga contrária, denominados contra-íons, são adsorvidos. Assim, forma-se uma dupla camada elétrica em torno de cada partícula. Desta forma, os colóides se repelem impedindo a formação de partículas maiores. Quando o duplo filme é destruído o colóide coagula. Isto pode ser provocado pela adição de quantidades maiores de eletrólito à solução. Neste caso, os íons do eletrólito interferem na formação do duplo filme elétrico que circunda as partículas.

A quantidade mínima de eletrólito necessária para haver a floculação depende da valência dos íons de carga oposta àqueles das partículas coloidais, quanto maior a valência menor será a quantidade necessária. Além disso, quanto maior for a valência do íon, mais fortemente ele é adsorvido.

Os precipitados obtidos provenientes de soluções relativamente mais concentradas formam cristais muito pequenos. Estes precipitados finos geralmente tornam-se filtráveis ao permanecerem em repouso por algum tempo em contato com a água-mãe. Processos de crescimento de cristais são de grande importância em tratamento de águas por facilitar a decantação e filtração.

2.7 Processo de coagulação / floculação

A coagulação/floculação é um processo físico-químico onde o sistema é desestabilizado e as partículas se agregam acelerando a decantação decorrente da formação de sólidos de maior densidade, chamados flocos. A adição dos agentes químicos gera íons carregados positivamente na água que contem partículas (colóides) carregadas negativamente, estes íons por adsorção promovem a redução das forças repulsivas existentes entre as mesmas.

Devido a este fato, para se entender o fenômeno de floculação dos colóides é importante se ter noção do comportamento das forças de repulsão e atração que atuam nas partículas.

Quando duas partículas se aproximam, em função do movimento Browniano, há uma interferência de suas duplas camadas. Como elas possuem carga residual de mesma natureza, existe a tendência à repulsão. Sendo assim, o potencial zeta, definido como potencial elétrico na dupla camada, na interface entre partícula e solvente, tem relação

direta com a estabilidade do sistema coloidal. Com o aumento do potencial zeta, o sistema tende a ter uma maior estabilidade, dificultando a floculação. Desta forma, para promover a floculação, deve-se diminuir o potencial zeta. Isto ocorre quando existe no meio uma alta concentração de eletrólito ou cátions polivalentes que são mais fortemente atraídos, reprimindo a dupla camada.

A formação do floco, é um fenômeno fundamentalmente físico que consiste no transporte das espécies hidrolisadas para que haja contato com as impurezas presentes na água, formando partículas maiores. Nesta etapa é necessária uma agitação relativamente lenta para acelerar os choques entre as impurezas.

Segundo Di Bernardo (2005), os principais coagulantes utilizados no tratamento de água são: cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), hidroxiclreto de alumínio ($\text{Al}_x(\text{H}_2\text{O})_{(6x-2y)}(\text{OH})_y\text{Cl}_{(3x-y)}$) e de ferro, sulfato ferroso clorado ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{FeCl}_3$), sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e tanato (polímero orgânico catiônico).

Caso a água não apresente certa alcalinidade natural, devido à presença de íons bicarbonato (HCO_3^-), é necessário a adição de um agente auxiliar de coagulação ou precipitante para que a formação do floco aconteça. As substâncias químicas mais usadas para aumentar a alcalinidade do meio são o bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de sódio, óxido de cálcio e hidróxido de cálcio.

Os hidróxidos de ferro, alumínio e manganês dão origem a flocos que podem interagir com outros cátions presentes na solução, inclusive com metais pesados provenientes de águas residuárias.

A coagulação de um colóide (Figura 1.1) não diminui significativamente a adsorção, porque o sólido coagulado ainda contém grande área superficial interna que permanece exposta ao solvente (SKOOG, 1996).

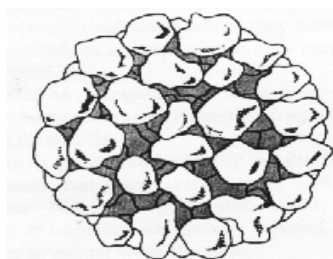


Figura 1.1 Esquema de um precipitado coloidal coagulado (SKOOG, 1996).

2.8 Coprecipitação

Quando um precipitado se forma, este pode conter impurezas que estão relacionadas com a sua natureza e com as condições de formação do mesmo.

O termo coprecipitação é usado para descrever processos onde componentes normalmente solúveis na água-mãe são carregados durante a geração de um precipitado, mesmo que a solução não esteja saturada com a espécie coprecipitada (SKOOG, 1996).

É importante ressaltar que a contaminação de um precipitado por uma substância que exceda ao produto de solubilidade da mesma não constitui o fenômeno de coprecipitação, mas sim precipitação simultânea.

A contaminação pelo fenômeno de coprecipitação pode acontecer por diferentes formas, como descritas a seguir, onde a adsorção na superfície e a formação de cristal misto são processos de equilíbrio, enquanto a oclusão depende da cinética do crescimento do cristal.

2.8.1 Adsorção na superfície

É o fenômeno através do qual íons, moléculas ou átomos ficam retidos preferencialmente na superfície de separação (interface) entre duas fases, por exemplo, uma fase sólida e uma solução. A substância dissolvida (soluto) concentra-se na superfície do sólido, que é denominado adsorvente. Logo, no processo de adsorção, a quantidade de íons, moléculas ou átomos é maior na interface sólido/líquido do que na fase sólida ou na fase líquida.

Segundo Alexéev (1983), a adsorção é um fenômeno reversível, regido por um estado de equilíbrio dinâmico, denominado de equilíbrio de adsorção. O equilíbrio de adsorção é função de vários fatores como concentração do adsorvato, da área superficial específica, da temperatura, da natureza dos íons adsorvidos e das condições de precipitação.

Em sistemas coloidais, o fenômeno de adsorção pode ser explicado termodinamicamente da seguinte maneira: o material adsorvente possui um excesso de energia livre de Gibbs na interface com a fase aquosa, este excesso faz com que as partículas coloidais sejam adsorvidas com o objetivo de diminuir a energia livre de Gibbs do sistema. No processo de adsorção ocorre diminuição da energia livre de Gibbs

(ΔG) porque a diminuição da área interfacial das partículas coloidais ao adsorverem na interface adsorvente/solução é maior do que o aumento da energia livre de Gibbs devido ao aumento de área da interface material adsorvido/solução.

A adsorção reduz o desequilíbrio de forças atrativas que existem na superfície, e, portanto, a energia livre superficial de um sistema heterogêneo (SHAW, 1975).

2.8.2 Inclusão isomórfica ou formação de cristal misto

Neste tipo de coprecipitação, um dos íons da rede cristalina do sólido é substituído por um íon de outro elemento. Para esta troca ocorrer é necessário que o íon coprecipitado tenha dimensão e composição química semelhantes podendo fazer parte da rede cristalina do precipitado sem provocar apreciáveis distorções. Estas condições são alcançadas quando os dois íons tiverem a mesma carga e não diferirem mais que 5% em relação ao tamanho.

2.8.3 Oclusão

Quando o cristal cresce rapidamente durante a formação do precipitado, íons estranhos da camada de contra-íons podem ser capturados ou ocluídos durante o crescimento do cristal, causando imperfeições do mesmo.

Este tipo de coprecipitação é diminuído quando a razão da formação do precipitado é baixa, ou seja, sob condições de baixo grau de supersaturação.

Quando o objetivo é remover cátions metálicos de águas residuárias por meio da coprecipitação, fatores como o tipo e a concentração dos agentes coprecipitantes, pH, força iônica do meio, tempo de contato do precipitado com a solução e velocidade de agitação devem ser otimizados a fim de obter um aumento na coprecipitação.

2.9 Características das argilas e substâncias húmicas

Segundo Di Bernardo (2005), as argilas são constituídas principalmente por argilominerais, além de outros materiais como matéria orgânica, quartzo, mica, pirita, calcita, etc. Os primeiros constituintes básicos das argilas contêm silicatos hidratados de alumínio e de ferro e alguns elementos alcalinos e alcalinos terrosos. Morfologicamente,

as partículas de argila apresentam-se em forma de plaquetas compostas por lâminas muito finas.

Na Tabela 2 estão representadas algumas características das quatro principais categorias de argilas minerais de maior importância no solo.

Tabela 2. Características das quatro principais argilas presentes no solo.

Tipo de argila	Superfície específica (m ² g ⁻¹)	Capacidade de troca catiônica (cmol kg ⁻¹)
Montmorilonita	600 - 800	80 - 150
Caulinita	7 - 30	3 - 15
Ilita	65 - 100	10 - 40
Vermiculita	600 - 800	100 - 150

(STEVENSON, 1994)

Segundo Stevenson (1994), substâncias húmicas são substâncias de cor amarela a preta, de peso molecular elevado, geralmente caracterizadas devido à presença de grupamentos contendo oxigênio, como carboxílicos (COOH), fenólicos ou enólicos (OH), alcoólico (OH) e quinonas (C=O).

Braga (2000) aponta que nenhuma técnica conseguiu isolar uma substância húmica “pura”, mas apenas diminuir o grau de heterogeneidade da mistura. Isso é feito pelo fracionamento com base na solubilidade em diferentes meios. As metodologias mais empregadas são aquelas em que se utilizam soluções de hidróxidos para solubilizar as substâncias húmicas. As principais frações são ácido húmico, insolúvel em pH < 2 e solúvel em maiores valores de pH, ácido fúlvico, solúvel em água e em soluções de ácidos ou bases e humina, insolúvel em água e em soluções de ácidos e de bases para qualquer valor de pH.

A estrutura da macromolécula de um ácido húmico é muito complexa, apresentando anéis aromáticos, cadeias alifáticas e grupos funcionais que podem ser caracterizados por espectrometria na região do infravermelho.

Na Tabela 3 estão representadas as bandas características de espectros de infravermelho de ácidos húmicos.

Uma outra forma de caracterização dos ácidos húmicos é a relação entre as absorvâncias nos comprimentos de onda de 465 nm/665 nm (E₄/E₆), que resulta um valor menor do que 5, razões da ordem de 6,0 a 8,5 caracterizam os ácidos fúlvicos (KONONOVA, 1966).

Segundo Zuddas *et al.* (2003), dado o seu diferente comportamento em soluções eletrolíticas fortes e alcalinas fracas, a matéria orgânica dissolvida sob a forma de ácido

húmico pode limitar ou aumentar a taxa de crescimento de cristais de calcita (CaCO_3), dependendo da concentração e das constantes de adsorção.

Os principais cátions responsáveis pelas interações entre os ácidos húmico e fúlvico com solos argilosos são Ca^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} . O Ca^{2+} não forma complexos de coordenação forte com moléculas orgânicas e deve ser efetivo somente quando ocorrem interações através de ponte (STEVENSON, 1994).

Tabela 3. Bandas de absorção no infravermelho de ácidos húmicos.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3400 – 3300	Estiramento O – H de grupos fenólicos em ligação de hidrogênio (contribuição de O – H alcoólico)
2940 – 2900	Estiramento assimétrico de C – H alifático
2356	Estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$
1720	Estiramento $\text{C}=\text{O}$ de grupos CO_2H e cetonas
1636	Estiramento $\text{C}=\text{O}$ de grupos amida e quinona
1630 – 1600	Estiramento $\text{C}=\text{C}$ de anel aromático, $\text{C}=\text{O}$ de cetonas conjugadas e estiramento de íons COO^-
1504	$\text{C}=\text{C}$ aromático
1456	Deformação angular de C – H alifático, grupos CH_2 e CH_3
1420	Deformação O – H e estiramento C – O de OH fenólico, deformação C – H de grupos CH_2 e CH_3 , estiramento simétrico do íon COO^-
1240	Estiramento C – O e deformação O – H de COOH
1228	Estiramento C – O e deformação angular de O – H de COOH
1120	Estiramento C – O de éteres
1036	Estiramento C – O de álcoois primários
1080 – 1050	Estiramento C – O de polissacarídeo
928	Dímero de ácido carboxílico
820	Deformação angular fora do plano de ligações C – H de anéis aromáticos
748	Aromáticos dissustituídos

(BRAGA, 2000; SILVERSTEIN, 1979)

2.10 Adsorção de Fosfato

Segundo Fontes (1996), a adsorção de fosfato na maioria dos solos tropicais é usualmente atribuída a óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro e alumínio, coletivamente denominados de óxidos de Fe e Al, e caulinita. A adsorção é realizada na presença de grupos Fe-OH e Al-OH na superfície do mineral.

Nos processos de adsorção de fosfato na superfície de argilas, o valor de pH 4,9 é utilizado para garantir que a superfície dos óxidos de ferro presentes estejam carregados positivamente, ou seja, abaixo de seu ponto de carga zero (pcz), que ocorre para valores de pH acima de 7,0.

Solos contendo elevados teores de óxidos de ferro podem ter sua fração argila separada e a superfície destes óxidos modificada para aplicações no tratamento de águas residuárias. Esta modificação da superfície pode torná-la mais susceptível para adsorver cátions, devido à presença de oxigênios livres e carregados negativamente oriundos das espécies de fosfato. Vale ressaltar que, referindo-se ao descarte, a argila não oferece riscos ambientais quando esta é utilizada na sorção de compostos não nocivos.

Adebowale *et al.* (2004) utilizaram caulim modificado com fosfato para sorção de metais pesados (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+}), obtendo resultados satisfatórios.

2.11 Planejamento e otimização de experimentos

O planejamento de experimentos é a atividade estatística mais importante, sendo que a essência de um bom planejamento consiste em arquitetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente a informação desejável, (BARROS NETO *et al.*, 1995).

Em princípio, para realizar o planejamento, o experimentador deve selecionar as variáveis mais importantes para o sistema o qual será estudado. Em seguida, é necessário avaliar quantitativamente as suas influências sobre a resposta de interesse, bem como suas possíveis interações. O próximo passo é construir modelos empíricos que consigam descrever com base na evidência experimental (dados ou observações) o comportamento do processo estudado. Entretanto, pode ser objetivo do pesquisador somente otimizar o seu sistema, isto é, maximizar ou minimizar algum tipo de resposta.

Várias técnicas de otimização de experimentos são utilizadas, neste trabalho será utilizado o Planejamento Experimental para Misturas (CORNELL, 1990).

2.11.1 Planejamento experimental para misturas

Mistura é aqui definida como sendo uma formulação composta por dois ou mais componentes, cuja composição é variável e independente (pelo menos em relação a um

dos componentes). Em uma mistura a quantidade de cada componente é dada em proporção, resultando que a soma de todos eles deve ser sempre igual à unidade, portanto tais componentes (variáveis) não são independentes como em planejamentos fatoriais. Esta interdependência entre os componentes da mistura é mostrada pela Equação (1).

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (\text{onde } q \text{ é igual ao n}^\circ \text{ de componentes}) \quad (1)$$

O objetivo principal de um experimento com misturas é descrever, dentro dos limites experimentais, o comportamento de propriedades de sistemas multicomponentes, a partir de um número limitado de ensaios. Nestes ensaios pré-selecionados, formados pelas misturas dos componentes, são obtidas respostas, decorrentes das propriedades do sistema, que são de alguma maneira otimizadas. Para que se possa prever qual ou quais misturas causam uma otimização na resposta é necessário que uma equação de regressão, relacionada a um modelo polinomial para mistura, seja estimada. Por meio de superfícies de respostas geradas pela equação é possível encontrar o máximo ou o mínimo, dentro dos limites experimentais.

2.11.2 Conceitos Básicos

Em um experimento com misturas, o espaço experimental, denominado de “simplex”, terá dimensão de uma unidade a menos do que o número de componentes (q) utilizado na formulação, ou seja, igual a $(q-1)$. Dessa forma a representação geométrica do espaço experimental consiste de todos os pontos de uma figura regular de dimensão $(q-1)$. Para uma mistura binária o espaço experimental teria apenas uma dimensão e seria representado por uma reta ($x_1 + x_2 = 1$) e cada ponto desta reta representaria uma mistura diferente. Em um experimento fatorial, em que as variáveis são independentes, o espaço experimental seria um quadrado. Para misturas de três componentes o “simplex” é um triângulo equilátero, formado por um plano diagonal contido em um cubo ao passo que para as mesmas variáveis independentes o espaço experimental seria todos os pontos do cubo. A Figura 2 ilustra estas situações.

Para fazer um experimento com misturas é necessário, inicialmente, que seja elaborado um planejamento experimental dentro do espaço experimental citado acima. Os planejamentos experimentais são conjuntos de pontos pré-selecionados dentro do “simplex”, resultantes das combinações dos componentes da mistura. Tais planejamentos proporcionam um melhor ajuste dos modelos matemáticos que deverão

descrever o comportamento do sistema. Dois tipos de planejamentos mais utilizados são o “Simplex-Lattice” e o “Simplex-Centroid”, ambos propostos por Scheffé (SCHEFFÉ, 1963).

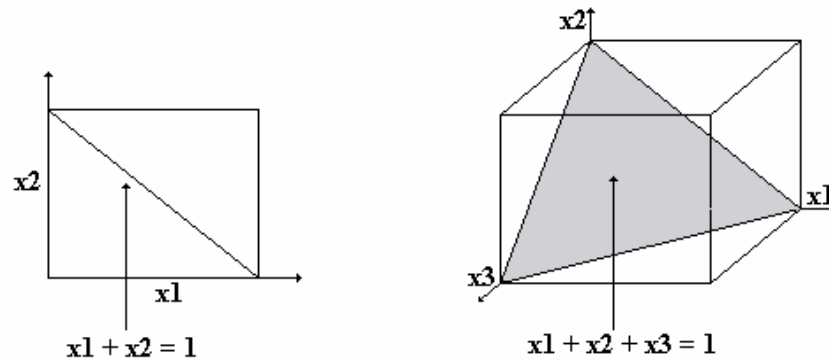


Figura 2. Ilustração dos espaços experimentais para duas e três variáveis de mistura, inseridos nos espaços experimentais de variáveis independentes.

O “Simplex-Lattice”, Figura 3a, consiste de um arranjo simétrico de pontos referidos como $\{q,m\}$, onde q é o número de componentes da mistura e m é o grau do polinômio a ser ajustado. As proporções assumidas por cada componente dão um número de pontos igual a $(m + 1)$ simetricamente espaçados de 0 até 1.

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \frac{3}{m}, \dots, 1 \text{ onde } i = 1, 2, 3, \dots, q \quad (1.1)$$

Utilizando a Equação (1.1) para obter um planejamento para três componentes, prevendo o ajuste de um modelo de grau 3, temos um arranjo de dez pontos nos lados, vértices e centro do triângulo representado por:

$$(x_1, x_2, x_3) = (1,0,0); (0,1,0); (0,0,1); (1/3,2/3,0); (1/3,0,2/3); (0,1/3,2/3); (2/3, 1/3, 0); (2/3, 0, 1/3), (0,2/3,1/3); (1/3,1/3,1/3)$$

O total de ensaios no “Simplex-Lattice” é definido pelo número de componentes (q) e pelo grau do polinômio (m) e pode ser obtido pela Equação (1.2).

$$C_m^{q+m-1} = \frac{(q+m-1)!}{m!(q-1)!} \quad (1.2)$$

O “Simplex-Centroid”, Figura 3b, envolve observações consistindo de todos os subconjuntos dos (q) componentes, mas somente nas misturas onde esses componentes

aparecem em iguais proporções. Neste planejamento um número de $(2^q - 1)$ observações é utilizado, o que reduz o número de ensaios necessários para fazer um experimento.

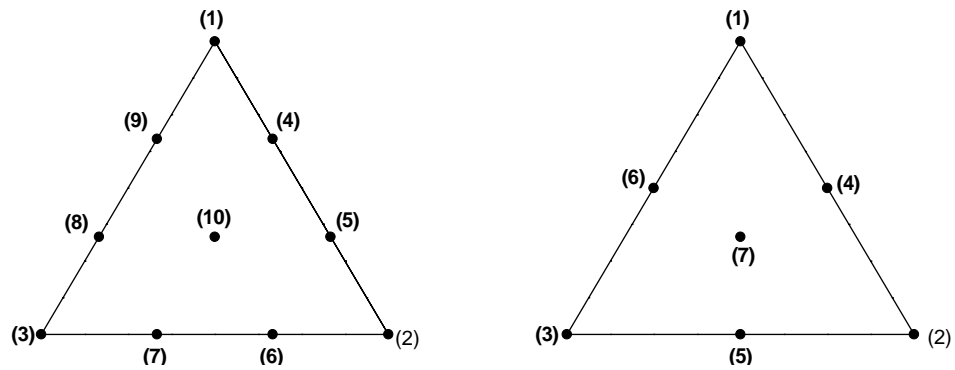


Figura 3. Ilustração do Planejamento (a) “Simplex Lattice” e (b) “Simplex Centróide”.

A partir dos valores das respostas obtidas propõem-se os modelos matemáticos e avaliam-se estes modelos para determinação do mais adequado para aquela mistura. O primeiro passo é a determinação dos coeficientes do modelo.

Quando os valores da resposta são obtidos dos pontos do planejamento experimental, os coeficientes “b” dos modelos podem ser obtidos utilizando o método dos mínimos quadrados, com o auxílio da Equação (2).

$$B = (X^t \cdot X)^{-1} \cdot X^t \cdot Y \quad (2)$$

onde Y é o vetor coluna de dimensão (N x 1) contendo os valores da resposta para cada ensaio. Cada linha da matriz X, de dimensão (N x p), corresponde a uma mistura e contém a mesma ordem vertical do vetor Y e B é um vetor coluna de dimensão (p x 1) formado pelos coeficientes do modelo. Sendo p o numero de parâmetros do modelo.

Cada coeficiente estimado tem um erro associado a ele devido ao planejamento e às repetições. Assumindo-se que os erros são independentes entre si e uniformemente distribuídos, a estimativa das variâncias dos coeficientes pode ser obtida através da Equação (3), a partir da diagonal principal da matriz das variâncias e covariâncias dos elementos de B e da variância global das repetições.

$$\text{var}(\mathbf{B}) = (\mathbf{X}^t \cdot \mathbf{X})^{-1} S_p^2 \quad \text{e} \quad S_p^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{u=1}^t \frac{(y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (r_i - 1)} \quad (3)$$

onde: n = número de conjuntos experimentais;

r = repetições;

$t = n^{\circ}$ de repetições dentro de cada conjunto experimental;

$S_p^2 =$ variância global.

Os modelos quadrático e cúbico especial, por exemplo, podem ser ajustados aos dados de um planejamento experimental. Para escolher qual deles descreve melhor o experimento são usados testes de significância estatística que são obtidos da análise de variância para cada modelo. A análise de variância fornece informações separadas para cada fonte de variação, sendo elas dadas na forma de somatório e matricial, respectivamente:

“Soma dos Quadrados Total” (SQT), que fornece a variação total no conjunto de respostas com $(N - 1)$ graus de liberdade, sendo N o n° total de ensaios. U é um vetor de dimensão $(1 \times N)$.

$$SQT = \sum_{u=1}^N (y_u - \bar{y})^2 \quad SQT = \mathbf{Y}'\mathbf{Y} - \frac{(\mathbf{UY})^2}{N} \quad (4)$$

“Soma dos Quadrados dos Desvios” (SQD), mostra os desvios entre os valores estimados, \hat{y} , e os observados, y , com $(N - p)$ graus de liberdade, sendo (p) o n° de coeficientes do modelo.

$$SQD = \sum_{u=1}^N (y_u - \hat{y}_u)^2 \quad SQD = \mathbf{Y}'\mathbf{Y} - \mathbf{B}'\mathbf{X}'\mathbf{Y} \quad (5)$$

“Soma dos Quadrados da Regressão” (SQR), é a diferença entre as somas de quadrados com $(p - 1)$ graus de liberdade. Representa a porção da SQT atribuída à equação da regressão ajustada.

$$SQR = SQT - SQD = \sum_{u=1}^N (\hat{y}_u - \bar{y})^2 \quad SQR = \mathbf{B}'\mathbf{X}'\mathbf{Y} - \frac{(\mathbf{UY})^2}{N} \quad (6)$$

Para testar a significância da regressão sobre x_1, x_2, \dots, x_q ao nível α de probabilidade, usa-se o teste F que é obtido da análise de variância com $(p - 1)$ e $(N - p)$ graus de liberdade:

$$F = \frac{SQR / (p - 1)}{SQD / (N - p)} \quad (7)$$

O teste F calculado é então comparado com o F tabelado, $F_{\text{tab.}} = F_{(p-1, N-p, \alpha)}$. Se o valor de $F_{\text{calc.}}$ for maior do que o valor do $F_{\text{tab.}}$, então considera-se que a regressão é significativa ao nível α de probabilidade. Isto significa que pelo menos uma das p variáveis está influenciando significativamente a resposta, no entanto, o teste F da regressão não indica qual ou quais coeficientes são significativos. Neste caso utiliza-se o teste t de STUDENT, Equação (8), para testar cada coeficiente associado a

$\sum_{i=1}^n (r_i - 1)$ graus de liberdade. Desta maneira eliminam-se os coeficientes que não são significativos.

$$t_{calc.} = \frac{\hat{b}}{\sqrt{\text{var}(\hat{b})}} \quad (8)$$

Quando ambos os modelos quadrático e cúbico especial, por exemplo, forem significativos em um determinado experimento, então se usa um outro teste F que compara a redução na soma quadrática do desvio por unidade de parâmetros adicionada, com a própria média quadrática do modelo contendo um maior número de parâmetros. Para o caso dos modelos cúbico especial e quadrático, testa-se a hipótese $H_0: \beta_{123} = 0$, ou seja, verifica-se se o termo cúbico é estatisticamente igual a zero. O teste F para testar a hipótese de nulidade do modelo é:

$$F_{calc.} = \frac{[(SQD_{red.} - SQD_{comp.}) / d]}{[SQD_{comp.} / (N - p)]} \quad (9)$$

A hipótese de nulidade H_0 é rejeitada sempre que o valor de $F_{calc.}$ exceda o valor do $F_{tab.}$, com (d e N-p) graus de liberdade, e neste caso o modelo cúbico especial seria escolhido.

Outro parâmetro estatístico usado para avaliar a qualidade do ajuste é o coeficiente de determinação múltiplo, R^2 , Equação (10).

$$R^2 = 1 - \frac{QMD}{QMT} = 1 - \frac{\sum_{u=1}^N (y_u - \hat{y}_u)^2 / (N - p)}{\sum_{u=1}^N (y_u - \bar{y})^2 / (N - 1)} \quad (10)$$

Uma maneira mais segura de avaliar a qualidade do ajuste do modelo é fazer o teste F para falta de ajuste. Neste caso é necessário fazer alguns ensaios a mais do que aqueles suficientes para estimar os coeficientes do modelo. Estes ensaios são chamados de pontos de verificação e são feitos nas regiões do simplex mais deficientes de pontos, conseqüentemente o número de ensaios do experimento é maior do que o número de parâmetros do modelo, de maneira que a SQD é composta da soma dos quadrados da falta de ajuste (SQFA) e da soma dos quadrados devido às repetições, também chamada de soma dos quadrados do erro puro (SQEP).

$$SQEP = \sum_{l=1}^n \sum_{u=1}^r (y_{lu} - \bar{y}_l)^2 \text{ com } (N - n) \text{ graus de liberdade e } SQFA = SQD - SQEP \quad (10.1)$$

Com (n - p) graus de liberdade, o teste da falta de ajuste é obtido através da Equação (11).

$$F_{calc.} = \frac{(SQFA).(N - n)}{(SQEP).(n - p)} \quad (11)$$

A hipótese da falta de ajuste é aceita, a um nível α de probabilidade, quando o valor do $F_{calc.}$ é maior do que o $F_{tab.} = F_{(n-p, N-n, \alpha)}$. Neste caso o modelo não é adequado para descrever o comportamento do sistema.

Na Tabela 4 estão representadas as principais informações acerca da análise de variância do modelo, a ANOVA (Análise of Variance).

Tabela 4. Análise da variância do modelo ajustado.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de g. l.	Média Quadrática	Teste F
Regressão	SQR	p - 1	SQR/(p - 1)	QMR/QMD
Desvio	SQD	N - p	SQD/(N - p)	
Falta de Ajuste	SQFA	n - p	SQFA/(n - p)	QMFA/QMEP
Erro Puro	SQEP	N - n	SQEP/(N - n)	-
Total	SQT	N - 1	-	-

Na interpretação dos coeficientes do modelo, se a resposta varia linearmente com os componentes da mistura, ou seja, os componentes agem de maneira aditiva, então se têm apenas o modelo linear e não existe efeito de interação entre os componentes da mistura. Quando existem interações binárias entre os componentes da mistura, o comportamento do sistema é melhor descrito por um modelo quadrático e, neste caso, temos duas situações: (i) se a resposta é maior do que a esperada de um modelo linear, ou seja, $b_{ij} > 0$, esta relação não linear é denominada de sinergismo e é uma interação preferível para quem quer aumentar a resposta em função dos componentes; (ii) se $b_{ij} < 0$, então a resposta é menor do que a esperada de um modelo linear e têm-se o antagonismo entre as variáveis. O coeficiente b_{ijk} só aparece quando o sistema é descrito por um modelo cúbico, ou cúbico especial, e também, neste caso, podem ocorrer efeitos antagônicos ou sinérgicos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e Instrumentos utilizados

- A água utilizada foi destilada e deionizada posteriormente.
- Os reagentes utilizados foram:
 - ✓ Sulfato férrico P.A. ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), com o $n = 10$, valor calculado no laboratório.
 - ✓ Sulfato de alumínio P.A. ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), com $n = 16$.
 - ✓ Sulfato de manganês P.A. ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).
 - ✓ Fosfato de sódio dibásico (anidro) P.A. (Na_2HPO_4).
 - ✓ Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 32,0% m/v.
 - ✓ Ácido sulfúrico P.A. (H_2SO_4).
 - ✓ Ácido nítrico (HNO_3) mínimo 65%.
 - ✓ Tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$).
 - ✓ Cloreto de potássio P.A. (KCl).
 - ✓ Bicarbonato de sódio P.A. (NaHCO_3).
 - ✓ Hidróxido de amônio (NH_4OH) 32%.
 - ✓ Ácido Clorídrico P.A. (HCl).
 - ✓ Nitrato de Prata P.A. (AgNO_3).
 - ✓ Carbonato de Cálcio precipitado seco (CaCO_3).
 - ✓ Oxalato de sódio P.A. $[(\text{COONa})_2]$.
- Balões volumétricos (aferidos), béqueres, erlenmeyers, pipetas volumétricas (aferidas), funil de vidro, funil de vidro sinterizado com diâmetro médio dos poros de

4,0 μm , pistilo, gral, placa de petri, cápsula de porcelana, balão inflável de borracha, gás nitrogênio, espátulas, vidro de relógio, termômetro, pipeta de Pasteur, papel higiênico, proveta de 1,0 L;

- Potenciômetro de bancada, MS TECNOPON, Instrumentação Científica, equipado com eletrodo de vidro combinado com eletrodo de referência de Ag/AgCl para medidas de pH.
- Balança semi – analítica, Bel Engineering.
- Os espectros de infravermelho foram obtidos, utilizando-se pastilhas de brometo de potássio (KBr), por espectrofotômetro de IV médio, marca PERKIN ELMER, modelo 1000.
- Espectrofotômetro de absorção atômica Varian – modelo SpectrA A-200.
- Titulador Potenciométrico, baseado no potenciômetro Orion acoplado com computador.
- Agitador automático, Fisaton.
- Centrífuga Excelsa Baby II, Modelo 206 – R, FANEM.
- Espectrofotômetro UV – Visível, U2000, marca HITACHI.
- Chapa aquecedora, Tecnal TE 085.
- Papel de filtração lenta, J. Prolab, Maioria dos poros 8 μm .
- Papel de filtração lenta, CAAL, Porosidade 2,0 μm .
- Condutivímetro, Jenway 4010 Conductivity Meter.

3.2 Coleta, estoque e filtração do efluente

A amostra de água branca foi advinda do setor referente à fabricação de papel de indústria de celulose e papel localizada no Estado da Bahia (BA). A amostra foi armazenada em câmara fria próximo a 4°C durante os ensaios.

As amostras de efluente bruto da Máquina de Papel (MP) foram filtradas em papéis de filtro de filtração lenta para evitar interferência dos sólidos suspensos, visto que o objetivo é o estudo da remoção dos íons Ca^{2+} do efluente.

3.3 Titulação potenciométrica do efluente

A curva de titulação potenciométrica é obtida a partir do potencial medido no decorrer da titulação em função do volume de titulante adicionado, determinando o ponto de equivalência da mesma.

O ponto de equivalência/inflexão sugere a existência de grupamentos capazes de interagir com o cálcio presente no efluente.

Para a realização das titulações potenciométricas foi utilizado um titulador potenciométrico automático acoplado a um microcomputador, desenvolvido no próprio laboratório. Dois procedimentos foram empregados na preparação do efluente para a titulação potenciométrica:

- Procedimento 1: 25,0 mL de efluente filtrado em papel de filtragem lenta teve seu pH ajustado até 2,0 com HCl e submetido à titulação potenciométrica com NaOH 0,025 mol L⁻¹ padronizado, com incremento de volume de 0,2 mL até pH = 12,0.
- Procedimento 2: 25,0 mL de efluente filtrado em papel de filtragem lenta teve seu pH ajustado até 12,0 com NaOH e submetido à titulação potenciométrica com HCl 0,022 mol L⁻¹ padronizado, com incremento de volume de 0,2 mL até pH = 2,0.

3.4 Preparo e padronização dos agentes coagulantes

Os agentes coagulantes sulfato de alumínio e sulfato de manganês foram preparados pesando-se as respectivas massas em balança semi-analítica e diluindo-se em água deionizada. No caso do sulfato férrico, este foi diluído na presença de ácido sulfúrico concentrado.

A confirmação das concentrações das soluções preparadas foi realizada pela leitura das soluções, acidificadas e em duplicata por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA), nos comprimentos de onda dos respectivos elementos (exceto o manganês, pois não apresentou resultados satisfatórios).

3.5 Metodologia de extração de ácido húmico do húmus

O húmus foi obtido junto ao comércio local em Viçosa (MG). A metodologia de extração de ácido húmico do húmus baseou-se nos trabalho de Braga (2000), sendo descrita a seguir:

- Adicionaram-se aproximadamente 350,0 mL de hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em frasco de vidro, em torno de 100,0 gramas de húmus e borbulhou-se gás nitrogênio (para expulsar os gases, principalmente oxigênio, que permaneceu no recipiente) por 5 minutos. Foi acoplado um balão inflável de borracha, preenchido com gás nitrogênio, no dispositivo para reprodução de atmosfera inerte.
- O sistema foi agitado com agitador automático por aproximadamente 23 horas. Após o período de agitação, a solução resultante foi centrifugada. Em seguida o pH foi regulado próximo a 1,0 com solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1:1 em erlenmeyer de 1,0 L.
- A solução foi aquecida a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos e deixada em repouso por 16 horas.
- Parte do sobrenadante foi succionado, sendo o material restante centrifugado.
- O sólido resultante foi lavado com ácido sulfúrico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e centrifugado três vezes.
- Após a lavagem com ácido, o sólido foi lavado com água deionizada e centrifugado três vezes.
- O sólido (ácido húmico) obtido foi seco em estufa a 60° C por aproximadamente 16 horas e guardado em frasco de vidro.

O ácido húmico foi caracterizado por espectrometria de infravermelho e pela relação entre as absorvâncias de uma solução do ácido húmico 0,1% m/v diluído com solução de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ NaHCO_3 e NaOH supersaturado nos comprimentos de onda de 465 nm e 665 nm (A solução deste ácido húmico foi utilizada somente para leitura das absorvâncias).

3.6 Metodologia de extração da argila do solo

O solo que foi utilizado é classificado como latossolo perférrico ($36,0 < \% \text{Fe}_2\text{O}_3 < 50,0$), coletado na região de Ouro Preto (MG). A metodologia de extração baseou-se no trabalho de Reis (1992), sendo descrita a seguir:

- Pesou-se 100,0 gramas de solo em balança semi-analítica, adicionando-se em proveta de 1,0 L.
- Adicionou-se aproximadamente 400,0 mL de solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) 10,0 % v/v e agitou-se manualmente por um período de 10 minutos.
- Aferiu-se o volume para 1,0 L com a solução de hidróxido de amônio e deixou-se em repouso por aproximadamente 8 horas.
- Retirou-se por sifonação uma quantidade de suspensão referente a 10,0 cm da proveta, a partir da superfície do líquido (Jackson, 1967, *apud* Reis, 1992), reservando-se em erlenmeyer de 1,0 L.
- Aferiu-se novamente o volume da proveta para 1,0 L com a solução de hidróxido de amônio, agitou-se manualmente e deixou-se em repouso por um período de aproximadamente 8 horas. O procedimento de adição de NH_4OH 10 % e retirada da alíquota referente a 10 cm da proveta foi repetido por 7 vezes.
- As suspensões de argila succionadas foram armazenadas e floculadas com ácido clorídrico, sendo posteriormente centrifugadas e lavadas com água deionizada. Foram realizados testes de cloreto (Cl^-) com as suspensões de argila lavadas, filtrando-se as suspensões em papel de filtração lenta e adicionando-se nitrato de prata $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a ausência de precipitados de cloreto de prata (AgCl) indicaram o término da lavagem.
- As suspensões lavadas foram secas em estufa a 50°C por 5 dias, maceradas com pistilo/gral e armazenadas em recipiente de plástico.

3.7 Modificação da superfície da argila com fosfato dibásico de sódio (Na_2HPO_4)

A metodologia de modificação da superfície dos óxidos presentes na argila extraída baseou-se em estudos de Reis (1992), sendo descrita a seguir:

- Pesou-se 4,000 g de argila e adicionou-se a um volume de 400,0 mL de fosfato dibásico de sódio (Na_2HPO_4) na concentração de $99,3 \text{ mg L}^{-1}$ em fósforo (P)

previamente ajustado em $\text{pH} = 4,9$ com hidróxido de sódio e ácido sulfúrico. A suspensão foi agitada por aproximadamente 8 horas com agitação automática, deixando-se em repouso por aproximadamente 14 horas. Observou-se nas primeiras horas de repouso a incidência de fungos, desta forma adicionou-se 3 gotas de tolueno como fungicida (Fontes, 1996).

- A suspensão foi centrifugada e o sólido decantado lavado 2 vezes com água deionizada para retirar o excesso de íons hidrogênio fosfato presentes.
- Um teste qualitativo foi realizado para identificar a presença de fosfato, filtrando-se a suspensão em funil de vidro sinterizado de porosidade de aproximadamente $4 \mu\text{m}$, adicionando-se molibdato de amônio e acidificando-se com ácido nítrico concentrado, a presença da cor amarela identificaria o fosfato (BELLATO *et al.*, 2005). Depois da primeira lavagem, o filtrado da suspensão apresentou-se fracamente amarelado, sendo lavado novamente. No entanto, após a segunda lavagem, a suspensão ultrapassava os poros do funil de vidro sinterizado, a partir deste ponto considerou-se como lavada a argila.
- A suspensão foi adicionada em placa de petri e cápsula de porcelana para secagem à temperatura ambiente e na estufa a 50°C por 5 horas. O sólido foi reservado para posteriores testes.

A adsorção foi caracterizada através de espectrometria de infravermelho da argila na presença e ausência de fosfato dibásico de potássio.

3.8 Preparo dos ensaios de coprecipitação/adsorção de cálcio do efluente filtrado

Os ensaios de coprecipitação/adsorção foram realizados à temperatura ambiente, em tubos de ensaios graduados de 50,0 mL, com um período de repouso, após o ajuste de pH com hidróxido de sódio e ácido sulfúrico sob agitação automática, de 15 a 19 horas. O objetivo do tempo de repouso foi a sedimentação da fase sólida. Nos ensaios para confecção do chamado branco, ou seja, na ausência de coagulante, utilizou-se água deionizada e o mesmo período de repouso.

Ensaio preliminares foram realizados envolvendo a coprecipitação de cálcio do efluente filtrado (em papel de filtragem lenta com diâmetro médio dos poros de $8,0 \mu\text{m}$) com sulfato férrico $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, sulfato de alumínio $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido húmico $0,002 \text{ \% m/v}$.

A metodologia adotada nestes ensaios preliminares foi a mistura do coagulante com o efluente filtrado na mesma proporção (10,0 mL) e ajuste de pH, sendo a concentração final do coagulante de $0,0005 \text{ mol L}^{-1}$. Quando utilizado o ácido húmico, o volume de coagulante utilizado foi de 5,0 mL, igual volume de ácido húmico e 10,0 mL de efluente filtrado, resultando nas concentrações finais de coagulante $0,00025 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido húmico 0,0005 % m/v.

A utilização de ácido húmico na tentativa de remoção de cálcio do efluente é justificada pela presença em sua estrutura de grupamentos carboxílicos e fenólicos que podem interagir com o cálcio solúvel. No entanto, o ácido húmico foi aplicado juntamente com os coagulantes para que não permanecesse em solução. Segundo Cheng (2002), o ácido húmico é removido de soluções contendo sulfato poliférrico (complexo polinuclear de Fe (III)) através dos mecanismos de coagulação e adsorção na faixa de pH entre 4,0 e 10,0.

Após o tempo de repouso, uma alíquota de 5,0 mL foi retirada do sobrenadante dos tubos, adicionada em balão volumétrico de 100,0 mL juntamente com 10,0 mL de cloreto de potássio (KCl) 10,0 % m/v (resultando em uma concentração de KCl de 1,0 %) e 0,2 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3) para acidificação do meio. O balão era completado com água deionizada e determinava-se a concentração total de cálcio presente por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA).

Nos ensaios posteriores, a metodologia adotada concentrou-se principalmente no mecanismo de adsorção e as concentrações de coagulantes e de ácido húmico foram aumentadas.

Levando-se em consideração, que em valores de pH abaixo de 4,0, o bicarbonato (HCO_3^-) presente no efluente se converteria em ácido carbônico (H_2CO_3), resultando na perda do carbonato (CO_3^{2-}), os ensaios posteriores foram realizados com aumento do valor de pH da solução dos coagulantes, sulfato férrico e sulfato de alumínio, até próximo ao valor a ser ajustado ($\pm 0,5$ unidades de pH) para depois adição do efluente e reajuste de pH. Os volumes de solução de coagulantes e de efluentes utilizados foram de 15,0 mL, volume necessário para realização da medida de pH no eletrodo de vidro.

O valor do pH da solução de sulfato férrico $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ foi de 1,5 e do sulfato de alumínio $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ de 3,3. Desta forma, este procedimento foi adotado para evitar a perda de carbonato (CO_3^{2-}) que poderia auxiliar na remoção do Ca^{2+} como carbonato de cálcio (CaCO_3).

Nos ensaios com a utilização de sulfato de manganês $0,002 \text{ mol L}^{-1}$, não houve necessidade deste procedimento, já que o pH da solução deste coagulante foi de 6,3. Assim os volumes de coagulante e efluente utilizados foram de 10,0 mL.

Nos ensaios com a utilização de ácido húmico 0,01 % m/v, também não houvera necessidade daquele procedimento, já que o pH da solução de ácido húmico foi de 12,0. Neste caso foram utilizados volumes de coagulante e ácido húmico de 5,0 mL, de forma a obter as concentrações na mistura com o efluente de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato férrico ou de alumínio e de 0,0025 % m/v de ácido húmico.

3.9 Planejamento Experimental

A partir dos resultados obtidos na remoção de cálcio do efluente, foram realizados dois planejamentos experimentais para misturas do tipo “Simplex Centroid”, sendo a resposta dada em função da porcentagem de cálcio removido da solução. Os componentes utilizados foram $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Ácido Húmico e Argila Fosfatada, os pontos do planejamento estão representados na Tabela 5.

Tabela 5. Planejamento Experimental para Misturas do tipo “Simplex-Centroid”.

Ensaio	X_1 (%)	X_2 (%)	X_3 (%)	Resposta*
1	100	0	0	Y_1
2	0	100	0	Y_2
3	0	0	100	Y_3
4	50	50	0	Y_{12}
5	50	0	50	Y_{13}
6	0	50	50	Y_{23}
7	33.33	33.33	33.33	Y_{123}
8	66.67	16.67	16.67	Y_{11123}
9	16.67	66.67	16.67	Y_{12223}
10	16.67	16.67	66.67	Y_{12333}

* a notação Y_i referem-se às proporções de cada componente i na mistura.

Os pontos 8, 9 e 10 no simplex são utilizados para testar a falta de ajuste do modelo.

3.9.1 Planejamento Experimental 1

Na Tabela 6 estão representados os pontos do Planejamento Experimental 1 e os respectivos volumes dos componentes utilizados em cada ensaio.

Tabela 6. Planejamento Experimental para Misturas do tipo “Simplex-Centroid” e respectivos volumes.

Ensaio	X ₁ (%)	X ₂ (%)	X ₃ (%)	Volumes (mL) de Fe ₂ (SO ₄) ₃ 0,002 M	Volumes (mL) de Fe ₂ (SO ₄) ₃ 0,002 M / Ácido H. 0,01% m/v	Volumes (mL) de Fe ₂ (SO ₄) ₃ 0,002 M/ Argila Fosfatada 0,005%
1	100	0	0	12,0	0,0 / 0,0	0,0 / 0,0
2	0	100	0	0,0	6,0 / 6,0	0,0 / 0,0
3	0	0	100	0,0	0,0 / 0,0	6,0 / 6,0
4	50	50	0	6,0	3,0 / 3,0	0,0 / 0,0
5	50	0	50	6,0	0,0 / 0,0	3,0 / 3,0
6	0	50	50	0,0	3,0 / 3,0	3,0 / 3,0
7	33.33	33.33	33.33	4,0	2,0 / 2,0	2,0 / 2,0
8	66.67	16.67	16.67	8,0	1,0 / 1,0	1,0 / 1,0
9	16.67	66.67	16.67	2,0	4,0 / 4,0	1,0 / 1,0
10	16.67	16.67	66.67	2,0	1,0 / 1,0	4,0 / 4,0

X₁ = Fe₂(SO₄)₃ 0,002 mol L⁻¹, X₂ = Fe₂(SO₄)₃ 0,002 mol L⁻¹/Ácido Húmico 0,01 % m/v e X₃ = Fe₂(SO₄)₃ 0,002 mol L⁻¹/Argila Fosfatada 0,005 % m/v.

Os componentes foram adicionados na seguinte ordem: sulfato férrico + ácido húmico (quando presente) + 1 gota de NaOH 32,0% + efluente + argila fosfatada (quando presente) e pH ajustado em 9,0.

A solução de hidróxido de sódio foi adicionada para elevar o pH, saindo da região de elevada acidez da solução de sulfato férrico, provocando desta forma a precipitação do CaCO₃, em seguida o pH foi regulado em 9,0 para baixar o valor da condutividade. A partir da concentração residual de cálcio avaliaram-se as possíveis interações dos componentes utilizados e Ca²⁺/CaCO₃ remanescentes em solução.

A Figura 4 representa os pontos estudados na região experimental do planejamento 1.

A cada ensaio foram adicionados 12,0 mL de efluente filtrado em papel de filtro tarja azul (diâmetro médio dos poros de 2,0 µm), resultando um volume total de 24,0 mL. Portanto, as concentrações dos componentes representados pelas variáveis sofreram diluições de no mínimo duas vezes (quando utilizado 12,0 mL do componente) e no máximo vinte e quatro vezes (quando utilizado 1,0 mL do componente).

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, em tubos de ensaios graduados de 50,0 mL, com um período de repouso, após o ajuste de pH com hidróxido de sódio e ácido sulfúrico sob agitação automática, de 15 a 19 horas. O objetivo do tempo de repouso foi a sedimentação da fase sólida. Após o tempo de repouso, uma

alíquota de 5,0 mL foi retirada do sobrenadante dos tubos, adicionada em balão volumétrico de 100,0 mL juntamente com 10,0 mL de cloreto de potássio (KCl) 10,0 % m/v (resultando em uma concentração de KCl de 1,0 %) e 0,2 mL de ácido nítrico concentrado (HNO₃) para acidificação do meio. O balão era aferido e determinava-se a concentração total de cálcio presente por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA).

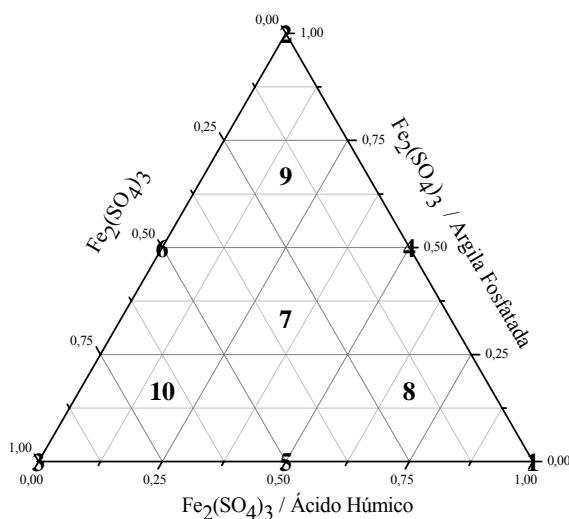


Figura 4. Pontos estudados na região experimental de acordo com o planejamento 1.

As concentrações de ferro que permaneceram no sobrenadante após os ensaios foram avaliadas através da acidificação de aproximadamente 5,0 mL do sobrenadante com HCl 1:1 e submetidos à análise por Espectrofotometria de absorção atômica.

Na determinação dos valores de condutividade dos ensaios, a solução utilizada para calibração foi de 0,746 g L⁻¹ de cloreto de potássio (KCl). Segundo o manual do aparelho, esta concentração refere-se a uma solução de KCl 0,01 mol L⁻¹ com uma condutividade de 1413 μS cm⁻¹ a 25,0 °C.

Além da condutividade, os valores de pH após o tempo de repouso foram determinados com eletrodo de vidro.

Os ensaios foram realizados em duplicata.

Os dados obtidos foram processados no Programa Statistica 7, StatSoft.

3.9.2 Planejamento Experimental 2

Na Tabela 7 estão representados os pontos do Planejamento Experimental 2 e os respectivos volumes dos componentes utilizados em cada ensaio.

Tabela 7. Planejamento Experimental para Misturas do tipo “Simplex-Centroid” e respectivos volumes.

Ensaio	X ₁ (%)	X ₂ (%)	X ₃ (%)	Volumes (mL) de Al ₂ (SO ₄) ₃ 0,001 M	Volumes (mL) de Al ₂ (SO ₄) ₃ 0,002 M/ Ácido H. 0,01% m/v	Volumes (mL) de Al ₂ (SO ₄) ₃ 0,002 M/ Argila Fosfatada 0,005%
1	100	0	0	12,0	0,0 / 0,0	0,0 / 0,0
2	0	100	0	0,0	6,0 / 6,0	0,0 / 0,0
3	0	0	100	0,0	0,0 / 0,0	6,0 / 6,0
4	50	50	0	6,0	3,0 / 3,0	0,0 / 0,0
5	50	0	50	6,0	0,0 / 0,0	3,0 / 3,0
6	0	50	50	0,0	3,0 / 3,0	3,0 / 3,0
7	33.33	33.33	33.33	4,0	2,0 / 2,0	2,0 / 2,0
8	66.67	16.67	16.67	8,0	1,0 / 1,0	1,0 / 1,0
9	16.67	66.67	16.67	2,0	4,0 / 4,0	1,0 / 1,0
10	16.67	16.67	66.67	2,0	1,0 / 1,0	4,0 / 4,0

X₁ = Al₂(SO₄)₃ 0,001 mol L⁻¹, X₂ = Al₂(SO₄)₃ 0,002 mol L⁻¹/Ácido Húmico 0,01 % m/v e X₃ = Al₂(SO₄)₃ 0,002 mol L⁻¹/Argila Fosfatada 0,005 % m/v.

Os componentes foram adicionados na seguinte ordem: sulfato de alumínio + ácido húmico (quando presente) + 1 gota de NaOH 16,0% + efluente + argila fosfatada (quando presente) e pH ajustado em 8,0. A base foi adicionada com o mesmo objetivo do planejamento 1.

A Figura 5 representa os pontos estudados na região experimental do planejamento 2.

A cada ensaio foram adicionados 12,0 mL de efluente filtrado em papel de filtro tarja azul (diâmetro médio dos poros de 2,0 µm), resultando um volume total de 24,0 mL. Portanto, as concentrações dos componentes representados pelas variáveis sofreram diluições de no mínimo duas vezes (quando utilizado 12,0 mL do componente) e no máximo vinte e quatro vezes (quando utilizado 1,0 mL do componente).

Os ensaios foram realizados da mesma forma que no Planejamento Experimental 1, assim como as análises de cálcio e alumínio, que permaneceram no sobrenadante (semelhante à análise de ferro), condutividade e pH.

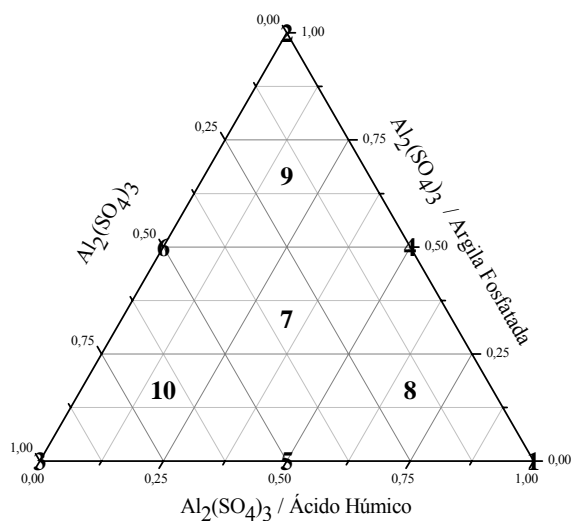


Figura 5. Pontos estudados na região experimental de acordo com o planejamento 2.

Os ensaios foram realizados em duplicata.

Os dados obtidos foram processados no Programa Statistica 7, StatSoft.

3.10 Remoção de cálcio do efluente através de precipitação com oxalato de sódio

Os ensaios de precipitação foram realizados em tubos de acrílico de aproximadamente 100 mL e na temperatura ambiente.

A metodologia de precipitação e remoção de cálcio do efluente filtrado consistiu-se na adição de 25,0 mL de efluente em tubo de acrílico, 5,0 mL da solução de oxalato, agitação por aproximadamente 4 minutos em agitador automático e centrifugação por aproximadamente 10 minutos. A determinação da concentração de cálcio no sobrenadante foi realizada coletando-se 2,0 mL do sobrenadante dos tubos e adicionando-se em balão de 100,0 mL, além de 10,0 mL de KCl 10,0 % e 0,3 mL de HNO₃ concentrado e submetendo-se à análise por EAA.

Após a retirada da alíquota de 2,0 mL, a condutividade e o pH do sobrenadante foram determinados.

Um branco foi realizado através da adição de 25,0 mL de efluente em tubo, centrifugação por 10 minutos e determinação do teor de cálcio por EAA.

As concentrações de oxalato utilizadas foram baseadas na concentração de cálcio e na solubilidade do oxalato de cálcio.

A concentração residual de oxalato foi estimada através da diferença entre a concentração inicial e a concentração que reagiu com o Ca^{2+} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do efluente

O efluente utilizado, denominado de água branca, é originário do setor de fabricação do papel, mais precisamente da máquina de papel.

Segundo a empresa fornecedora do efluente ao Laboratório de Celulose e Papel, os seguintes compostos estão presentes na água branca: sulfato, amido, polímeros catiônicos (floculantes), PCC (carbonato de cálcio precipitado), sílica (é um dos componentes de retenção microparticulado de cargas e fibras, forma uma emulsão que tem função de auxiliar a retenção da fibra de celulose e dos aditivos como o PCC na folha de papel), refugo (papel produzido internamente, mas que por algum motivo, volta para a máquina de papel, para o reprocessamento, ou seja, dissolvem o papel e usam a massa para confeccionar uma nova folha) e polpa para o formador (massa de polpa com baixa consistência, próximo a 1% massa/água, que vai para a máquina para formar a folha).

Os valores de pH e de condutividade do efluente filtrado à temperatura ambiente foram iguais a 8,3 e $1168 \mu\text{S cm}^{-1}$, respectivamente.

A dureza relativa a cálcio do efluente filtrado foi $249,7 \text{ mg L}^{-1}$ em CaCO_3 , desta forma a água branca pode ser classificada no mínimo como dura.

Para cada volume de efluente filtrado determinou-se a concentração de cálcio em função do pH, para tomar como o branco da coprecipitação/adsorção. Observou-se que dependendo do número de filtrações e do tipo de papel de filtro utilizado, a concentração de cálcio variou no filtrado em pequena proporção, devido provavelmente

à presença de Ca^{2+} complexado que ficou retido no papel de filtro, junto aos sólidos suspensos do efluente. A centrifugação do efluente filtrado não alterou a concentração de cálcio presente, sugerindo que o cálcio está na forma solúvel.

O efluente filtrado foi submetido a titulações potenciométricas com HCl $0,022 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ padronizados. A Figura 6 representa a variação do pH do efluente na faixa de 12,0 a 2,0, sob adição de HCl $0,022 \text{ mol L}^{-1}$.

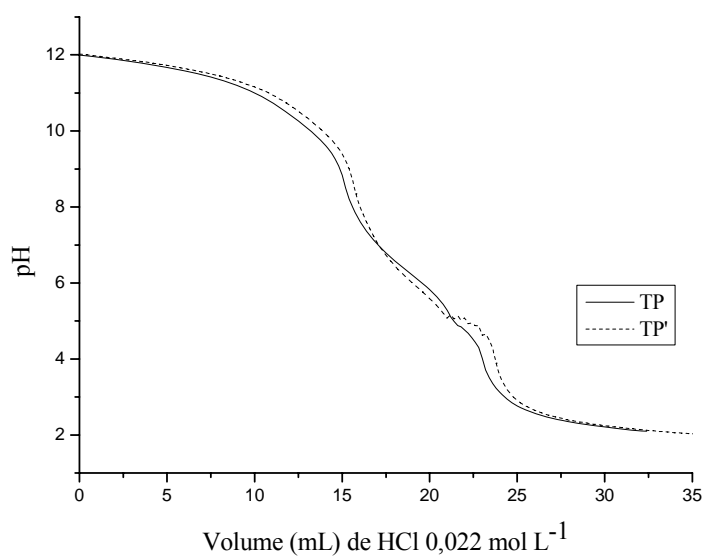


Figura 6. Titulação Potenciométrica do efluente com HCl $0,022 \text{ mol L}^{-1}$. A linha tracejada representa a repetição do ensaio.

Observa-se a existência de três pontos de inflexão nas curvas, nos valores de pH próximos a 8,4; 5,1 e 4,0. As inflexões referem-se aos componentes carbonato, bicarbonato e provavelmente caulim, presentes no efluente. Observa-se que o ponto de inflexão do caulim ocorre próximo ao do bicarbonato. Estas pequenas variações nos valores de pH podem estar associadas à presença de outros componentes do efluente.

Segundo Sawyer *et al.* (2003) os pontos de inflexão de curva de titulação com ácido sulfúrico $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ de uma mistura contendo carbonato – hidróxido ocorreram nos valores de pH iguais a 8,3 e 4,5, referentes à carbonato e bicarbonato.

A Figura 7 representa o sentido contrário, a variação do pH do efluente na faixa de 2,0 a 12,0, ou seja, na ausência de carbonato, sob adição de NaOH $0,025 \text{ mol L}^{-1}$.

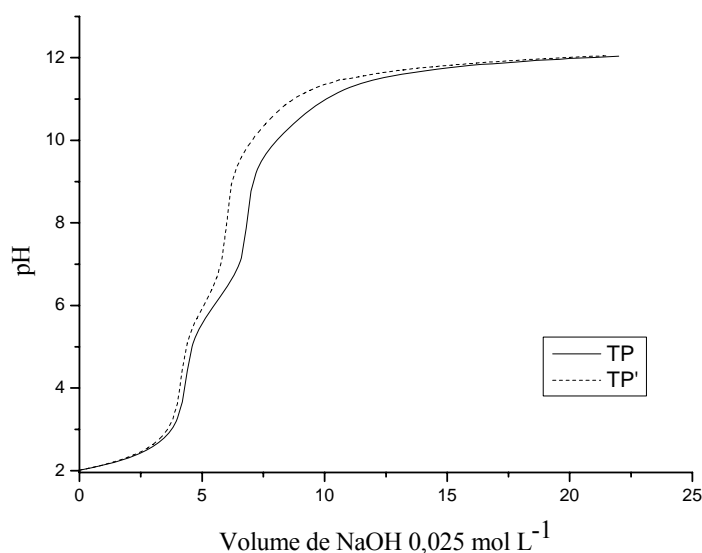


Figura 7. Titulação Potenciométrica do efluente com NaOH 0,025 mol L⁻¹. A linha tracejada representa a repetição do ensaio.

Observou-se na figura anterior a existência de dois pontos de inflexão nas curvas, nos valores de pH próximos a 4,4 e 7,9. Segundo Frimmel e Huber (1996), a caulinita apresenta seu pK em valores de pH próximos a 4,6. Desta forma, o primeiro ponto pode ser associado à presença de caulim e o segundo a outro grupamento ácido presente que pode interagir com o cálcio solúvel.

Além da titulação potenciométrica, análises qualitativas para identificação de sulfato (SO₄²⁻) e amido foram realizadas em duplicata. O teste para sulfato, realizado na presença de cloreto de bário (BaCl₂.2H₂O) e HCl foi positivo, gerando um precipitado branco e denso de sulfato de bário (BaSO₄). Já o teste para amido utilizou uma mistura de iodeto de potássio 10 % e água oxigenada 30 %, cujo resultado foi negativo, a justificativa pode ser devido ao fato do amido ser tratado com água oxigenada antes de entrar como componente na fabricação do papel.

4.2 Padronização das soluções dos coagulantes, caracterizações do ácido húmico e da argila modificada

A Tabela 8 mostra as concentrações médias de sulfato de alumínio e de ferro das soluções preparadas, obtidas a partir das concentrações de ferro e alumínio totais por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA).

Tabela 8. Concentrações de coagulantes obtidas por EAA.

Coagulantes	Concentrações preparadas (mol L ⁻¹)	Concentrações médias observadas (mol L ⁻¹)
Fe ₂ (SO ₄) ₃	2,0 x 10 ⁻³	1,98 x 10 ⁻³
	1,0 x 10 ⁻³	0,98 x 10 ⁻³
	2,0 x 10 ⁻⁴	2,01 x 10 ⁻⁴
Al ₂ (SO ₄) ₃	2,0 x 10 ⁻³	2,05 x 10 ⁻³
	1,0 x 10 ⁻³	1,00 x 10 ⁻³
	2,0 x 10 ⁻⁴	2,01 x 10 ⁻⁴

O ácido húmico foi caracterizado através do espectro de infravermelho representado na Figura 8 e da relação entre as absorvâncias nos comprimentos de onda de 465 nm ($E_4 = 0,206$) e 665 nm ($E_6 = 0,052$), resultando $E_4/E_6 = 3,96$, o que está de acordo com Kononova (1966).

A Figura 8 representa o espectro de infravermelho do ácido húmico extraído do húmus.

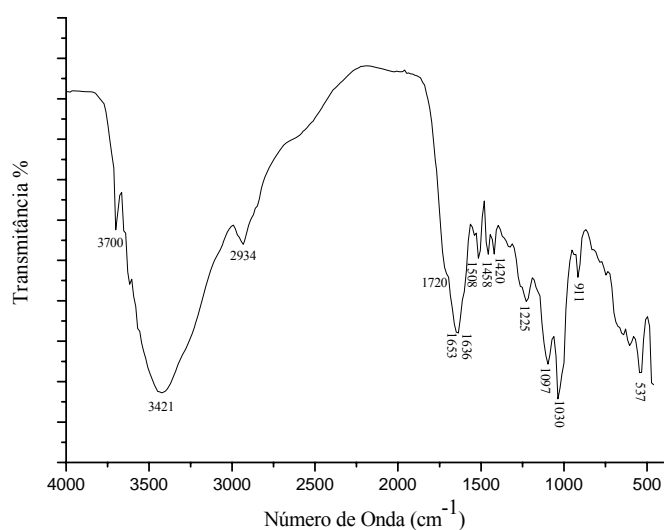


Figura 8. Espectro de infravermelho do ácido húmico extraído do húmus.

De acordo com a Figura 8, algumas bandas características podem ser destacadas (SILVERSTEIN, 1979):

- 3421 cm⁻¹: atribuída à deformação axial de OH de álcool ou fenol (3550 – 3200 cm⁻¹) em ligação hidrogênio e pode estar superpondo as bandas de deformação axial de OH de ácido carboxílico e NH de amida.
- 1720 cm⁻¹: atribuída à deformação axial de C=O.
- 1653 e 1636 cm⁻¹: estiramento C=O de amida, quinona ou lactama.

- 1508 cm^{-1} : atribuída ao estiramento C=C de aromático.
- 1420 cm^{-1} : estiramento C-O de OH fenólico.
- 1030 cm^{-1} : deformação axial de C-O de álcool.

A argila modificada foi caracterizada através dos espectros de infravermelho, comparando-se os espectros da argila com e sem o tratamento com Na_2HPO_4 . Os espectros estão representados nas Figuras 9 e 10.

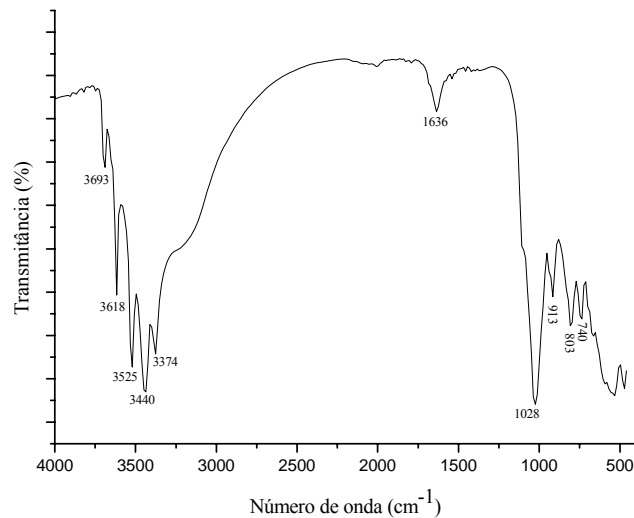


Figura 9. Espectro de infravermelho da argila extraída do solo.

Segundo Russel (1974), os espectros de infravermelho de gibsitita ($\gamma\text{-Al(OH)}$) e goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) apresentam bandas características na região de 3000 a 4000 cm^{-1} , devido aos estiramentos dos grupos hidroxilas presentes na superfície.

Segundo Silverstein (1979), as vibrações de deformação axial de OH do grupo SiOH ocorrem na região de 3200 a 3700 cm^{-1} .

Considerando-se que a argila contém silicatos hidratados de alumínio e de ferro, as bandas na região de 3000 a 4000 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos de grupos hidroxilas de Si – OH, Al – OH e Fe – OH, que ocorrem neste intervalo.

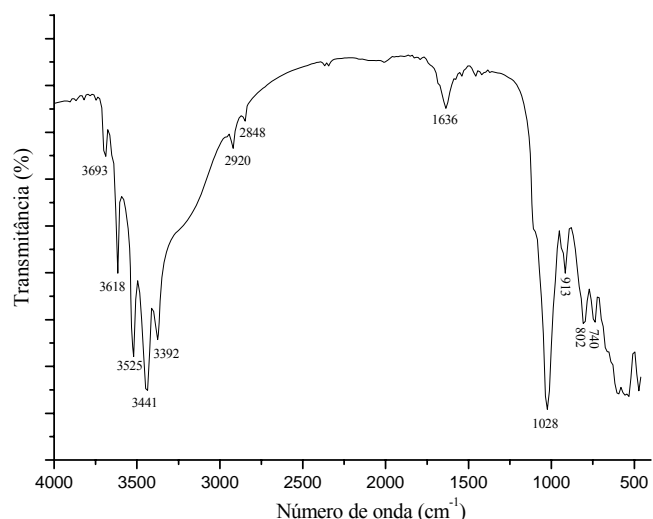


Figura 10. Espectro de infravermelho da argila modificada com Na_2HPO_4 .

Observa-se na Figura 10 o aparecimento de duas novas bandas em 2920 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} , associadas à interação do fosfato de sódio dibásico com a argila.

4.3 Ensaios preliminares envolvendo a coprecipitação de cálcio do efluente com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,001\text{ mol L}^{-1}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,001\text{ mol L}^{-1}$ e ácido húmico $0,002\text{ \% m/v}$

Na Tabela 9 estão representados os valores referentes à concentração de cálcio presente no efluente filtrado em função do pH. Este foi considerado o branco para os ensaios.

De acordo com os dados da Tabela 9, observa-se que em $\text{pH} = 5,0$, região mais ácida, ocorre um ligeiro aumento da concentração de cálcio no sobrenadante. Em $\text{pH} = 10,0$ a concentração de cálcio diminui devido à precipitação e deposição do CaCO_3 , o que está de acordo com os dados obtidos por OLIVEIRA (2003).

A Tabela 10 representa as concentrações residuais de cálcio do efluente na presença de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,0005\text{ mol L}^{-1}$, as respectivas porcentagens de coprecipitação de cálcio em relação ao branco e os valores de pH após o tempo de repouso. As porcentagens de coprecipitação foram calculadas através da Equação 12.

$$\% \text{ coprecipitação} = (\text{C}_{\text{branco}} - \text{C}_{\text{coagulante}}) / \text{C}_{\text{branco}} \times 100 \quad (12)$$

Onde, C_{branco} é a concentração de Ca^{2+} na ausência de coagulante e $C_{\text{coagulante}}$ é a concentração de Ca^{2+} na presença do coagulante nos mesmos valores de pH.

Tabela 9. Concentração de cálcio no efluente filtrado em função do pH.

pH	Concentração de Ca (mg L^{-1})
5,0	41,21 ($\pm 1,47$)
6,0	35,92 ($\pm 0,69$)
7,0	37,96 ($\pm 0,55$)
8,0	38,11 ($\pm 0,59$)
9,0	36,98 ($\pm 0,17$)
10,0	14,0 ($\pm 0,40$)

Observa-se na Tabela 10 que a porcentagem de coprecipitação de cálcio do efluente foi baixa, destacando-se apenas os valores em pH iguais a 5,0 e 9,0. Em pH igual a 10,0, observou-se que a concentração de cálcio no sobrenadante aumentou, isto se deveu ao fato de que o pH inicial da mistura sulfato férrico $0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ e efluente situou-se em torno de 2,5, que resultou em perda de carbonato como ácido carbônico, diminuindo a quantidade de carbonato de cálcio precipitado. Além da oclusão e da adsorção na superfície, uma das formas de remoção pode ocorrer através do mecanismo de formação de ponte entre os polímeros presentes que estão interagindo com o cálcio e a superfície do hidróxido formado.

O fato dos sobrenadantes dos ensaios apresentarem precipitados na superfície pode ser justificado devido à formação de compostos hidrofóbicos, que se originam da interação do coagulante com componentes do efluente, isto indica que ocorre remoção de compostos solúveis do efluente, além do cálcio.

Tabela 10. Concentrações de cálcio, porcentagens coprecipitadas na presença de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ e pH após o tempo de repouso.

pH	Concentração de Ca^{2+} (mg L^{-1})	% Coprecipitação	pH _{médio} após ensaio
5,0	34,95 ($\pm 0,07$)	15,2	6,0
6,0	33,05 ($\pm 0,72$)	8,0	7,1
7,0	36,49 ($\pm 0,18$)	3,9	7,9
8,0	33,96 ($\pm 0,07$)	10,9	8,2
9,0	32,27 ($\pm 0,25$)	12,7	8,5
10,0	26,58 ($\pm 2,26$)	0,0	9,2

* O sobrenadante dos ensaios apresentaram pequenas quantidades de precipitados na superfície.

A Tabela 11 representa as concentrações residuais de cálcio do efluente na presença de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,0005 \text{ mol L}^{-1}$, as respectivas porcentagens de coprecipitação de cálcio em relação ao branco e os valores de pH após o tempo de repouso.

De acordo com a Tabela 11, observa-se que a porcentagem de coprecipitação ainda foi menor do que na Tabela 10. Isto mostra que o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formado no processo é um coprecipitante de cálcio melhor do que o $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Tabela 11. Concentrações de cálcio, porcentagens coprecipitadas na presença de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ e pH após o tempo de repouso.

pH	Concentração de Ca^{2+} (mg L^{-1})	% Coprecipitação	pH _{médio} após ensaio
5,0	37,38 ($\pm 0,33$)	9,3	5,7
6,0	36,78 ($\pm 0,23$)	0,0	7,1
7,0	36,61 ($\pm 0,07$)	3,6	7,8
8,0	35,87 ($\pm 1,04$)	5,9	8,2
9,0	34,41 ($\pm 0,27$)	6,9	8,6

* O sobrenadante dos ensaios apresentaram pequenas quantidades de precipitados na superfície.

A Tabela 12 representa as concentrações residuais de cálcio do efluente na presença de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,00025 \text{ mol L}^{-1}$ e Ácido Húmico $0,0005 \text{ \% m/v}$, as respectivas porcentagens de coprecipitação de cálcio em relação ao branco e os valores de pH após o tempo de repouso. Observa-se que as porcentagens de remoção foram baixas e que em pH igual a 10,0 a concentração de cálcio aumentou em relação ao branco, indicando que a presença do ácido húmico como auxiliar na coprecipitação interferiu na precipitação do CaCO_3 que tem início neste valor de pH. Esta observação está de acordo com Zuddas *et al.* (2003), onde foi observado que a presença de ácido húmico na concentração de $5,0 \times 10^{-5} \text{ \% m/v}$ diminuiu a taxa de crescimento de calcita, exibindo planos em que o crescimento do cristal tinha sido interrompido.

Tabela 12. Concentrações de cálcio, porcentagens coprecipitadas na presença de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,00025 \text{ mol L}^{-1}$ / Ácido Húmico $0,0005\%$ e pH após o tempo de repouso.

pH	Concentração de Ca^{2+} (mg L^{-1})	% Coprecipitação	pH _{médio} após ensaio
5,0	37,07 ($\pm 0,82$)	10,0	6,3
6,0	35,32 ($\pm 0,48$)	0,0	7,3
7,0	34,34 ($\pm 0,58$)	9,5	7,9
8,0	35,37 ($\pm 0,49$)	7,2	8,2
9,0	34,26 ($\pm 0,01$)	7,4	8,4
10,0	24,93 ($\pm 2,36$)	0,0	8,9

* O sobrenadante dos ensaios apresentaram pequenas quantidades de precipitados na superfície.

Ainda de acordo com a Tabela 12, o pH inicial da mistura de sulfato férrico $0,00025 \text{ mol L}^{-1}$, ácido húmico $0,0005 \%$ e efluente foi $5,3$, logo, o aumento da concentração de cálcio no sobrenadante em pH igual a $10,0$, ocorreu devido principalmente à presença de ácido húmico e não devido à perda de carbonato, que ocorre em valores de pH abaixo de $4,0$.

Ensaio semelhantes foram realizados substituindo-se o sulfato férrico pelo sulfato de alumínio na mesma concentração, os resultados estão representados na Tabela 13.

Tabela 13. Concentrações de cálcio, porcentagens coprecipitadas na presença de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,00025 \text{ mol L}^{-1}$ / Ácido Húmico $0,0005\%$ e pH após o tempo de repouso.

pH	Concentração de Ca^{2+} (mg L^{-1})	% Coprecipitação	pH _{médio} após ensaio
5,0	36,56 ($\pm 0,16$)	11,3	6,7
6,0	35,42 ($\pm 0,24$)	1,4	7,6
7,0	37,97 ($\pm 0,90$)	0,0	8,1
8,0	35,36 ($\pm 0,58$)	7,2	8,3
9,0	32,86 ($\pm 1,39$)	11,1	8,6

Destaca-se que os resultados não diferem muito dos apresentados na Tabela 12.

Em todos os testes preliminares envolvendo a remoção de cálcio do efluente com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e ácido húmico, observou-se que em $\text{pH} = 6,0$ ocorreu nenhuma ou a menor remoção e que em $\text{pH} = 5,0$ e $\text{pH} = 9,0$ na maioria das vezes ocorreram tendências de remoção.

As concentrações dos hidróxidos na solução situaram-se entre 28 a 56 mg L^{-1} de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $13,5$ a 27 mg L^{-1} em $\text{Al}(\text{OH})_3$, desta forma tornou-se necessário aumentar estas concentrações para verificar o comportamento do sistema. Além do aumento das concentrações, a metodologia dos ensaios também foi mudada, pois os valores de pH das soluções de ferro e alumínio são baixos e poderiam provocar a perda de carbonato como ácido carbônico durante a mistura.

4.4 Ensaio envolvendo a remoção de cálcio do efluente com $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,002 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,002 \text{ mol L}^{-1}$, MnSO_4 $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido húmico $0,01 \%$ m/v

Os dados representados na Tabela 14 referem-se às concentrações de cálcio em função do pH para o efluente filtrado.

A Tabela 14 nos mostra que a partir de pH = 10,0 a concentração de cálcio diminui devido à precipitação do carbonato de cálcio.

A Tabela 15 representa as concentrações residuais de cálcio do efluente na presença de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, as respectivas porcentagens de remoção de cálcio em relação ao branco e os valores de pH após repouso.

Tabela 14. Concentrações de cálcio no efluente filtrado em função do pH.

pH	Concentração de Ca^{2+} (mg L^{-1})
6,2	47,08 ($\pm 1,98$)
7,0	47,64 ($\pm 0,33$)
8,0	48,48 ($\pm 0,27$)
9,0	47,84 ($\pm 0,35$)
10,0	24,62 ($\pm 0,85$)
11,0	5,46 ($\pm 0,33$)

Observa-se na Tabela 15 que a concentração de cálcio diminui na presença de sulfato férrico nos valores de pH iguais a 9,0 e 10,0. O mecanismo principal de remoção neste caso foi a adsorção sobre o hidróxido férrico, já que este foi produzido em solução antes da adição do efluente. Considerando-se que o pH do efluente filtrado situou-se próximo de 8,0 ($48,48 \text{ mg L}^{-1}$ de Ca^{2+}), a porcentagem de remoção total (precipitação + adsorção) em pH = 10,0 ($16,97 \text{ mg L}^{-1}$ de Ca^{2+}) aumenta de 31,1 % para 65,0 %.

Tabela 15. Concentrações de cálcio, porcentagens removidas na presença de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ e pH após o tempo de repouso.

pH	Concentração de Ca^{2+} (mg L^{-1})	% Remoção	pH _{médio} após repouso
7,0	49,39 ($\pm 0,11$)	0,0	7,8
8,0	47,00 ($\pm 0,36$)	3,1	8,2
9,0	39,96 ($\pm 0,25$)	16,5	8,6
10,0	16,97 ($\pm 1,16$)	31,1	8,7
11,0	6,63 ($\pm 0,92$)	0,0	9,8

* O sobrenadante dos ensaios apresentaram pequenas quantidades de precipitados na superfície.

Segundo Hsia *et al.* (1993), *apud* Cheng; Chi (2002), o potencial de carga zero (pcz) do hidróxido férrico ocorre em pH próximo a 8,3, logo, em valores de pH iguais a 9,0 e 10,0 a superfície do hidróxido está carregada negativamente, podendo interagir com o íon Ca^{2+} diretamente ou por ponte com outro componente presente no efluente.

Em pH = 11, 0, a porcentagem de remoção é nula, já que a região favorece a precipitação do cálcio como carbonato de cálcio, devido à alta concentração de CO_3^{2-} .

Reunindo-se os dados das Tabelas 14 e 15 numa única Figura 11, obtemos uma visão geral do processo.

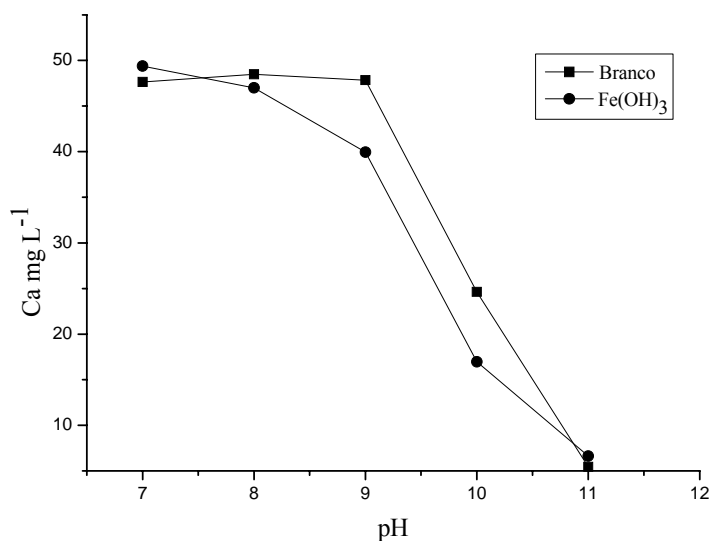


Figura 11. Concentração de cálcio na presença/ausência de Fe(OH)₃.

A Tabela 16 representa as concentrações residuais de cálcio do efluente na presença de Al₂(SO₄)₃ 0,001 mol L⁻¹, as respectivas porcentagens de remoção de cálcio em relação ao branco e os valores de pH após repouso.

De acordo com a Tabela 16, observa-se que a remoção de cálcio na presença de Al(OH)₃ não foi significativa na faixa de pH estudado. Não foram testados os valores de pH 10,0 e 11,0 porque o hidróxido de alumínio se converte em tetrahydroxaluminato (Al(OH)₄⁻) solúvel.

Tabela 16. Concentrações de cálcio, porcentagens removidas na presença de Al₂(SO₄)₃ 0,001 mol L⁻¹ e pH após o tempo de repouso.

pH	Concentração de Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	% Remoção	pH _{médio} após repouso
6,2	47,21 (± 1,22)	0,0	7,1
7,0	44,64 (± 0,99)	6,3	7,8
8,0	43,17 (± 0,18)	11,0	8,3
9,0	47,76 (± 4,62)	0,0	8,6

* O sobrenadante dos ensaios em pHs 6,2 e 8,0 apresentaram pequenas quantidades de precipitados na superfície.

Um novo volume de efluente bruto foi filtrado, os valores das concentrações de cálcio em função do pH estão representados na Tabela 17.

Tabela 17. Concentrações de cálcio no efluente filtrado em função do pH.

pH	Concentração de Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)
7,0	48,91 (± 0,90)
8,0	50,70 (± 0,09)
9,0	50,41 (± 0,61)
10,0	18,82 (± 0,40)
11,0	4,17 (± 0,02)

Na Tabela 18 estão representadas as concentrações residuais de cálcio do efluente na presença de MnSO₄ 0,001 mol L⁻¹, as porcentagens de coprecipitação em relação ao branco e os valores de pH após repouso.

Tabela 18. Concentrações de cálcio, porcentagens coprecipitadas na presença de MnSO₄ 0,001 mol L⁻¹ e pH após repouso.

pH	Concentração de Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	% Coprecipitação	pH _{médio} após repouso
7,0	49,41 (± 1,48)	0,0	8,0
8,0	51,69 (± 0,38)	0,0	8,3
9,0	48,77 (± 0,71)	3,3	8,2
10,0	42,17 (± 1,95)	0,0	8,7
11,0	4,78 (± 0,60)	0,0	10,1

* No ensaio em pH = 9,0 a mistura do efluente com o coagulante ficou turva.

Uma visão geral da concentração residual de cálcio na presença/ausência de sulfato de manganês 0,001 mol L⁻¹ em diferentes valores de pH pode ser representada na Figura 12.

De acordo com a Tabela 18, o valor da concentração de cálcio em pH 10,0 aumentou com a adição de sulfato de manganês 0,001 mol L⁻¹, sugerindo uma substituição de Ca²⁺ por Mn²⁺ em sítios que interagem com o cálcio.

Observou-se durante os experimentos que quando a solução de sulfato de manganês é misturada com o efluente e o pH posteriormente ajustado, a concentração de Ca²⁺ no sobrenadante (42,17 mg L⁻¹) é maior do que (32,23 mg L⁻¹) quando a solução de sulfato de manganês tem seu pH elevado próximo a 10, com adição do efluente e posterior ajuste de pH.

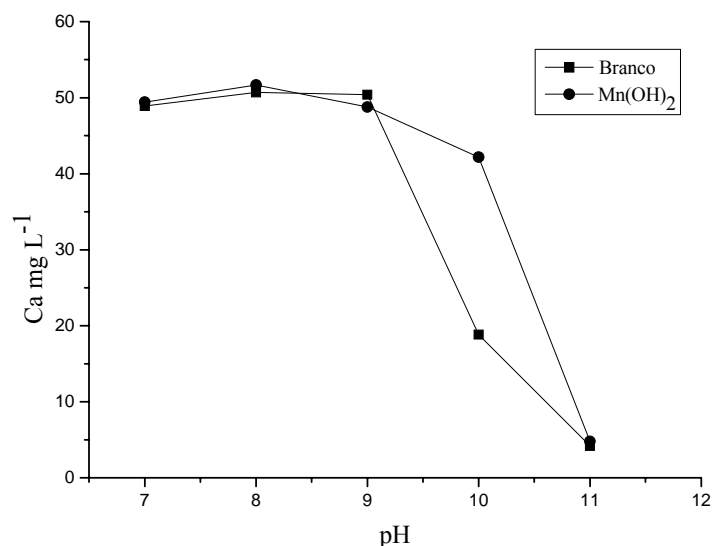


Figura 12. Concentração de Ca^{2+} no sobrenadante do efluente com MnSO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ x pH.

A partir do pH em que ocorreu uma remoção mais significativa, ensaios foram realizados com concentrações mais baixas de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, para verificar o comportamento do sistema.

A Tabela 19 representa as concentrações residuais de cálcio no sobrenadante do efluente na presença de diferentes concentrações de sulfato férrico em $\text{pH} = 10,0$, as porcentagens de cálcio removidas e os valores de pH após o tempo de repouso.

Observa-se na Tabela 19 que a porcentagem de cálcio removida é proporcional à concentração de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ em solução.

Tabela 19. Concentrações de cálcio do efluente, porcentagens removidas e pH após repouso.

Concentração $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (mol L^{-1})	Concentração de Ca^{2+} (mg L^{-1})	% de cálcio removido	$\text{pH}_{\text{médio}}$ após ensaio
0,0001	20,62 ($\pm 0,18$)	0,0	8,6
0,0005	16,72 ($\pm 0,50$)	11,2	8,7
0,001	16,97 ($\pm 1,16$)	31,1	8,7

* O sobrenadante dos ensaios apresentou pequenas quantidades de precipitados na superfície.

A Tabela 20 representa as concentrações residuais de cálcio no sobrenadante do efluente na presença de diferentes concentrações de sulfato de alumínio em $\text{pH} = 8,0$, as porcentagens de cálcio removidas e os valores de pH após o tempo de repouso.

De acordo com a Tabela 20, o aumento das concentrações de $\text{Al}(\text{OH})_3$ em solução não provocou uma mudança significativa na remoção de cálcio.

Tabela 20. Concentrações de cálcio do efluente, porcentagens removidas e pH após repouso.

Concentração $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mol L^{-1})	Concentração de Ca^{2+} (mg L^{-1})	% de cálcio removido	pH _{médio} após ensaio
0,0001	46,92 ($\pm 0,47$)	7,5	8,5
0,0005	45,32 ($\pm 0,03$)	10,6	8,4
0,001	43,17 ($\pm 0,18$)	11,0	8,3

* Os ensaios apresentaram pequenas quantidades de precipitados na superfície.

O método de remoção de cálcio com sulfato de alumínio é semelhante ao com sulfato férrico, mas o ponto de carga zero (pcz) do $\text{Al}(\text{OH})_3$ ocorre em valor diferente. Utilizou-se o valor de pH igual a 8,0 buscando-se uma superfície do hidróxido mais carregada negativamente.

A Tabela 21 apresenta as concentrações residuais de cálcio no sobrenadante do efluente, as porcentagens de remoção de cálcio na presença de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ e Ácido Húmico $0,0025\% \text{ m/v}$ e os valores de pH após o tempo de repouso.

De acordo com a Tabela 21, observa-se que em concentrações de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ mais baixas e na presença de ácido húmico, ocorre um ligeiro aumento na concentração de cálcio removido em $\text{pH} = 9,0$. O ácido húmico pode atuar através do mecanismo de ponte entre o cálcio presente e as espécies hidrolisadas de ferro e a superfície do $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Tabela 21. Concentrações de cálcio, porcentagens removidas na presença de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ / Ácido Húmico $0,0025\%$ e pH após repouso.

pH	Concentração de Ca^{2+} (mg L^{-1})	% de cálcio removido	pH _{médio} após repouso
7,0	46,99 ($\pm 1,24$)	3,9	7,9
8,0	44,33 ($\pm 0,68$)	12,6	8,2
9,0	40,93 ($\pm 0,67$)	18,8	8,5
10,0	19,72 ($\pm 2,11$)	0,0	8,4

* O sobrenadante dos ensaios apresentaram pequenas quantidades de precipitados na superfície.

Em $\text{pH} = 10,0$ a remoção é nula e indica que a presença de ácido húmico novamente interferiu na precipitação do CaCO_3 . Segundo Frimmel e Huber (1996), a calcita (CaCO_3 forma cristalina) atua como um adsorvente de substâncias húmicas em sistemas aquosos. Desta forma, pode-se apontar que o ácido húmico interfere na precipitação do CaCO_3 , que começa em $\text{pH} = 10,0$.

Na Tabela 22 estão representados os resultados para ensaio semelhante ao anterior na presença de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ / Ácido húmico $0,0025\% \text{ m/v}$.

Tabela 22. Concentrações de cálcio, porcentagens removidas na presença de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ / Ácido Húmico $0,0025\%$ e pH após repouso.

pH	Concentração de Ca^{2+} (mg L^{-1})	% de remoção de cálcio	pH _{médio} após repouso
7,0	45,57 ($\pm 0,11$)	6,8	8,1
8,0	41,98 ($\pm 1,13$)	17,2	8,3

* O sobrenadante dos ensaios apresentaram pequenas quantidades de precipitados na superfície.

Referindo-se à Tabela 22, os ensaios foram realizados em pHs 7,0 e 8,0 objetivando-se uma maior desprotonação do ácido húmico. Comparando-se os dados da Tabela 22 com os da Tabela 11, observa-se que ocorre um aumento significativo (quase três vezes) na remoção de cálcio em pH igual a 8,0, indicando que o ácido húmico favorece o processo.

Os ensaios de coprecipitação de íons cálcio com sulfato de manganês $0,0005 \text{ mol L}^{-1}$ / Ácido Húmico $0,0025\% \text{ m/v}$ nos valores de pHs 8,0; 9,0 e 10,0 apresentaram forte coloração amarelo-esverdeada, inviabilizando a aplicação.

4.5 Planejamentos Experimentais para Misturas

O planejamento experimental para misturas do tipo “Simplex Centróide” foi aplicado com o objetivo de verificar possíveis interações entre os componentes utilizados e o cálcio presente, em contraste com os componentes puros. Além dos fatores mencionados, o planejamento com misturas permite conhecer o comportamento das misturas em todo o espaço experimental por meio da estimativa de equações matemáticas que correlacionam as respostas (porcentagem de remoção) com as proporções dos componentes (agentes coagulantes).

4.5.1 Planejamento Experimental 1

O planejamento experimental 1 consistiu na mistura de sulfato férrico, ácido húmico (quando presente), 1 gota de NaOH 32 % e argila fosfatada (quando presente), em seguida o pH foi regulado em 9,0 com H₂SO₄ e NaOH.

Um ensaio foi preparado (em duplicata) misturando-se água deionizada (12,0 mL) e efluente filtrado (12,0 mL), sendo o pH ajustado em 9,0. A concentração de cálcio e a condutividade obtidas foram 39,02 mg L⁻¹ (± 0,13) e 650 µS cm⁻¹ (± 42,43), este foi denominado de branco para o Planejamento Experimental 1.

Na Tabela 23 estão representadas as concentrações residuais de cálcio nos sobrenadantes dos ensaios, as porcentagens de cálcio removidas, os valores de pH e as condutividades médias após o tempo de repouso.

Observa-se na Tabela 23 que a proporção dos componentes utilizada no ensaio 9 foi a que obteve a maior porcentagem de remoção de cálcio (maior interação) e ao mesmo tempo a que registrou o maior valor de condutividade. Já a proporção utilizada no ensaio 2 (maior proporção de ácido húmico) rendeu a menor porcentagem de remoção de cálcio e a menor condutividade residual.

Um segundo branco foi preparado utilizando o mesmo procedimento dos ensaios do Planejamento Experimental 1, substituindo o componente utilizado por água deionizada, a concentração residual de cálcio encontrada foi 15,7 mg L⁻¹ (± 0,479). Comparando-se este valor com a concentração de cálcio que permaneceu no sobrenadante dos ensaios do Planejamento 1, exceto o ensaio 2, a menor porcentagem de remoção foi de 18,8 % no ensaio 3 e a maior foi de 54,7% no ensaio 9, destacando-se desta forma, que os componentes misturados indicam uma tendência de aumentar a remoção de cálcio do sobrenadante após a precipitação e ajuste de pH em 9.

Observa-se na Tabela 23 uma ação tampão do efluente próximo a pH = 8,7.

Tabela 23. Dados referentes ao Planejamento Experimental 1.

Ensaio	Concentração residual de cálcio (mg L ⁻¹)	pH _{médio}	Condutividade _{média} (μ S cm ⁻¹)	% de cálcio removido em relação ao branco
1	11,88	8,6	2160 (± 70,71)	64,5 ; 74,6
2	36,44	8,2	1216 (± 148,5)	5,4 ; 7,8
3	12,75	8,6	2105 (± 35,35)	66,4 ; 68,3
4	7,74	8,7	2135 (± 49,50)	81,1 ; 79,2
5	8,21	8,7	1900 (± 28,28)	79,4 ; 78,5
6	7,50	8,8	2135 (± 35,35)	81,0 ; 80,5
7	8,65	8,6	2215 (± 35,35)	79,1 ; 76,5
8	7,38	8,7	2075 (± 7,071)	80,8 ; 81,4
9	7,21	8,7	2245 (± 21,21)	80,4 ; 82,6
10	8,80	8,7	2010 (± 14,14)	77,8 ; 77,1

* o sobrenadante dos ensaios apresentaram pequenas quantidades de precipitados na superfície.

As concentrações de ferro que permaneceram no sobrenadante após os ensaios estão representadas na Tabela 24.

Tabela 24. Concentrações residuais de ferro nos ensaios do Planejamento 1.

Ensaio	Concentração residual de ferro (mg L ⁻¹)
1	0,33 (± 0,08)
2	0,58 (± 0,08)
3	0,86 (± 0,10)
4	0,29 (± 0,14)
5	0,99 (± 0,33)
6	1,11 (± 0,25)
7	0,77 (± 0,48)
8	0,65 (± 0,25)
9	0,93 (± 0,34)
10	0,64 (± 0,08)

As porcentagens de cálcio removidas do efluente em relação ao branco (Tabela 23) foram utilizadas para ajustar o modelo polinomial cúbico especial de Scheffé, Equação (13), usando o método dos mínimos quadrados (SCHEFFÉ, 1963),

$$Y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (13)$$

Processando-se os dados no Programa Statistica 7, observou-se que o modelo quadrático foi o que apresentou a menor falta de ajuste aos dados obtidos, desta forma, foi o escolhido para descrever o comportamento do sistema em relação às misturas dos componentes. A análise da variância para o ajuste do modelo quadrático aplicado às respostas do planejamento do tipo “Simplex-Centroid” está representada na Tabela 25.

Tabela 25. Análise da variância para o ajuste do modelo quadrático.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Soma Quadrática Média	Teste F
Regressão	8592,159	5	1718,432	
Resíduo	866,353	14	61,882	27,769*
Falta de Ajuste	802,103	4	200,526	
Erro Puro	64,250	10	6,425	31,210
Total	9458,512	19	497,816	

* significativo a um nível $\alpha = 0,1$.

% de Variância Explicada: 89,92

% máxima de Variância Explicada: 99,25

A Tabela 26 expressa os coeficientes do modelo quadrático e seus erros-padrão.

Tabela 26. Coeficientes do modelo quadrático estimado para o Planejamento 1.

b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}
69,019 ($\pm 5,3647$)	11,737 ($\pm 5,3647$)	65,969 ($\pm 5,3647$)	160,446 ($\pm 24,7249$)	21,109* ($\pm 24,7249$)	165,546 ($\pm 24,7249$)

* não significativo a $\alpha = 0,1$.

$X_1 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

$X_1X_2 =$ interação binária entre $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e Ácido Húmico

$X_2 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{Ácido Húmico}$

$X_1X_3 =$ interação binária entre $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e Argila Fosfatada

$X_3 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{Argila fosfatada}$

$X_2X_3 =$ interação ternária entre $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Ácido Húmico e Argila Fosfatada

Os coeficientes expostos na Tabela 26 correspondem às variáveis de mistura, $X_i = b_i$ e $X_{ij} = b_{ij}$.

O próximo passo é a interpretação dos coeficientes do modelo. O que se deseja é a maximização da resposta, sendo assim é importante que o coeficiente tenha o maior valor relativo possível, visto que tal resposta é a porcentagem de cálcio removida da solução. Para tal propósito, almejam-se misturas que produzam efeitos sinérgicos, ou seja, misturas que possuam valores de resposta maiores em relação à resposta do componente puro.

De acordo com a Tabela 26, nenhuma das variáveis promoveu uma diminuição no valor da resposta, ou seja, um efeito antagônico.

Observou-se que a interação entre as variáveis X_1 e X_2 (que corresponde a um aumento da quantidade de sulfato férrico em relação a ácido húmico) e X_2 e X_3 (uma mistura ternária) proporcionaram uma aumento significativo no valor da resposta, ou seja, um efeito sinérgico.

A variável X_2 pura (maior quantidade de ácido húmico na presença de sulfato férrico) apresentou a menor contribuição para com a resposta, mas sua interação com as outras variáveis produziu efeitos sinérgicos.

A variável X_{13} não foi significativa a um nível de 90 % de confiança.

A equação (14) expressa o modelo quadrático que estima a resposta (% de cálcio removido) em função dos componentes da mistura.

$$Y = 69,019 X_1 + 11,737 X_2 + 65,969 X_3 + 160,446 X_1X_2 + 165,546 X_2X_3 \quad (14)$$

O comportamento do sistema pode ser melhor analisado através da superfície de resposta representada na Figura 13.

De acordo com a Figura 13 observa-se que a região em que ocorre uma interação mais expressiva entre os componentes da mistura e o cálcio presente no efluente localiza-se na região central da figura, cuja composição é de mistura ternária. Já na região próxima à mistura entre sulfato férrico e ácido húmico a remoção não é favorecida.

Um dos mecanismos sugeridos de interação é a formação de complexos argilo-húmicos, onde o Ca^{2+} interage com a argila e a substância húmica pelo mecanismo de ponte. Segundo Majzik (2007), a remoção de ácido húmico de soluções contendo montmorilonita é favorecida pela presença de íons Ca^{2+} , através dos mecanismos de ponte envolvendo ácido húmico- Ca – montmorilonita.

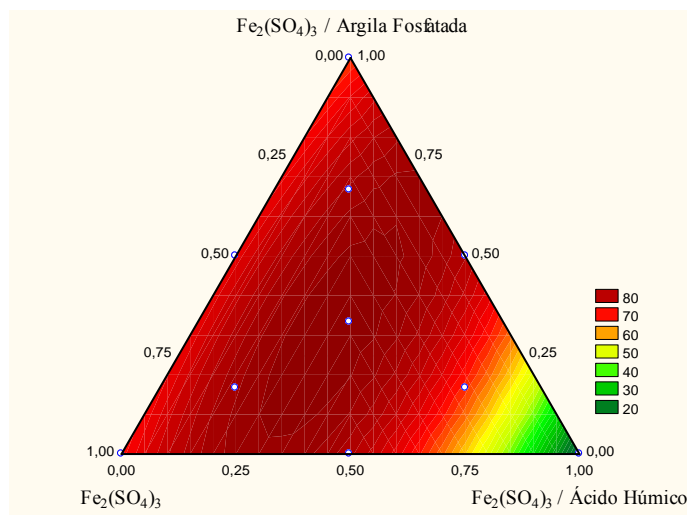


Figura 13. Projeção da superfície de resposta em 2D destacando-se as estimativas dos valores da resposta em função dos componentes da mistura.

4.5.2 Planejamento Experimental 2

O planejamento experimental 2 consistiu na mistura de sulfato de alumínio, ácido húmico (quando presente), 1 gota de NaOH 16 % e argila fosfatada (quando presente), em seguida o pH foi regulado em 8,0 com H_2SO_4 e NaOH.

Um ensaio foi preparado (em duplicata) misturando-se água deionizada (12,0 mL) e efluente filtrado (12,0 mL), sendo o pH ajustado em 8,0. A concentração de cálcio e a condutividade obtidas foram $46,66 \text{ mg L}^{-1}$ ($\pm 0,219$) e $630 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ ($\pm 2,83$), este foi denominado o branco para o Planejamento Experimental 2.

Na Tabela 27 estão representadas as concentrações residuais de cálcio nos sobrenadantes dos ensaios, as porcentagens de cálcio removidas, os valores de pH e as condutividades médias após o tempo de repouso. Observa-se a ação tampão do efluente em pH igual a 8,5.

Um segundo branco foi preparado utilizando o mesmo procedimento dos ensaios do Planejamento Experimental 2, substituindo o componente utilizado por água deionizada, a concentração residual de cálcio encontrada foi $22,07 \text{ mg L}^{-1}$ ($\pm 1,075$). Comparando-se esta concentração ($22,07 \text{ mg L}^{-1}$) com as concentrações de cálcio que permaneceram no sobrenadante dos ensaios do Planejamento Experimental 2, observa-se que a menor porcentagem de remoção foi de 9,4 % no ensaio 1 e a maior 32,8% no ensaio 9, indicando a tendência que os componentes da mistura têm de remoção de cálcio remanescente no efluente após a precipitação.

Tabela 27. Dados referentes ao Planejamento Experimental 2.

Ensaio	Concentração residual de cálcio (mg L ⁻¹)	pH _{médio}	Condutividade _{média} (μ S cm ⁻¹)	% de cálcio removido em relação ao branco
1	19,99	8,5	1243 (± 28,99)	53,4 ; 61,0
2	19,68	8,5	1727 (± 45,25)	56,9 ; 58,8
3	19,90	8,5	1268 (± 9,192)	56,8 ; 57,9
4	17,20	8,5	1499 (± 30,41)	66,5 ; 59,7
5	16,80	8,5	1319 (± 21,21)	63,3 ; 64,7
6	16,23	8,5	1622 (± 10,61)	63,2 ; 67,3
7	17,21	8,5	1281 (± 266,6)	66,1 ; 60,2
8	18,59	8,5	1211 (± 3,536)	57,3 ; 63,0
9	14,84	8,5	1489 (± 74,25)	68,4 ; 68,0
10	15,48	8,5	1257 (± 47,38)	66,3 ; 67,3

* o sobrenadante dos ensaios apresentaram pequenas quantidades de precipitados na superfície.

As concentrações de alumínio que permaneceram no sobrenadante após os ensaios estão representadas na Tabela 28.

As porcentagens de cálcio removidas do efluente em relação ao branco (Tabela 27) foram utilizadas para ajustar o modelo polinomial cúbico especial de Scheffé, equação (15), usando o método dos mínimos quadrados (SCHEFFÉ, 1963),

$$Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 \quad (15)$$

Tabela 28. Concentrações residuais de alumínio nos ensaios do Planejamento 2.

Ensaio	Concentração residual de alumínio (mg L ⁻¹)
1	2,33 (± 0,33)
2	2,88 (± 0,16)
3	2,86 (± 0,37)
4	2,11 (± 0,33)
5	2,35 (± 0,40)
6	2,12 (± 0,65)
7	1,50 (± 0,14)
8	2,11 (± 0,22)
9	3,70 (± 0,82)
10	3,34 (± 0,83)

Processando-se os dados no Programa Statistica 7, observou-se que o modelo quadrático foi o que apresentou a menor falta de ajuste aos dados obtidos, desta forma

foi o escolhido para descrever o comportamento do sistema em relação às misturas dos componentes. A análise da variância para o ajuste do modelo quadrático aplicado às respostas do planejamento do tipo “Simplex-Centroid” está representada na Tabela 29.

Tabela 29. Análise da variância para o ajuste do modelo quadrático.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Gráus de Liberdade	Soma Quadrática Média	Teste F
Regressão	211,401	5	42,280	3,4309*
Resíduo	172,528	14	12,323	
Falta de Ajuste	74,503	4	18,626	1,9001
Erro Puro	98,025	10	9,803	
Total	383,930	19	20,207	

*significativo a um nível $\alpha = 0,1$

% de Variância Explicada: 18,39

% máxima de Variância Explicada: 53,63

A Tabela 30 expressa os coeficientes do modelo quadrático e seus erros-padrão.

Os coeficientes na Tabela 30 correspondem às variáveis de mistura, $X_i = b_i$ e $X_{ij} = b_{ij}$.

Tabela 30. Coeficientes do modelo quadrático estimado para o Planejamento 2.

b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}
56,308	58,981	58,063	19,570	23,334	31,079
($\pm 2,3940$)	($\pm 2,3940$)	($\pm 2,3940$)	($\pm 11,034$)	($\pm 11,034$)	($\pm 11,034$)
$X_1 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	$X_1X_2 =$ interação binária entre $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e Ácido Húmico				
$X_2 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{Ácido Húmico}$	$X_1X_3 =$ interação binária entre $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e Argila Fosfatada				
$X_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 / \text{Argila fosfatada}$	$X_2X_3 =$ interação ternária entre $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Ácido Húmico e Argila Fosfatada.				

O próximo passo é a interpretação dos coeficientes do modelo. O que se deseja é a maximização da resposta, sendo assim é importante que o coeficiente tenha o maior valor relativo possível, visto que tal resposta é a porcentagem de cálcio removido da solução. Para tal propósito, almejam-se misturas que produzam efeitos sinérgicos, ou seja, misturas que possuam valores de resposta maiores em relação à resposta do componente puro.

A Tabela 30 nos mostra que nenhum dos componentes da mistura promoveu uma diminuição no valor da resposta, ou seja, um efeito antagônico. As misturas

binárias possibilitaram efeitos sinérgicos em relação à resposta, ou seja, maximizaram a remoção de cálcio do efluente.

A equação (16) expressa o modelo quadrático que estima a resposta (% de cálcio removido) em função dos componentes da mistura.

$$Y = 56,308 X_1 + 58,981 X_2 + 58,063 X_3 + 19,570 X_1X_2 + 23,334 X_1X_3 + 31,079 X_2X_3 \quad (16)$$

O comportamento do sistema pode ser melhor analisado através da superfície de resposta representada na Figura 14.

Baseando-se na Figura 14, destaca-se que misturas localizadas na região central do triângulo, tendendo para misturas binárias entre as variáveis X_2 e X_3 promoveram os melhores valores de resposta. As variáveis isoladas indicaram menores valores de resposta.

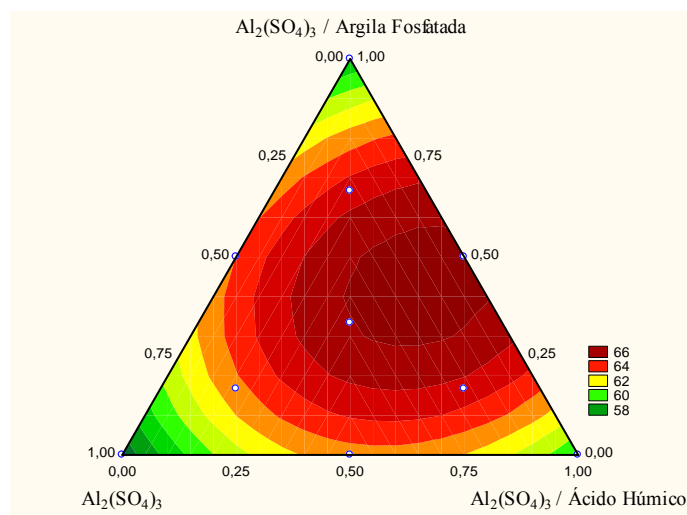


Figura 14. Projeção da superfície de resposta em 2D destacando-se as estimativas dos valores da resposta em função dos componentes da mistura.

Os valores de condutividade residuais nos planejamentos diferiram devido à presença de uma maior concentração de sulfato na solução de sulfato férrico, pois utilizou-se ácido sulfúrico na solubilização deste sal.

4.6 Remoção de cálcio do efluente por precipitação com oxalato de sódio

A concentração de cálcio do branco foi de 89,46 mg L⁻¹ ($\pm 2,81$) ou $2,232 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Considerando-se a diluição, a concentração final de cálcio na mistura com a solução de oxalato é de $1,86 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

Sabendo-se que a reação entre o Ca²⁺ e C₂O₄²⁻ é de 1:1, as concentrações de oxalato testadas, as porcentagens de cálcio removidas, as concentrações residuais de oxalato estimadas, os valores de condutividade e pH residuais estão representados na Tabela 31.

Tabela 31. Concentrações iniciais e residuais de oxalato, porcentagens de remoção, condutividade e pH após precipitação de cálcio do efluente.

C ₂ O ₄ ²⁻ inicial mmol L ⁻¹	% remoção cálcio	C ₂ O ₄ ²⁻ residual mmol L ⁻¹	Condutividade $\mu\text{S cm}^{-1}$	pH residual
1,88	87,0	0,26	1110 \pm 0,707	8,5
1,67	82,3	0,14	1091 \pm 2,121	8,4
1,58	80,0	0,092	1081 \pm 2,828	8,3
1,49	75,6	0,084	1073 \pm 0,000	8,4

De acordo com a Tabela 31, os valores de condutividade e pH após a precipitação com oxalato são valores aceitáveis para uma possível reutilização da água.

Na Figura 15 estão representados os dados referentes às três primeiras colunas da Tabela 31.

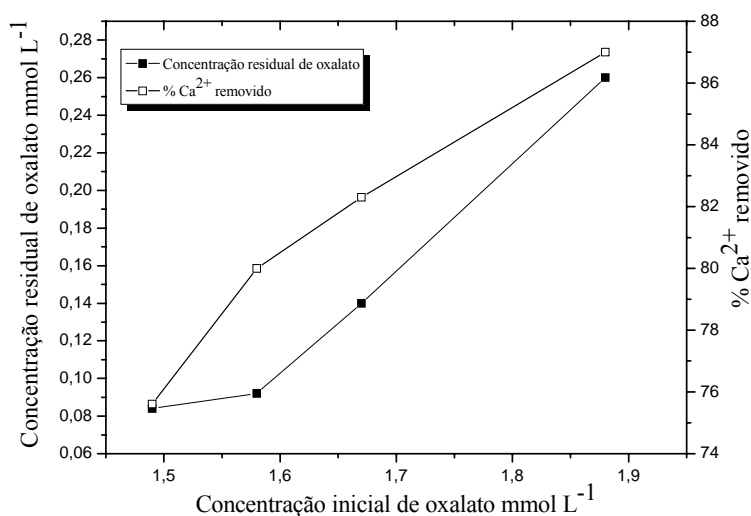


Figura 15. Gráfico relacionando as concentrações iniciais e residuais de oxalato e a porcentagem de remoção de cálcio.

Observando-se a Figura 15, destaca-se que a porcentagem de cálcio removido diminui com a diminuição da concentração inicial de oxalato de sódio. Já a concentração residual estimada de oxalato tem uma queda acentuada nos três últimos pontos, que referem-se às três maiores concentrações iniciais, não mantendo a mesma tendência entre o segundo e o primeiro ponto, que representam as concentrações iniciais de oxalato de sódio de $1,58 \text{ mmol L}^{-1}$ e $1,49 \text{ mmol L}^{-1}$. Isto sugere que a diminuição da concentração inicial de oxalato não provocou uma diminuição tão significativa na concentração de oxalato residual, indicando que a partir da concentração anterior, o oxalato tende a reagir satisfatoriamente com o cálcio presente.

A remoção de cálcio com oxalato de sódio pode ser uma alternativa na recuperação do cálcio. O efluente residual com baixas concentrações de cálcio e condutividade e pH aceitáveis pode ser encaminhado para a estação de tratamento de efluentes, eliminando-se a matéria orgânica presente e o oxalato residual. A reutilização da água pode ser verificada.

O oxalato de cálcio (CaC_2O_4) precipitado e separado do efluente pode ser calcinado à temperaturas próximas de 450° C , sendo convertido à carbonato de cálcio (CaCO_3) e reaproveitado como matéria-prima para a máquina de papel. Neste caso, os custos referentes à matéria-prima carbonato de cálcio e à calcinação do oxalato de cálcio devem ser analisados.

5. CONCLUSÕES

O efluente estudado apresentou espécies como carbonato, bicarbonato, sulfato e caulim que podem interagir com o cálcio presente interferindo nos processos de coprecipitação e coagulação.

Concentrações de sulfato férrico/alumínio da ordem de 5×10^{-4} mol L⁻¹ possibilitaram baixas porcentagens de remoção de cálcio através da coprecipitação. As mesmas concentrações estudadas dos coagulantes citados, mas na presença de ácido húmico (0,0025% m/v) aumentou a porcentagem de remoção de cálcio.

O sulfato férrico na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ apresentou porcentagens de remoção de Ca²⁺ aceitáveis (15,0 a 30,0 %) através do processo de adsorção, chegando a 65,0 % na soma dos processos de precipitação e adsorção em pH = 10.

Os sulfatos de alumínio e de manganês não foram viáveis na remoção de cálcio do efluente.

Em pH = 10, o ácido húmico prejudicou a remoção de cálcio, atuando como dispersante, outros estudos podem ser realizados para investigar aplicações futuras.

Os planejamentos experimentais contendo ácido húmico, argila fosfatada e sulfatos férrico/alumínio indicaram interações com o cálcio presente no efluente após a precipitação.

A porcentagem de recuperação de cálcio do efluente através da precipitação com oxalato alcançou valores satisfatórios (75 a 87%).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEBOWALE, K. O.; UNUABONAH, I. E.; OLU-OWOLABI, B. I. Adsorption of some heavy metal ions on sulfate – and phosphate – modified kaolin. **Applied Clay Science**, v. 29, p. 145 – 148, 2005.

ALEXANDROVA, L.; GRIGOROV, L. Precipitate and adsorbing colloid flotation of dissolved copper, lead and zinc ions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 48, p. 111-125, 1996.

ALEXÉEV, V. **Análise Quantitativa**. Porto: Livraria Lopes da Silva, 1983, 574 p.

BARROS, M. J. de; NOZAKI, J. Redução de poluentes de efluentes das indústrias de papel e celulose pela floculação/coagulação e degradação fotoquímica. **Química Nova**, v.25, n.5, p.736-740. Set./Out. 2002.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Campinas: Ed. Unicamp, 1995, p. 187-216.

BELLATO, C. R.; REIS, E. L.; REIS, C. R.; MILAGRES, B. G.; QUEIROZ, M. E. L. R.; JORDÃO, C. P.; NEVES, A. A.; KIMO, J. W. **Laboratório de Química Analítica**. Viçosa: Editora UFV, 2005, 102 p.

BRAGA, A. F. **Otimização de metodologias de extração de ácidos húmicos de solos e húmus**. 2000. 88 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2000.

CAPPELINE, G. A.; CARROLL, J. G.; CURTIS, S. D.; DURHAM, H. E. **Princípios de tratamento de águas industriais**. São Paulo: Drew Produtos Químicos, 1979, 331 p.

CHENG, W. P.; CHI, F. H. A study of coagulation mechanisms of polyferric sulfate reacting with humic acid using a fluorescence-quenching method. **Water Research**, v. 36, p. 4583-4591, 2002.

CORNELL, J. A. **Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixtures Data**. John Wiley & Sons; New York, 1990, 632 p.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel – Tecnologia de fabricação do papel**. 2. ed., São Paulo: IPT, v. 2, 1988, p. 561-964.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. 2 ed., São Carlos: Rima, 2005, 792p.

FONSECA, J. A. V. M.; BARBOSA, M.; PINTO, N. O.; SALAN, R. S. S.; SOBRINHO, G. D.; BRITO, N. N.; CONEGLIAN, C. M. R.; TONSO, S.; PELEGRINI, R. Tratamento de efluentes líquidos de indústria de papel e celulose. In: III FÓRUM DE ESTUDOS CONTÁBEIS, 2003, Rio Claro. Anais...Rio Claro: 2003.

FONSECA, R. A. D. **Caracterização potenciométrica de ácidos húmicos utilizando análise das componentes principais**. 2005. 70 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific surface area and mineralogy. **Geoderma**, v. 72, p. 37-51, 1996.

FRIMMEL, F. H.; HUBER, L. Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases. **Environment International**, v. 22, p. 507 – 517, 1996.

GARCIA, J. S. **Otimização de misturas de coagulantes para a remoção de cádmio, cobre e chumbo em sistema aquoso por coprecipitação**. 2003. 73 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003.

KONONOVA, M. M. **Soil Organic Matter. Its nature, its role in soil, formation and in soil fertility**. 2.ed. Oxford: Pergamon Press Ltd, 1966, 544p.

MACÊDO, J. **Águas & Águas**. Juiz de Fora: Ortofarma, Laboratório de Controle da Qualidade, 2000, 505p.

MAJZIK, A.; TOMBÁČZ, E. Interaction between humic acid and montmorillonite in the presence of calcium ions I. Interfacial and aqueous phase equilibria: Adsorption and complexation. **Organic Geochemistry**, v. 38, p. 1319-1329, 2007.

MARQUES, A. A.; ARENA, D. B. Depósitos e incrustações nas indústrias de celulose e papel. In: 35º Congresso e Exposição Anual de Celulose e Papel, 2002, São Paulo. Anais...São Paulo: ABTCP, 2002. p.1-19.

NORKUS, E.; VAICIUNIENE, J.; VUORINEN, T. Removal of transition metals from alkaline suspensions of cellulose pulp using CDTA as chelating agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 316-320, 2006.

OLIVEIRA, C. R. **Reutilização de água branca tratada de fábrica de papel e celulose integrada através de ultrafiltração com membranas**. 2003. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003.

REIS, C. **Modelo Cinético de sorção de fosfato em algumas amostras de solos de Minas Gerais**. 1992. 72 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1992.

REZENDE, A. A. P.; MATOS, A. T.; SILVA, C. M. Utilização do efluente de indústria de celulose e papel em irrigação – Uma revisão. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 2000, São Paulo. Anais...São Paulo: ABTCP-TAPPI, 2000. p.1-12.

RUSSEL, J. D.; PARFITT, R. L.; FRASER, A. R.; FARMER, V. C. Surface structures of gibbsite goethite and phosphated goethite. **Reprinted from Nature**, Aberdeen, v. 248, p. 220-221, 1974.

SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for Environmental Engineering and Science**. 5 ed. New York: McGraw Hill, 2003, 752 p.

SCHEFFÉ, H. The Simplex Centroid Design for Experiments With Mixtures. **Journal Royal Statist. Soc.**, B25, p. 235-263, 1963.

SCHROEDER, E. D. **Water and Wastewater Treatment**. New York: McGraw Hill, 1977, 370 p.

SHAW, D. J. **Introdução à Química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgard Blücher, 1975.185 p.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979, 299p.

SKOOG, D. A. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 7 ed. New York: Saunders College Publishing, 1996, p. 83 – 90.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry – Genesis, Composition, Reactions**. New York: John Wiley & Sons, 1994. 496 p.

TEMMINK, H.; GROLLE, K. Tertiary activated carbon treatment of paper and board industry wastewater. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1683-1689, 2005.

THOMPSON, G.; SWAIN, J., KAY, M., FORSTER, C. F. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 275-286, 2001.

VIEIRA, M.; TAVARES, C. R.; BERGAMASCO, R.; PETRUS, J. C. C. Application of ultrafiltration – complexation process for metal removal from pulp and paper industry wastewater. **Journal of Membrane Science**, v.194, p. 273 – 276, 2001.

ZOLIO, A.; SILVA, M. R.; PEIXOTO, M. A. L. Depósitos de Oxalato de Cálcio em Plantas de Branqueamento, A Experiência da Votorantim Celulose e Papel – VCP. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 2000, São Paulo. Anais...São Paulo: ABTCP-TAPPI, 2000. p.1-8.

ZUDDAS, P.; PACHANA, K.; FAIVRE, D. The influence of dissolved humic acids on the kinetics of calcite precipitation from seawater solutions. **Chemical Geology**, v. 201, p. 91-101, 2003.