

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**APLICAÇÃO DOS PROCESSOS FOTO – FENTON E ELETROFLOCULAÇÃO NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CURTUME**

Autor: Fernando Henrique Borba

Toledo – PR

Fevereiro de 2010

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**APLICAÇÃO DOS PROCESSOS FOTO – FENTON E ELETROFLOCULAÇÃO NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CURTUME**

Autor: Fernando Henrique Borba

Orientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nora Diaz Mora

Co-orientador: Prof. Fernando R. Espinoza-Quinõnes

Dissertação de Mestrado submetida à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, área de concentração **Desenvolvimento de Processos.**

Toledo – PR

Fevereiro de 2010

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária  
UNIOESTE/Campus de Toledo.  
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

B726a	<p>Borba, Fernando Henrique</p> <p>Aplicação dos processos foto – fenton e eletrofloculação no tratamento de efluentes de curtume / Fernando Henrique Borba. -- Toledo, PR : [s. n.], 2010. xxiii ; 137 f. : il., grafs, tabs</p> <p>Orientador: Dr. Aparecido Nivaldo Módenes Co-orientadora: Dr<sup>a</sup> Nora Diaz Mora Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas.</p> <p>1. Engenharia química 2. Efluentes – Tratamento 3. .Efluentes - Curtume - Tratamento 4. Fotoquímica 5. Eletro- floculação 6. Foto-fenton 7. Águas residuais - Purificação 8. Metais pesados - Remoção 9. Processo oxidativo avançado 10. Integração (Processos) I. Módenes, Aparecido Nivaldo, Or. II. Mora, Nora Diaz, Or III. T</p> <p>CDD 20. ed. 660.2844 660.295</p>
-------	---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado, apresentado por Fernando Henrique Borba perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 18 de Fevereiro de 2010.

**COMISSÃO JULGADORA.**

---

Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

Orientador

---

Prof. Dr. Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones

Co-orientador

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Nora Diaz Mora

Co-orientador

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosângela Bergamasco

Membro

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Márcia Regina Fagundes Klen

Membro

*Ao meu grande pai, amigo e ídolo, Ademar de Borba (in memóriam) por sempre ter acreditado e incentivado os meus ideais. A ti meu “velho” querido, por quem sempre terei amor eterno, ofereço-lhe esta conquista. Muito obrigado “PAIZÃO”.*

***Dedico***

*A Deus por ter me dado força nas horas mais complicadas e ter me ajudado a superar a pior tristeza da minha vida.*

*A minha super mãe Lurdes Terezinha Felicetti, esposa Solange e minha filha Maria Fernanda Borba.*

*Ao meu irmão Carlos Eduardo Borba, que sem dúvida foi o maior incentivador para esta conquista.*

*Ao meu orientador e amigo Aparecido Nivaldo Módenes, a quem devo meus sinceros e eternos agradecimentos.*

*Aos meus co-orientadores Nora Diaz Mora e Fernando R. Espinoza-Quiñones*

*Ao amigo e colega de mestrado Diego Ricieri Manenti.*

*Aos professores Fernando R. Espinoza-Quiñones e Soraya M. Palácios, pelos ensinamentos, disponibilidades e amizade.*

*A Cleuza (Secretária do Mestrado), pela amizade concedida e favores prestados.*

*Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton pelo apoio financeiro parcial e uso da linha de luz D09-XRF (técnica SR-TXRF).*

*Aos alunos da Engenharia Química: Andréia Colombo, João Henrique Pagliari, Melécio Marcimiuck e Paulo R. Schimidt Junior.*

*Aos professores do programa de pós-graduação em Engenharia Química, pelos ensinamentos.*

*À Fundação Parque Tecnológico Itaipu - PTI C&T/FPT pelo suporte financeiro.*

*À indústria de curtume fornecedora do efluente.*

*Por fim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.*

## **Meus Agradecimentos**

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>xii</b>
<b>NOMENCLATURA.....</b>	<b>xvii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xix</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xxi</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
2.1 Indústrias de curtume.....	5
2.1.1 Processamento do couro .....	5
2.1.2 Características do efluente de curtume .....	8
2.2 Legislação e padrões de lançamentos em corpos receptores .....	9
2.3 Tratamentos dos efluentes.....	11
2.3.1 Tratamento Físico-Químico .....	13
2.3.2 Tratamento Biológico .....	14
2.3.3 Tratamento pós-biológico .....	14
2.4 Processos Oxidativos Avançados.....	15
2.4.1 Processo UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	18
2.4.2 Princípios da fotocatalise e processos TiO <sub>2</sub> / UV.....	19
2.4.3 Processo Fenton.....	22
2.4.4 Processo foto-Fenton.....	23
2.4.5 Fatores que interferem nas reações Fenton e foto-Fenton.....	25
2.4.5.1 Influência do pH inicial .....	25
2.4.5.2 Concentração de íons ferro .....	26
2.4.5.3 Concentração de peróxido de hidrogênio .....	26

2.5 Eletrofloculação .....	27
2.5.1 Reatores de eletrofloculação .....	27
2.5.2 Variáveis do processo da eletrofloculação.....	30
2.5.3 Vantagens e desvantagens da eletrofloculação .....	34
2.5.4 Aplicações de técnicas eletroquímicas no tratamento de efluentes.....	36
2.6 Fundamentos da técnica SR-TXRF .....	37
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>41</b>
3.1 Coleta do efluente e preservação das amostras.....	41
3.2 Reagentes químicos e padrões .....	41
3.3 Caracterização dos parâmetros físico e químicos .....	42
3.3.1 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) .....	42
3.3.2 Determinação da Turbidez.....	43
3.3.3 Determinação da Cor.....	43
3.3.4 Determinação dos ST, STV e STF .....	43
3.3.5 Determinação do pH.....	44
3.3.6 Determinação do peróxido de hidrogênio residual.....	45
3.4 Medidas do SR-TXRF .....	45
3.4.1 Padrões elementares.....	45
3.4.2 Preparação das amostras.....	45
3.4.3 Instrumentação .....	46
3.5 Reator do processo foto-Fenton com irradiação artificial e solar .....	46
3.5.1 Custo operacional do processo foto-Fenton com irradiação artificial.....	48
3.5.1.1 Lâmpadas .....	48
3.5.1.2 Reagentes .....	49
3.5.1.3 Custo total operacional .....	50
3.6 Planejamento experimental completo 3 <sup>3</sup> .....	51

3.6.1 Testes experimentais do processo foto-Fenton com irradiação solar e artificial .....	53
3.6.1.1 Efeitos do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	53
3.6.1.2 Efeitos do Fe <sup>2+</sup> .....	53
3.6.1.3 Efeitos do pH inicial .....	54
3.6.1.4 Efeitos do tempo de reação .....	54
3.7 Reator e experimentos da eletrofloculação.....	54
3.7.1 Efeitos do tempo de eletrólise.....	55
3.8 Processos Integrados .....	56
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>58</b>
4.1 Caracterização inicial do efluente de curtume sem tratamento.....	58
4.2 Planejamento experimental e análise estatística do processo foto-Fenton solar .....	60
4.3 Planejamento experimental e análise estatística do processo foto-Fenton artificial.....	72
4.4 Avaliação do processo foto-Fenton com irradiação solar (FFs).....	84
4.4.1 Efeito da [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] no processo FFs .....	85
4.4.2 Efeito da [Fe <sup>2+</sup> ] no processo FFs .....	86
4.4.3 Efeito do pH inicial no processo FFs .....	87
4.4.4 Efeito do tempo de reação no processo FFs .....	88
4.5 Avaliação do processo foto-Fenton com irradiação artificial (FFa) .....	90
4.5.1 Efeito da [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] no processo FFa.....	91
4.5.2 Efeito da [Fe <sup>2+</sup> ] no processo FFa.....	92
4.5.3 Efeito do pH inicial no processo FFa .....	93
4.5.3 Efeito do tempo de reação no processo FFa .....	94
4.6 Comparação dos processos FFs e FFa em função do tempo de reação.....	96
4.6.1 Concentração do cromo em função da [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ].....	99

4.6.2	Concentração do cromo em função do pH inicial .....	101
4.7	Tratamento do efluente utilizando o processo da eletrofloculação .....	102
4.8	Tratamento do efluente pelos processos integrados .....	104
4.8.1	Integração dos Processos FFs e EF.....	105
4.8.2.	Integração dos processos da EF e FFs .....	108
4.8.3.	Integração dos processos FFa e EF .....	110
4.8.4.	Integração dos processos da EF e FFa.....	113
4.9	Comparação dos processos integrados e individuais aplicados no tratamento do efluente .....	116
4.9.1	Avaliação dos processos foto-Fenton com irradiação solar e artificial e eletrofloculação no tratamento do efluente.....	117
4.9.2	Comparação dos processos integrados e da eletrofloculação no tratamento do efluente.....	118
4.10	Análise de custo dos processos foto-Fenton solar, eletrofloculação e do processo integrado .....	121
4.10.1	Custo da disposição do lodo gerado nos processos.....	124
4.10.2	Custo final dos processos para tratar 1 m <sup>3</sup> de efluente de curtume .....	125
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>127</b>
<b>6.</b>	<b>SUGESTÕES .....</b>	<b>129</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>130</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> Padrões de lançamentos de efluentes estabelecidos pelas legislações pertinentes.....	11
<b>Tabela 2.2</b> Potencial redox dos principais agentes oxidantes .....	16
<b>Tabela 2.3</b> Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados .....	17
<b>Tabela 2.4</b> Vantagens e desvantagens na aplicação dos POAs.....	17
<b>Tabela 2.5</b> Vantagens e desvantagens da aplicação do processo Fenton. ....	23
<b>Tabela 3.1</b> Critérios de volume, preservação, acondicionamento e prazo de análise em amostras de efluente.....	41
<b>Tabela 3.2</b> Níveis das variáveis ( $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ e pH inicial) dos processos foto-Fenton com irradiação solar e artificial utilizados no PEC $3^3$ .....	51
<b>Tabela 3.3</b> Níveis das variáveis: $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ e pH inicial dos processos foto-Fenton solar e artificial utilizados no planejamento fatorial completo $3^3$ .....	52
<b>Tabela 4.1</b> Valores dos parâmetros físico-químicos e das concentrações elementares na caracterização do efluente de curtume sem tratamento. ....	59
<b>Tabela 4.2</b> Condições experimentais do processo foto-Fenton solar, realizados a partir do planejamento experimental completo $3^3$ , com seus respectivos resultados das análises da DQO, ST, STF e STV apresentados em (%) de remoção. ....	61
<b>Tabela 4.3</b> Efeito das interações entre as variáveis de processo ( $\text{Fe}^{2+}$ ( $q_1$ ); $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $q_2$ ); pH inicial ( $q_3$ )) para a remoção da DQO no processo foto-Fenton solar com nível de significância de 95% ( $p < 5\%$ ). ....	63
<b>Tabela 4.4</b> Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto no processo foto-Fenton solar para os valores de remoção da DQO. ....	64
<b>Tabela 4.5</b> Efeito das interações entre as variáveis de processo ( $\text{Fe}^{2+}$ ( $q_1$ ); $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $q_2$ ); pH inicial ( $q_3$ )) para a remoção dos ST no processo foto-Fenton solar com nível de significância de 95% ( $p < 5\%$ ). ....	66
<b>Tabela 4.6</b> Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto no processo foto-Fenton solar para os valores de remoção dos ST. ....	66

<b>Tabela 4.7</b> Efeito das interações entre as variáveis de processo ( $\text{Fe}^{2+}$ ( $q_1$ ); $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $q_2$ ); pH inicial ( $q_3$ )) para a remoção dos STF no processo foto-Fenton solar com nível de significância de 95% ( $p < 5\%$ ).	68
<b>Tabela 4.8</b> Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto para o processo foto-Fenton solar para os valores de remoção dos STF.	69
<b>Tabela 4.9</b> Efeito das interações entre as variáveis de processo ( $\text{Fe}^{2+}$ ( $q_1$ ); $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $q_2$ ); pH inicial ( $q_3$ )) para a remoção dos STV no processo foto-Fenton solar com nível de significância de 95% ( $p < 5\%$ ).	70
<b>Tabela 4.10</b> Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto para o processo foto-Fenton solar para os valores de remoção dos STF.	71
<b>Tabela 4.11</b> Condições experimentais do processo foto-Fenton artificial, realizados a partir do planejamento experimental completo $3^3$ , com seus respectivos resultados das análises da DQO, ST, STF e STV apresentados em (%) de remoção.	73
<b>Tabela 4.12</b> Efeito das interações entre as variáveis ( $\text{Fe}^{2+}$ ( $q_1$ ); $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $q_2$ ); pH inicial ( $q_3$ )) de processo para a remoção da DQO no processo foto-Fenton artificial com nível de significância de 95% ( $p < 5\%$ ).	75
<b>Tabela 4.13</b> Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto para o processo foto-Fenton artificial para os valores de remoção da DQO.	76
<b>Tabela 4.14</b> Efeito das interações entre as variáveis de processo para a remoção dos ST no processo foto-Fenton artificial com nível de significância de 95% ( $p < 5\%$ ).	78
<b>Tabela 4.15</b> Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto para o processo foto-Fenton artificial para os valores de remoção dos ST.	78
<b>Tabela 4.16</b> Efeito das interações entre as variáveis de processo para a remoção dos STF no processo foto-Fenton artificial com nível de significância de 95% ( $p < 5\%$ ).	80
<b>Tabela 4.17</b> Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto para o processo foto-Fenton artificial para os valores de remoção dos STF.	81
<b>Tabela 4.18</b> Efeito das interações entre as variáveis de processo para a remoção dos STV no processo foto-Fenton artificial com nível de significância de 95% ( $p < 5\%$ ).	82
<b>Tabela 4.19</b> Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto para o processo foto-Fento artificial para os valores de remoção dos STV.	83

<b>Tabela 4.20</b> Comparação dos processos foto-Fenton com irradiação solar e artificial na remoção dos parâmetros: DQO, cor, turbidez, ST, STF e STV, em tempo de reação de 60, 120 e 180 minutos.....	96
<b>Tabela 4.21</b> Valores dos parâmetros físico-químicos e das concentrações dos metais em função do tempo de eletrólise do processo da eletrofloculação nas condições experimentais: pH inicial de 8,3, intensidade de 4A e distância dos eletrodos de 4 cm.....	104
<b>Tabela 4.22</b> Valores dos parâmetros físico-químicos e das concentrações dos metais em função do tempo de eletrólise na integração dos processos foto-Fenton com irradiação solar ( $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , $[H_2O_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e $t=120 \text{ min}$ ) e eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) (FFs → EF). .....	107
<b>Tabela 4.23</b> Valores dos parâmetros físico-químicos e das concentrações dos metais em função do tempo de eletrólise na integração dos processos da eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) e foto-Fenton com irradiação solar ( $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , $[H_2O_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e $t=120 \text{ min}$ ) (EF → FFs).....	110
<b>Tabela 4.24</b> Valores dos parâmetros físico-químicos e das concentrações dos metais em função do tempo de eletrólise na integração dos processos foto-Fenton com irradiação artificial ( $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , $[H_2O_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e $t=120 \text{ min}$ ) e eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) (FFa → EF). .....	113
<b>Tabela 4.25</b> Valores dos parâmetros físico-químicos e das concentrações dos metais em função do tempo de eletrólise na integração dos processos da eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) e foto-Fenton com irradiação artificial ( $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , $[H_2O_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e $t=120 \text{ min}$ ) (EF → FFa). .....	116
<b>Tabela 4.26</b> Valores dos parâmetros físico-químicos obtidos nos processos FFs, FFa e EF, comparado com a Legislação Ambiental. ....	117
<b>Tabela 4.27</b> Valores da concentração do cromo obtidos no tratamento do efluente de curtume pelos processos integrados.....	118
<b>Tabela 4.28</b> Valores da concentração do potássio obtidos no tratamento do efluente de curtume pelos processos integrados.....	119

<b>Tabela 4.29</b> Valores da concentração do ferro obtidos no tratamento do efluente de curtume pelos processos integrados. ....	120
<b>Tabela 4.30</b> Valores dos reagentes ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), do alumínio e da energia elétrica, utilizadas nos processos de tratamento do efluente.....	121
<b>Tabela 4.31</b> Análise de custo ( $\text{m}^3/\text{efluente tratado}$ ) e da eficiência dos processos EF, FFs e FFs→EF aplicados no tratamento do efluente de curtume. ....	123
<b>Tabela 4.32</b> Volume, valor e custo final para a disposição do lodo em aterro industrial.....	124
<b>Tabela 4.33</b> Custo final dos processos aplicados no tratamento do efluente de curtume .....	125

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> Fluxograma do processamento do couro nas etapas de conservação das peles, operação de ribeira e curtimento. ....	6
<b>Figura 2.2</b> Fluxograma dos principais processos de tratamentos de efluentes industriais. ....	12
<b>Figura 2.3</b> Princípios eletrônicos de um processo fotoquímico, BC: banda de condução e BV: banda de valência (SILVA et al., 2002).....	20
<b>Figura 2.4</b> Reator de eletro-coagulação em escala de bancada com eletrodos monopolares conectados em paralelo (MOLLAH et al.,2004). ....	28
<b>Figura 2.5</b> Hidrólise do alumínio em função do pH (CRESPILHO & REZENDE, 2004). ....	30
<b>Figura 2.6</b> Espectro do SR-TXRF de padrão multielementar para a série K. ....	38
<b>Figura 3.1</b> Reator do processo foto-Fenton com irradiação artificial.....	47
<b>Figura 3.2</b> Reator do processo da eletrofloculação.....	55
<b>Figura 3.3</b> Fluxograma das etapas dos processos integrados.....	56
<b>Figura 4.1</b> Curva de sensibilidade elementar relativa ao gálio para as linhas $K\alpha$ .....	58
<b>Figura 4.2</b> Valores previstos para o processo foto-Fenton com irradiação solar em função dos valores observados para a redução (%) da DQO, ST, STF e STV.....	62
<b>Figura 4.3</b> Superfície de resposta dos dados experimentais obtidos no PEC, em função da remoção da DQO. Mantendo constantes as condições experimentais: (a) $t = 120$ min e $[H_2O_2] = 30$ $gL^{-1}$ ; (b) $t = 120$ min e $[Fe^{2+}] = 0,5$ $gL^{-1}$ ; (c) $t = 120$ min e pH inicial= 3.....	65
<b>Figura 4.4</b> Superfície de resposta dos dados experimentais obtidos no PEC, em função da remoção dos sólidos totais (ST). Mantendo constantes as condições experimentais: (a) $t = 120$ min e $[H_2O_2] = 30$ $gL^{-1}$ ; (b) $t = 120$ min e $[Fe^{2+}] = 0,5$ $gL^{-1}$ ; (c) $t = 120$ min e pH inicial= 3.....	67
<b>Figura 4.5</b> Superfície de resposta dos dados experimentais obtidos no PEC, em função da remoção dos sólidos totais fixos (STF). Mantendo constantes as condições experimentais: (a) $t = 120$ min e $[H_2O_2] = 30$ $gL^{-1}$ ; (b) $t = 120$ min e $[Fe^{2+}] = 0,5$ $gL^{-1}$ ; (c) $t = 120$ min e pH inicial= 3.....	70

<b>Figura 4.6</b> Superfície de resposta dos dados experimentais obtidos no PEC, em função da remoção dos sólidos totais voláteis (STV). Mantendo constantes as condições experimentais: (a) $t = 120$ min e $[H_2O_2] = 30$ $g L^{-1}$ ; (b) $t = 120$ min e $[Fe^{2+}] = 0,5$ $g L^{-1}$ ; (c) $t = 120$ min e pH inicial = 3.....	72
<b>Figura 4.7</b> Valores previstos para o processo foto-Fenton com irradiação artificial em função dos valores observados para a redução (%) da DQO, ST, STF e STV.....	74
<b>Figura 4.8</b> Superfície de resposta dos dados experimentais obtidos no PEC, em função da remoção da DQO. Mantendo constantes as condições experimentais: (a) $t = 120$ min e $[H_2O_2] = 30$ $g L^{-1}$ ; (b) $t = 120$ min e $[Fe^{2+}] = 0,5$ $g L^{-1}$ ; (c) $t = 120$ min e pH inicial = 3.....	77
<b>Figura 4.9</b> Superfície de resposta dos dados experimentais obtidos no PEC, em função da remoção dos sólidos totais (ST). Mantendo constantes as condições experimentais: (a) $t = 120$ min e $[H_2O_2] = 30$ $g L^{-1}$ ; (b) $t = 120$ min e $[Fe^{2+}] = 0,5$ $g L^{-1}$ ; (c) $t = 120$ min e pH inicial = 3.....	79
<b>Figura 4.10</b> Superfície de resposta dos dados experimentais obtidos no PEC, em função da remoção dos sólidos totais fixos (STF). Mantendo constantes as condições experimentais: (a) $t = 120$ min e $[H_2O_2] = 30$ $g L^{-1}$ ; (b) $t = 120$ min e $[Fe^{2+}] = 0,5$ $g L^{-1}$ ; (c) $t = 120$ min e pH inicial = 3.....	82
<b>Figura 4.11</b> Superfície de resposta dos dados experimentais obtidos no PEC, em função da remoção dos sólidos totais voláteis (STV). Mantendo constantes as condições experimentais: (a) $t = 120$ min e $[H_2O_2] = 30$ $g L^{-1}$ ; (b) $t = 120$ min e $[Fe^{2+}] = 0,5$ $g L^{-1}$ ; (c) $t = 120$ min e pH inicial = 3.....	84
<b>Figura 4.12</b> Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, Turbidez, ST, STF e STV do processo foto-Fenton com irradiação solar em função da $[H_2O_2]$ , nas condições experimentais: $[Fe^{2+}] = 0,5$ $g L^{-1}$ , pH inicial de 3 e tempo de reação de 120 min.....	85
<b>Figura 4.13</b> Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, turbidez, ST, STF e STV do processo foto-Fenton com irradiação solar em função da $[Fe^{2+}]$ , nas condições experimentais: $[H_2O_2] = 30$ $g L^{-1}$ , pH inicial de 3 e tempo de reação de 120 min.....	87
<b>Figura 4.14</b> Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, turbidez, ST, STF e STV do processo foto-Fenton com irradiação solar em função do pH inicial da solução, nas condições experimentais: $[Fe^{2+}] = 0,5$ $g L^{-1}$ , $[H_2O_2] = 30$ $g L^{-1}$ e tempo de reação de 120 min.....	88

<b>Figura 4.15</b> Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, turbidez, ST, STF e STV do processo foto-Fenton com irradiação solar em função do tempo de reação, nas condições experimentais: $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ e pH inicial de 3.....	89
<b>Figura 4.16</b> Monitoramento do $\text{H}_2\text{O}_2$ em função do tempo de reação, para o processo foto-Fenton com irradiação solar nas condições experimentais: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ ; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ e pH inicial de 3.....	90
<b>Figura 4.17</b> Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, turbidez, ST, STF e STV do processo foto-Fenton com irradiação artificial em função da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , nas condições experimentais: $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e tempo de reação de 120 min.....	91
<b>Figura 4.18</b> Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, turbidez, ST, STF e STV do processo foto-Fenton com irradiação artificial em função da $[\text{Fe}^{2+}]$ , nas condições experimentais: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e tempo de reação de 120 min.....	92
<b>Figura 4.19</b> Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, turbidez, ST, STF e STV do processo foto-Fenton com irradiação artificial em função do pH inicial da solução, nas condições experimentais: $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ e tempo de reação de 120 min.....	93
<b>Figura 4.20</b> Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, Turbidez, ST, STF e STV do processo foto-Fenton com irradiação artificial em função do tempo de reação, nas condições experimentais: $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ e pH inicial de 3.....	94
<b>Figura 4.21</b> Monitoramento da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em função do tempo de reação, para o processo foto-Fenton com irradiação artificial, nas condições experimentais: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , e pH inicial de 3.....	95
<b>Figura 4.22</b> Comparação dos processos foto-Fenton com irradiação solar e foto-Fenton com irradiação artificial em função da remoção dos parâmetros da DQO, Cor, Turbidez, ST, STF e STV, nas condições experimentais de: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e em tempo de reação de 60 min.....	97
<b>Figura 4.23</b> Comparação dos processos foto-Fenton com irradiação solar e foto-Fenton com irradiação artificial em função da remoção dos parâmetros da DQO, Cor, Turbidez, ST, STF e STV, nas condições experimentais de: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e em tempo de reação de 120 min.....	98
<b>Figura 4.24</b> Comparação dos processos foto-Fenton com irradiação solar e foto-Fenton com irradiação artificial em função da remoção dos parâmetros da DQO, Cor,	

Turbidez, ST, STF e STV, nas condições experimentais de: $[H_2O_2]= 30 \text{ gL}^{-1}$ , $[Fe^{2+}]= 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e em tempo de reação de 180 min.....	99
<b>Figura 4.25</b> Concentração do cromo em função da $[H_2O_2]$ , nos processos foto-Fenton com irradiação artificial e solar, nas condições experimentais: $[Fe^{2+}]= 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e tempo de reação de 120 min.....	100
<b>Figura 4.26</b> Concentração do cromo em função do pH inicial, nos processos foto-Fenton com irradiação artificial e solar, nas condições experimentais: $[Fe^{2+}]= 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , $[H_2O_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ e tempo de reação de 120 min.....	101
<b>Figura 4.27</b> Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, Turbidez, ST, STF e STV do processo da eletrofloculação em função do tempo de eletrólise, nas condições experimentais: pH inicial de 8,3, intensidade de 4A e distância dos eletrodos de 4 cm.....	102
<b>Figura 4.28</b> Remoção dos elementos cromo (Cr), ferro (Fe), cálcio (Ca), potássio (K) em função do tempo de eletrólise para o processo de eletrofloculação, nas condições experimentais: pH inicial de 8,3, intensidade de 4 A e distância dos eletrodos de 4 cm.....	103
<b>Figura 4.29</b> Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, Turbidez, ST, STF e STV em função do tempo de eletrólise na integração dos processos foto-Fenton com irradiação solar ( $[Fe^{2+}]= 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , $[H_2O_2]= 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e $t=120 \text{ min}$ ) e eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) (FFs → EF).....	105
<b>Figura 4.30</b> Remoção dos elementos cromo (Cr), ferro (Fe) e potássio (K) em função do tempo de eletrólise na integração dos processos foto-Fenton com irradiação solar ( $[Fe^{2+}]= 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , $[H_2O_2]= 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e $t=120 \text{ min}$ ) e eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) (FFs → EF).....	106
<b>Figura 4.31</b> Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, Turbidez, ST, STF e STV em função do tempo de eletrólise na integração dos processos da eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) e foto-Fenton com irradiação solar ( $[Fe^{2+}]= 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , $[H_2O_2]= 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e $t=120 \text{ min}$ ) (EF → FFs).....	108

<b>Figura 4.32</b> Remoção dos elementos cromo (Cr), ferro (Fe) e potássio (K) em função do tempo de eletrólise na integração dos processos da eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) e foto-Fenton com irradiação solar ( $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e $t=120 \text{ min}$ ) (EF → FFs).....	109
<b>Figura 4.33</b> Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, Turbidez, ST, STF e STV em função do tempo de eletrólise na integração dos processos foto-Fenton com irradiação artificial ( $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e $t=120 \text{ min}$ ) e eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) (FFa → EF).....	111
<b>Figura 4.34</b> Remoção dos elementos cromo (Cr), ferro (Fe) e potássio (K) em função do tempo de eletrólise na integração dos processos foto-Fenton com irradiação artificial ( $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e $t=120 \text{ min}$ ) e eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) (FFa → EF).....	112
<b>Figura 4.35</b> Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, Turbidez, ST, STF e STV em função do tempo de eletrólise na integração dos processos da eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) e foto-Fenton com irradiação artificial ( $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e $t=120 \text{ min}$ ) (EF → FFa).....	114
<b>Figura 4.36</b> Remoção dos elementos cromo (Cr), ferro (Fe) e potássio (K) em função do tempo de eletrólise na integração dos processos da eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) e foto-Fenton com irradiação artificial ( $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e $t=120 \text{ min}$ ) (EF → FFa).....	115
<b>Figura 4.37</b> Custo do tratamento do efluente de curtume pelos processos da eletrofloculação, foto-Fenton com irradiação solar, convencional e pelo processo integrado (FFs→EF).....	122
<b>Figura 4.38</b> Custo total do tratamento do efluente de curtume pelos processos foto-Fenton com irradiação solar, eletrofloculação, convencional e pelo processo integrado (FFs→EF).....	126



## NOMENCLATURA

$[\text{Fe}^{2+}]$	concentração de ferro ( $\text{gL}^{-1}$ )
$[\text{H}_2\text{O}_2]$	concentração de peróxido de hidrogênio ( $\text{gL}^{-1}$ )
$\cdot\text{OH}$	radical hidroxila
$C_{\text{consL}}$	custo de consumo de energia elétrica da lâmpada (R\$/h)
$C_{\text{demL}}$	custo de demanda da energia elétrica da lâmpada (R\$/h)
$C_{\text{eletr}}$	custo da eletricidade
$C_{\text{elL}}$	custo de energia elétrica da lâmpada (R\$/h)
$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	custo do peróxido de hidrogênio ( $\text{gL}^{-1}$ )
$C_{\text{lamp250}}$	consumo da lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (R\$/h)
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
CONSEMA	Conselho estadual do meio ambiente
$C_{\text{oper}}$	custo operacional
COT	carbono orgânico total ( $\text{mgL}^{-1}$ )
$C_{\text{reag}}$	custo dos reagentes (R\$/kg)
DBO	demanda bioquímica de oxigênio ( $\text{mgL}^{-1}$ )
DQO	demanda química de oxigênio ( $\text{mgL}^{-1}$ )
EB	efluente bruto
EC	eletrocoagulação
EF	eletrofloculação
EF→FFa	eletrofloculação integrado ao foto-Fenton com irradiação artificial
EF→FFs	eletrofloculação integrado ao foto-Fenton com irradiação solar
FFa	foto-Fenton com irradiação artificial
FFa→EF	foto-Fenton com irradiação artificial integrado a eletrofloculação
FFs	foto-Fenton com irradiação solar
FFs→EF	foto-Fenton com irradiação solar integrado a eletrofloculação
$M_{\text{Fe}^{2+}}$	massa molecular do sulfato de ferro heptahidratado (g/mol)
$M_{\text{H}_2\text{O}_2}$	massa molecular do peróxido de hidrogênio (g/mol)
$N_{\text{lamp}}$	número total de lâmpada em cada reator

$N_{reat}$	número de reatores
PEC	planejamento experimental completo
$P_{FQ}$	parâmetros físico-químicos
$P_{lamp}$	potência da lâmpada (W)
POAs	processos oxidativos avançados
$P_{OR}$	parâmetros operacionais do reator
$Pr_{Fe^{2+}}$	preço do sulfato de ferro heptahidratado (R\$/kg)
$Pr_{H_2O_2}$	preço do peróxido de hidrogênio (R\$/kg)
$Pr_{lamp250}$	preço da lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (R\$)
SR-TXRF	fluorescência de raios x por reflexão total utilizando luz síncroton
SSMA	secretaria da saúde e meio ambiente
ST	sólidos totais ( $mgL^{-1}$ )
STF	sólidos totais fixos ( $mgL^{-1}$ )
STV	sólidos totais voláteis ( $mgL^{-1}$ )
$T_{dem}$	tarifa de demanda de energia elétrica (R\$/kw)
UV	radiação ultravioleta
$v_0$	volume do efluente no interior do reator (L)
$V_{idal}$	vida útil da lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (h)
$W_{Fe^{2+}}$	vazão mássica do sulfato de ferro heptahidratado (g/s)
$W_{H_2O_2}$	vazão mássica do peróxido de hidrogênio (g/s)

BORBA, Fernando Henrique. **Aplicação dos Processos Foto-Fenton e Eletrofloculação no Tratamento de Efluente de Curtume.** 137 p. 2010.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)

**Universidade Estadual do Oeste do Paraná.**

## **RESUMO**

A poluição ambiental é um dos grandes problemas nos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Isto é decorrente de uma série de fatores, como o despejo de efluentes não tratados em corpos hídricos e a ineficiência e/ou a falta de legislação ambiental vigente. O objetivo principal deste trabalho é aplicar os processos foto-Fenton com irradiação solar e/ou artificial, a técnica da eletrofloculação e a integração destes processos no tratamento de efluente de curtume. Ambos os processos de tratamento do foto-Fenton e da eletrofloculação foram conduzidos em reatores a escala laboratorial. Para a técnica da eletrofloculação foi utilizado um par de placas de alumínio como eletrodos no reator de eletrofloculação. Para avaliar as melhores condições de processo do sistema foto-Fenton, foi aplicado um planejamento experimental  $3^3$  completo. Para a técnica da eletrofloculação manteve-se constante a intensidade de corrente, pH inicial do efluente bruto e distância entre os eletrodos, variando-se o tempo de eletrólise de 5 à 120 min. A eficiência de ambos os processos foram avaliadas com base na redução de Demanda química de oxigênio (DQO), cor, turbidez, sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV). Para a técnica da eletrofloculação e dos processos integrados também foram avaliados a redução da concentração dos metais pesados. Todas as medidas dos parâmetros físico-químicos foram realizadas aplicando os métodos padrões do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* para amostra não tratada e tratada. As concentrações dos metais pesados foram determinadas usando a técnica de fluorescência de raio X por reflexão total, na linha de Luz (D09-XRF) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. A maior eficiência na redução dos poluentes verificada no processo foto-Fenton foi de 98,1, 96,4, 98,8, 71,8, 32,1 e 98,5 para valores da DQO, cor, turbidez, ST, STF e STV, respectivamente, nas condições operacionais do reator: concentração de ferro de  $0,5 \text{ gL}^{-1}$ , concentração de peróxido de hidrogênio de  $30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial 3 e tempo reacional de 120 min. No entanto a técnica da eletrofloculação não apresentou boa

redução nos valores dos parâmetros físico-químicos. Após a aplicação dos processos integrados do foto-Fenton com irradiação solar e da eletrofloculação em tempo de eletrólise de 15 min, foi alcançado valores mínimos de Cr e DQO no efluente tratado, contendo 0,24 mg Cr L<sup>-1</sup> e 107 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> da DQO. O custo do tratamento do efluente e da disposição final do lodo gerado no processo integrado FFs→EF foi de R\$ 56,30 m<sup>3</sup> do efluente de curtume tratado. Este processo integrado reduziu as concentrações de cromo, ferro e DQO, a níveis permitidos pelas legislações ambientais. Baseada na redução da matéria orgânica e inorgânica, o método integrado FFs→EF pode ser recomendado como uma substituição eficiente ao método individual.

***Palavras-chave:*** efluente de curtume, processo foto-Fenton, planejamento experimental, eletrofloculação, processos integrados

**BORBA, Fernando Henrique. Application of the Photo-Fenton and Electrocoagulation Processes at the Tannery Effluent Treatment. 137 p. 2010.**

**Master dissertation in Chemical Engineering  
West Paraná State University**

**ABSTRACT**

Pollution is a currently environmental problem of world concern. There are many events such as the discharging of untreated effluents in watercourses that cause the eutrophization of water bodies and bad water quality, as well as an inefficiency or lack of a current environmental law. The main goal of this dissertation was the application of solar and artificial-based photo-Fenton processes and aluminum electrodes-based electrocoagulation method in non coupled mode and in an integrated mode for the tannery effluent treatment. These effluent treatments were carried out in lab-scale reactors. In order to evaluate the performance of the reactor experimental conditions of photo-Fenton reactor, a 3<sup>3</sup> complete experimental design was performed. The lab scale EC reactor was operated at the 4 A electrical current, 4 cm electrode distance and 3 initial pH optimized values, according to the previous results obtained in another work, while the electrolysis time was varied from 5 to 120 min. For EC and photo-Fenton reactors, their performance was evaluated on the removal values of chemical oxygen demand (COD), color, turbidity, total solids (TS), total fixed solids (TFS), total volatile solids (TVS) and metal concentration. Measurements of physico-chemical parameters for untreated and treated effluent samples were performed applying the Standard Method for water analysis, while metal concentrations were determined by the Synchrotron radiation total Reflexion X-ray Fluorescence technique at Brazilian Light Synchrotron Laboratory. By an optimized photon-Fenton process at 0.5 g Fe<sup>2+</sup> L<sup>-1</sup>, 30 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, 3 initial pH, and 120 min reaction time, tannery effluent was treated achieving a high performance in pollutant removal as reported by 98.1, 96.4, 98.8, 71.8, 32.1 and 98.5 percent removal for COD, color, turbidity, TS, TFS, and TVS, respectively. As a primer treatment stage, electrocoagulation technique was not achieved a well successful result based on the physico-chemical parameter values reduction as compared with photo-Fenton process. However, an integrated solar irradiation-based photo-Fenton and Al electrodes-based electrocoagulation with 15 min electrolysis time has

achieved recommended values by the Brazilian environmental law for Cr concentration ( $0.24 \text{ mg Cr L}^{-1}$ ) and DQO ( $107 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ ). Considering both the costs of electrical energy and material and the generated sludge discharging, one  $\text{m}^3$  of tannery effluent should cost R\$ 56.30 for a treatment system based on an integrated and optimized photo—Fenton and electrocoagulation processes. Finally, the integrated solar-based photo Fenton and electrocoagulation method is suggested as an efficient one, instead to apply a unique process.

**Key-Words:** *tannery effluent, photo-Fenton process, experimental design, electrocoagulation, integrated processes.*

## **1. INTRODUÇÃO**

É crescente a preocupação mundial com a conservação do meio ambiente devido ao crescimento populacional e as atividades industriais, acarretando desta forma, a geração de resíduos sólidos e/ou líquidos altamente tóxicos que necessitam de tratamento. Atualmente as normas ambientais têm imposto restrições cada vez maiores aos despejos de efluentes que contém substâncias orgânicas e inorgânicas nos corpos de água. Comprometendo com isso a qualidade do ecossistema aquático, que serve de meio para o desenvolvimento da flora e fauna nela existente, e conseqüentemente ao ser humano, por fazer parte da cadeia alimentícia ou fazer uso dela.

Em regiões brasileiras que abrigam pólos industriais e densa população, o ecossistema aquático vem sofrendo uma degradação efetiva causada pelos esgotos domésticos e industriais. Medidas preventivas e corretivas devem ser implantadas concomitantemente aos crescimentos regionais, conduzindo a níveis aceitáveis para a manutenção da qualidade de vida. Embora a importância da atividade industrial seja indiscutível, esta atividade é responsabilizada pelo fenômeno de contaminação ambiental, devido a dois fatores de extrema importância. O primeiro fator se deve ao acúmulo de matérias primas e insumos que envolvem sérios riscos de contaminação por transporte e disposição inadequada e o segundo fator se deve a baixa eficiência dos processos de conversão o que necessariamente implica na geração de resíduos sólidos e/ou líquidos.

A indústria do couro é um setor de grande importância para a economia brasileira, contando com aproximadamente 400 empresas cadastradas que atuam neste ramo. Os curtumes são, na sua maioria, empresas familiares de pequeno e médio porte, formados há mais de 30 anos e que utilizam equipamentos antigos e processos semi-artesanais (CLAAS & MAIA, 1994).

As indústrias de curtumes representam uma demanda significativa no consumo de água, gerando com isso um grande volume de efluente. Assim sendo, o estudo da viabilidade de redução da carga poluidora do efluente da indústria de curtume surge como uma alternativa para minimizar os impactos ambientais gerados pelo descarte de efluentes não tratados em corpos receptores.

Um grande número de produtos químicos, tais como surfactantes, ácidos, corantes, tânicos naturais e sintéticos, óleos sulfonados, são aplicados durante as diversas etapas do processo de curtimento do couro para transformar a pele animal em produto inalterável e imputrescível (DI IACONI *et al.*, 2002).

Os efluentes líquidos gerados nos processos de curtimento do couro têm em suas principais características uma alta carga de matéria orgânica e inorgânica. Isto deve-se às proteínas e gorduras eliminadas da pele do animal e o grande excesso de produtos químicos e de metais pesados utilizados no processo. Os principais problemas ambientais referentes a este tipo de efluente se devem a elevadas concentrações de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), sólidos em suspensão, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sulfetos, pH alcalino, coloração esverdeada e leitosa, além da concentração elevada de íons cromo (PARANÁ, 1997). No entanto, a maioria destes efluentes líquidos gerados na indústria de curtume não dispõem de tratamentos (físico, químico ou biológico) totalmente eficientes, ficando por diversas vezes armazenados para direcionamento posterior. Geralmente, estes efluentes são destinados a cimenteiras e incineradores, elevando consideravelmente o custo final do produto.

A busca por processos mais eficientes e redução de custos no tratamento deste tipo de efluente tem motivado alguns pesquisadores a concentrarem seus esforços em um grupo de processos que tem apresentado elevada eficiência na degradação de diversos poluentes, conhecidos como “Processos Oxidativos Avançados” (POAs) (FIGUEROA *et al.*, 2008; GARCIA *et al.*, 2008; RIVAS *et al.*, 2008; PRIMO *et al.*, 2008; MAKHOTKINA *et al.*, 2008). Dentre os POAs, se destacam o processo foto-Fenton com irradiação solar (FFs) devido a sua simplicidade de aplicação, rapidez e eficiência na remoção dos poluentes orgânicos.

Outras técnicas utilizadas para a remoção de poluentes são as eletroquímicas, denominadas eletrofloculação (EF) ou eletro-coagulação (EC) que são geralmente aplicadas no tratamento de esgotos sanitários, águas residuárias de restaurantes, refeitórios e lavanderias. Estes processos também são aplicados no tratamento de efluentes industriais, tais como: curtume, emulsão de óleos, separação de partículas ultrafinas, têxtil, recuperação de corantes entre outras (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2009a-b; PALÁCIO *et al.*, 2009; BENSADOK *et al.*, 2008; KOBYA *et al.*, 2008; HEIDMANN *et al.*, 2008; GOLDER *et al.*, 2007). Uma de

suas importantes vantagens é que esta técnica não usa substâncias químicas, minimizando o impacto causado pelo excesso de xenobióticos lançados no meio ambiente, fato que acontece quando a floculação ou coagulação química emprega polieletrólitos nos tratamentos convencionais de efluentes.

O objetivo geral deste trabalho é estudar a eficiência dos processos foto-Fenton com irradiação solar e foto-Fenton com irradiação artificial no tratamento de efluente líquido da indústria de curtimento de couro, bem como avaliar a integração destes processos oxidativos com a técnica da eletrofloculação, utilizando eletrodos de alumínio. A integração dos processos justifica-se pelo fato de que a técnica da EF tem uma ótima eficiência na remoção da matéria inorgânica e os processos FFs e FFa apresentam uma ótima eficiência na remoção de matéria orgânica.

Para que tal objetivo fosse alcançado, foi necessária a realização de vários experimentos para obter as melhores condições operacionais de um reator a escala laboratorial em batelada. Para verificar estas condições foram escolhidas as seguintes variáveis dos processos FFs e FFa: concentração de ferro (catalisador) e concentração de peróxido de hidrogênio (oxidante), tempo de reação e pH inicial do efluente. Para a realização dos testes da EF foram utilizadas as condições ótimas de processo obtidas por Espinoza-Quiñones (2009b), aplicado em efluente de curtume utilizando eletrodo de alumínio. Comparou-se também a eficiência do tratamento do efluente pelos processos FFs, FFa e EF, através da redução da DQO, sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), turbidez e cor. A concentração dos metais foi determinada utilizando-se a técnica SR-TXRF.

Para melhor explanação do trabalho realizado, esta dissertação foi dividida em 5 capítulos. No primeiro capítulo é apresentado de maneira resumida os principais problemas causados pelos efluentes de curtumes, suas principais características e métodos de tratamento do efluente, assim como o objetivo geral deste trabalho. No segundo capítulo, é apresentada uma revisão bibliográfica, abordando as características dos efluentes de curtume e etapas de curtimento do couro, juntamente com os principais processos utilizados para o tratamento de efluente de curtume. Foram apresentadas algumas legislações ambientais que dispõem do lançamento de efluentes industriais em corpos receptores. Na seqüência, uma revisão bibliográfica sobre os POAs, técnica da eletrofloculação aplicados em efluentes de curtume e dos processos foto-Fenton solar, foto-Fenton artificial e eletrofloculação aplicados em outros efluentes industriais, enfocando as

principais reações envolvidas, bem como as variáveis mais importantes para cada processo. Foram apresentadas também as principais vantagens e desvantagens de cada processo. Para finalizar este capítulo, foram relacionados os princípios básicos da técnica SR-TXRF utilizada na determinação das concentrações dos metais.

No terceiro capítulo, são apresentadas as metodologias de coleta e preservação das amostras, os principais padrões e reagentes utilizados nas determinações analíticas, as características dos reatores dos processos oxidativos e eletroquímico, tipos de materiais utilizados, condições experimentais de cada ensaio, metodologia utilizada para análise dos dados e as equações para verificar o custo operacional de cada processo.

No quarto capítulo é apresentada a caracterização do efluente sem tratamento e do efluente tratado pelos processos de tratamento proposto neste trabalho. Para os processos foto-Fenton foram avaliados as melhores condições experimentais através do planejamento experimental completo <sup>33</sup>, análises estatísticas e testes experimentais, variando o pH inicial do efluente, tempo de irradiação e concentração dos reagentes ferro e peróxido de hidrogênio. O processo da eletrofloculação foi avaliado mantendo as condições fixas de pH inicial, distância de eletrodos e intensidade de corrente, variando-se apenas o tempo de eletrólise. Também foram apresentados e discutidos os resultados obtidos na aplicação dos processos integrados no tratamento do efluente e análise do custo de tratamento de cada processo utilizado neste trabalho.

Por fim, no capítulo cinco são apresentadas as principais conclusões e considerações do trabalho, baseadas nas análises dos dados experimentais.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Indústrias de curtume

A indústria do couro passou por importantes transformações nas últimas décadas, tanto no setor local como no mundial. Observa-se que as indústrias de curtume pertencem a uma cadeia produtiva em mudança pela maior exposição ao comércio internacional ou pelo crescimento de novos ofertantes em seu produto. Desde a década de 70 alterações competitivas vem sendo notadas na indústria de curtume, pois ela já perdeu força frente aos fornecedores da matéria-prima, em função do crescimento dos frigoríficos, e frente aos ofertantes (BNDS, 2002).

Segundo os dados da *Food and Agriculture Organization* (FAO) em 2001, o Brasil era o quinto maior produtor de couros bovinos, ficando atrás dos Estados Unidos, Rússia, Índia e Argentina, apesar do rebanho brasileiro ocupar a segunda posição no efetivo total.

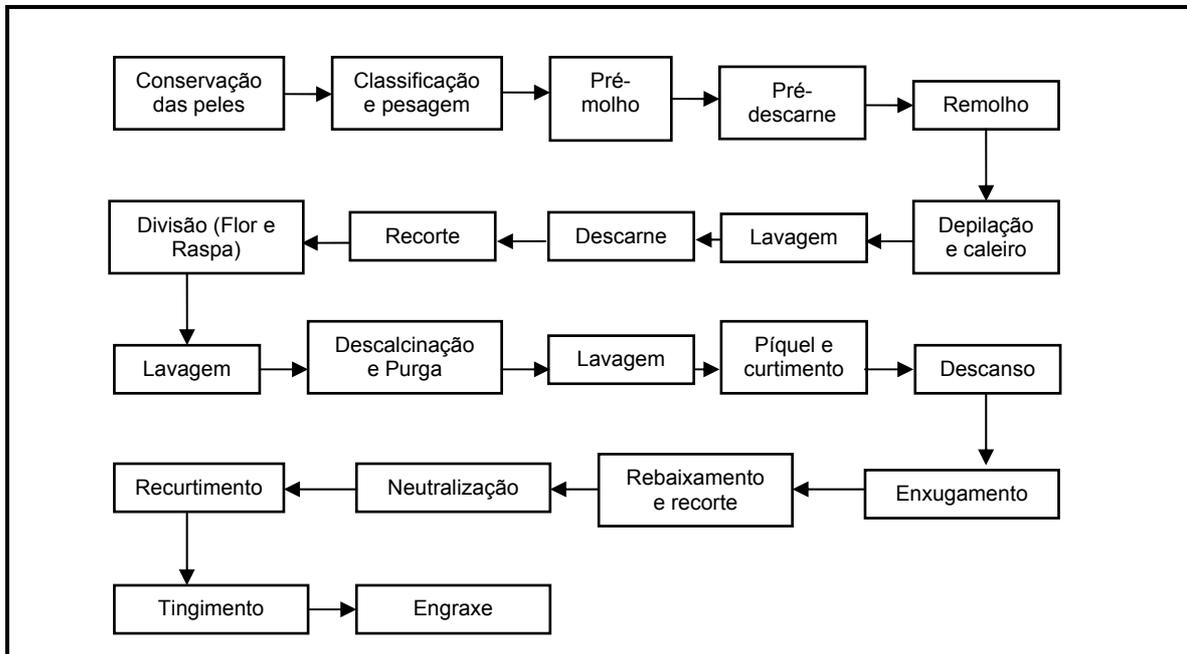
A produção brasileira de couro está concentrada nas regiões Sul e Sudeste, que juntas, somam 72% da produção total e registram o maior número de curtumes. Dentre os principais estados brasileiros que mais produzem couro estão o Rio Grande do Sul e São Paulo com 23%, Paraná com 12% e Minas Gerais com 10% do volume produzido. Estima-se que cerca 1,7 trilhões de m<sup>2</sup> de couro são produzidos anualmente no mundo com valor estimado em aproximadamente US\$ 70 bilhões (RAO *et al.*, 2006).

Em 2007, o Brasil exportou 27 986 231 unidades de couro (bovinos, suínos, caprinos e ovinos), dos quais 27 265 145 eram de origem bovina, 20% a mais que em 2006. Representando US\$ 1 321 531 354 dos quais US\$ 1 307 209 312 de couros bovinos. Incluindo couro de eqüídeos, répteis, peles de outros animais e aparas e couro reconstituído o valor total chega a US\$ 1 364 122 321. Este valor, comparado com o total de 2006 (US\$ 1 112 100 678) resulta em 19% de crescimento no valor exportado (Revista Courobusiness, 2007).

#### 2.1.1 Processamento do couro

O processo de transformação de peles em couros é normalmente dividido em três etapas principais, conhecidas por conservação das peles, operação de ribeira e

curtimento. Os curtumes são normalmente classificados em função da realização parcial ou total destas etapas de processo. A Figura 2.1 apresenta um fluxograma das principais etapas da indústria de curtimento do couro.



**Figura 2.1** Fluxograma do processamento do couro nas etapas de conservação das peles, operação de ribeira e curtimento.

O curtume de realização parcial utiliza o couro “wet-blue” como matéria-prima e o transforma em couro semi-acabado, conhecido como “crust”. O curtume integrado realiza todas as operações desde o recebimento do couro cru (pele fresca ou salgada) até o couro totalmente acabado. O “wet-blue” processa desde o couro cru até o curtimento ao cromo ou descanso / enxugamento após o curtimento. O curtume de acabamento transforma o couro “crust” em acabado (CLAAS & MAIA, 1994). A seguir serão descritas as principais etapas de processo de uma indústria de curtume.

**Conservação das peles:** Esta etapa tem por finalidade interromper a decomposição da pele até o início do processamento. Para tanto, faz-se a desidratação da pele para impedir o desenvolvimento de bactérias. O cloreto de sódio é o composto químico mais utilizado para estes casos (CLASS & MAIA, 1994).

**Operação de ribeira:** Ocorre a preparação das peles para o curtimento do couro, sendo dividida nas seguintes etapas:

- **Pré-remolho:** É a etapa onde ocorre a lavagem das peles para a retirada do sal e hidratação parcial do couro;

- Pré-descarne: Tem por finalidade retirar restos de gordura e carne deixada pelo frigorífico. Estes componentes geralmente são utilizados para a produção de sebo;
- Remolho: Visa repor o teor de água apresentado pelas peles antes da etapa de conservação, ocorrendo à eliminação de impurezas e extração de proteínas e materiais interfibrilares. O volume de água utilizado pode chegar a 3.000 L de água por kg de pele (MARTINS, 2005);
- Depilação e caleiro: Ocorre a remoção dos pelos e da camada epidérmica da pele e também prepara a pele para as etapas posteriores. Na depilação os íons hidroxila e sulfeto são responsáveis pela remoção química dos pelos. A etapa do caleiro é responsável pela abertura da estrutura fibrosa e ação sobre as gorduras;
- Descarne e divisão: Esta etapa tem por objetivo eliminar os materiais aderidos ao tecido subcutâneo e adiposo, facilitando a penetração dos produtos químicos aplicados em etapas posteriores. Neste processo, a pele sofre recortes, visando aparar e remover apêndices. Em seguida, a pele é dividida em duas partes: camada superficial e inferior;
- Desencalagem: É a etapa onde ocorre a remoção de substâncias alcalinas ou quimicamente combinadas depositadas nas peles. São usados sais amoniacais, tais como cloreto e sulfato de amônio e sais ácidos como o bissulfito de sódio;
- Purga: Nesta etapa ocorre a limpeza das estruturas fibrosas da pele por meio da ação de enzimas proteolíticas. As enzimas, juntamente com os sulfatos, neutralizam a alcalinidade das peles e retiram materiais queratinosos já degradados (BARROS *et al.*, 2001);
- Curtimento: Esta etapa consiste na transformação das peles em material estável e imputrescível. Entre os produtos mais utilizados como curtentes estão os inorgânicos, tais como: cromo, zircônio, alumínio e sais de ferro, e os orgânicos: tanantes vegetais, curtentes sintéticos, aldeídos, parafinas sulfocloradas;
- Enxugamento: Remove o excesso de água das peles;
- Rebaixamento: Padroniza a espessura dos couros;
- Neutralização: Nesta etapa ocorre a eliminação dos ácidos livres existentes nos couros de curtimento mineral;

- Recurtimento: Serve para dar características finas ao couro. Pode ser realizados com curtentes minerais e vegetais. Também pode se empregar tânicos sintéticos, resinas, glutaraldeido, entre outros;
- Tingimento: Tem por finalidade dar a cor ao couro. Podem ser empregados corantes de caráter aniônico e catiônico;
- Engraxe: Processo final que proporciona maciez ao couro. São utilizados óleos de origem vegetal, animal ou mineral de caráter iônico ou não iônico. Os iônicos podem ser aniônicos ou catiônicos. Após este processo o couro passa ainda por outros processos mecânicos realizados a seco.

### 2.1.2 Características do efluente de curtume

Os efluentes gerados nas etapas de curtimento do couro têm em suas principais características uma alta concentração de DQO, DBO, ST, STV, STF e sulfetos. Neste efluente predomina também a presença de sangue, soro, produtos de decomposição das proteínas, principalmente pêlos, graxa, fibras e proteínas. Além de conter uma elevada concentração de metais pesados, principalmente o cromo (BRAILE & CAVALVANTI, 1979). O cromo ocorre em dois estados de oxidação na natureza, Cr (III) e Cr (VI). O cromo hexavalente é tóxico e cancerígeno. Por outro lado, o Cr (III) é facilmente precipitado ou adsorvido em uma variedade de substratos orgânicos e inorgânicos em pH neutro ou alcalino (Schrank *et al.*, 2002)

De acordo com Jost (1996), o efluente de curtume apresenta outras características, assim como:

- Taninos do tipo vegetal e sintético;
- Tensoativos aniônicos, não-aniônicos e catiônicos;
- Solventes;
- Aminas e aminoálcoois;
- Corantes ácidos, básicos e complexados com metais;
- Fungicidas e/ou bactericidas;
- Componentes minerais;
- Desencalantes: cloreto e sulfato de amônio;
- Basificantes: formiato de sódio e de cálcio, bicarbonato e carbonato de sódio, óxidos de cálcio e magnésio;

- Alvejantes: clorito, hipoclorito, bissulfito e metabissulfito de sódio, peróxido de hidrogênio;
- Curtentes e recurtentes: íons de cromo, alumínio e zircônio.

## **2.2 Legislação e padrões de lançamentos em corpos receptores**

A constituição brasileira de 1988, no artigo 225 do capítulo VI, define que “todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado”. Para isto, a legislação ambiental tem que assegurar a todos, mediante o equilíbrio ambiental, o direito a qualidade de vida. O ambiente é um bem de uso comum e sua defesa é de responsabilidade do Poder Público e da própria comunidade (CARREIRA, 2006).

As leis são estabelecidas pela União e pelos estados e municípios que buscam o aperfeiçoamento das respectivas leis. Quanto às características e às necessidades de cada região, apresentando sempre um caráter de maior especificidade em relação às leis federais.

O Código das Águas foi o primeiro decreto a focar os recursos hídricos (Decreto Nº 24.643), que estabeleceu regras para o aproveitamento dos recursos hídricos com fins energéticos, ainda vigentes no país. No que diz respeito ao controle das cargas poluidoras dos efluentes industriais, foi regulamentada em seguida, a portaria GM 0013, de 15/01/1976. O detalhamento desta portaria veio posteriormente através da Resolução Nº 20 do CONAMA, de 18/06/1986, que contribuiu com a classificação das águas territoriais em termos de águas doces, salobras e salinas. Uma nova versão desta Resolução foi aprovada pelo CONAMA, a Nº 357 de 17/03/2005.

A Resolução CONAMA nº 357/2005, que estabelece os padrões de lançamento de efluentes nos corpos hídricos brasileiros não fixa valores máximos para o parâmetro de cor. Entretanto, estabelece que o lançamento não modifique a característica original do corpo receptor, ou seja, visualmente não poderá haver alteração (BRASIL, 2005). A inexistência de valores para determinados parâmetros (DQO, ST, STF, STV) pode causar dificuldades em classificar um efluente como próprio para o lançamento em corpos receptores. Especialmente, quando a fiscalização é feita em função das características do efluente, como no estado do Paraná.

Condições e padrões de lançamento de efluentes segundo a Resolução 357 do CONAMA de 2005, que podem ser atribuídas aos efluentes de curtume:

- Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis;
- Nas águas de classe especial é vedado o lançamento de efluentes industriais, mesmo que tratados;
- Nas demais classes de água, o lançamento de efluentes deverá, simultaneamente: atender às condições e padrões de lançamento de efluentes, e não ocasionar a ultrapassagem das condições e padrões de qualidade de água estabelecidos para as respectivas classes;
- O efluente não deverá causar ou possuir potencial de efeitos tóxicos aos organismos aquáticos contidos nos corpos receptores, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Os critérios de toxicidade devem-se basear em resultados ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente;
- Para lançamentos em águas doces (salinidade igual ou inferior a 0,50%), na classe II (abastecimento ao consumo humano após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação; a irrigação das hortaliças; a aquicultura e atividade de pesca) não será permitida presença de corantes artificiais que não possam ser eliminados por coagulação, sedimentação e filtração convencional ( $\text{cor} \leq 75 \text{ mg/L Pt}$ ), enquanto na classe III (abastecimento ao consumo humano após tratamento convencional ou avançado; à pesca amadora, à recreação de contato secundário; à dessedimentação de animais) a cor deve ser menor ou igual a 75 mg/L Pt.

Outras legislações ambientais embasadas pelas políticas estaduais, como a Norma técnica N° 01/89 da Secretaria da Saúde e Meio Ambiente do Rio Grande do Sul (SSMA-RS), Secretaria do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul (CONSEMA 128/06), Decreto N° 8.468/76 do Estado de São Paulo, regulamentam as condições para o lançamento de efluentes.

A Tabela 2.1, compara os parâmetros de pH, temperatura, DBO, DQO, ST, alumínio, cromo total e ferro dissolvido com alguns dos diferentes padrões de lançamentos de efluentes estabelecidos pelo CONAMA 357/05, SSMA 01/89 - RS, CONSEMA 128/06 e pelo decreto N° 8.468/76 do Estado de São Paulo.

**Tabela 2.1** Padrões de lançamentos de efluentes estabelecidos pelas legislações pertinentes

Parâmetro	Unidade	CONAMA 357/05	SSMA 01/89-RS	CONSEMA 128/06-RS	Decreto N° 8468/76- SP
pH		5,0 – 9,0	6,5 – 8,5	6,0 – 9,0	5,0 – 9,0
Temperatura	°C	< 40	< 40	< 40	< 40
DBO	mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	N.e	variação*	110	60**
DQO	mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>	N.e	N.e	330	N.e
Sólidos Totais	mgL <sup>-1</sup>	N.e	N.e	125	N.e
Alumínio	mg Al L <sup>-1</sup>	N.e	10	10	N.e
Cromo total	mg Cr L <sup>-1</sup>	0,5	0,5	0,5	5,0
Ferro dissolvido	mg Fe L <sup>-1</sup>	15	10	10	15

N.e: Não especificado

\* Variação em função da vazão do efluente.

\*\* Esse valor poderá ser ultrapassado desde que o tratamento reduza no mínimo 80 % da carga da DBO inicial.

### 2.3 Tratamentos dos efluentes

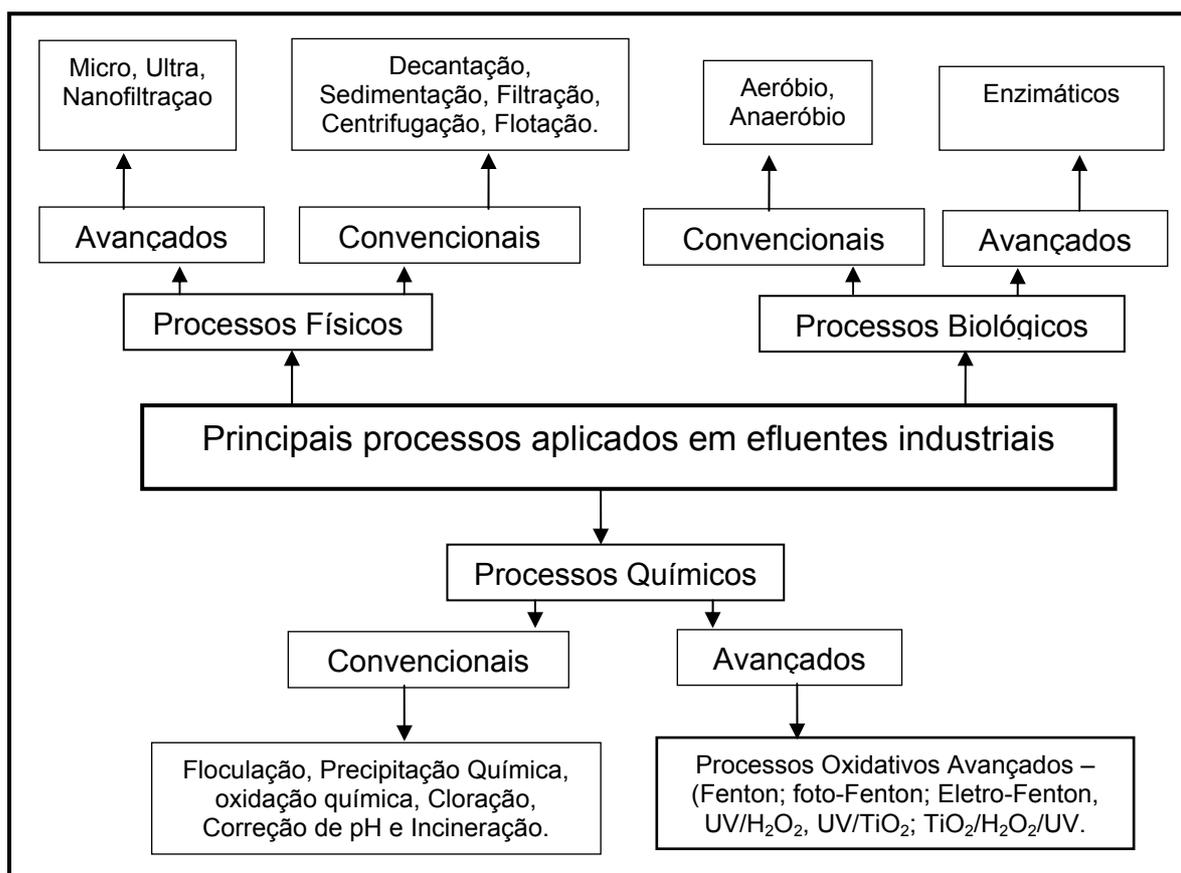
Os efluentes de curtumes não tratados podem causar diversos impactos (ambiental, social e econômico), pois seus efluentes líquidos requerem um tratamento eficiente, que remova os poluentes contidos nesta matriz. O tratamento convencional consiste em tratamentos físico-químicos, tratamentos biológicos e tratamentos pós-biológicos. No entanto, alguns destes processos de tratamentos são de pouca eficiência e/ou alto custo. E seus efluentes são armazenados para destinação posterior, que na maioria das vezes são transportados para as cimenteiras e incineradores, elevando consideravelmente o custo final do produto.

Os principais processos físico-químicos convencionais aplicados em efluentes industriais são: decantação, sedimentação, flotação. Os processos avançados mais

utilizados são: microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração. Estes necessitam de membranas para fazer a filtração do efluente tratado, encarecendo assim o custo final no processo de tratamento do efluente.

Os processos biológicos convencionais mais utilizados são os aeróbios e anaeróbios. Os biológicos avançados são os enzimáticos, que são pouco usados nos tratamentos de efluente.

Os principais processos químicos convencionais usados no tratamento de efluentes são: floculação, precipitação química, oxidação química, cloração e incineração. E os processos oxidativos avançados mais utilizados são os processos: Fenton, foto-Fenton, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Os processos químicos convencionais e avançados se diferenciam na maior parte das vezes, pela sua facilidade de aplicação e pela sua viabilidade econômica. A Figura 2.2 apresenta alguns dos principais processos para o tratamento de efluentes industriais.



Fonte: Adaptado de RODRIGUES-BARRETO, 2001.

**Figura 2.2** Fluxograma dos principais processos de tratamentos de efluentes industriais.

Serão apresentados a seguir os principais processos de tratamento aplicados em efluentes de curtume.

### 2.3.1 Tratamento Físico-Químico

Nos processos físicos à predominância de um sistema ou dispositivo que permite a remoção das substâncias que são fisicamente separáveis dos líquidos. Nestes processos os poluentes não são degradados ou eliminados, apenas transferidos para uma nova fase (geralmente no lodo). Nesta fase o problema continua existindo, pois os poluentes encontram-se concentrados. Diante disto, a utilização dos métodos físicos como etapas de pré-tratamento do processo final possui extrema importância em um tratamento efetivo.

O tratamento físico-químico constitui a base de todo processo depurador de efluentes líquidos gerados nas etapas de curtimento do couro. Em geral, o tratamento físico-químico de efluentes de curtumes caracteriza-se pelos seguintes processos unitários:

- **Gradeamento:** Separação de materiais grosseiros como pedaços de couro, carcaças, corpos sólidos em geral, que podem acarretar problemas como desgaste das bombas ou obstruções em tubulações nas etapas posteriores;
- **Remoção de óleos e graxas:** Através de separação líquido-líquido para os óleos (ex. Decantação) e sólido-líquido para as graxas (ex. filtração);
- **Peneiramento:** Uso de dispositivos mecânicos, que atuam como filtro pela simples passagem do efluente a ser peneirado através de uma chapa metálica perfurada;
- **Homogeneização:** Ocorre a mistura dos efluentes gerados nas etapas de processo da indústria. Esta mistura é realizada por um mecanismo de agitação.
- **Correção do pH e coagulação:** O valor ideal do pH é aquele no qual a coagulação se dá em tempo relativamente curto com formação de flocos grandes e um clarificado límpido. O pH ótimo depende do coagulante utilizado e do tipo do efluente a ser tratado. Os coagulantes mais utilizados são sulfato de alumínio e cloreto férrico;
- **Floculação:** Visa agregar as partículas coloidais neutralizadas, tornando-as maiores e de maior peso. São realizados através da adição de moléculas de

cadeia longa como polímeros, cujas subunidades são ionizáveis (polieletrólitos), produzindo a união de partículas por adsorção e formação de pontes.

### **2.3.2 Tratamento Biológico**

Estes processos são os mais utilizados para tratamento de resíduos sanitários e industriais, pois imitam os processos de autodepuração que ocorrem naturalmente nos ecossistemas aquáticos, além de tratarem o efluente em grandes volumes os custos são relativamente baixos. Os processos biológicos são fundamentados na utilização de microorganismos, os quais proliferam na presença dos resíduos utilizando-os como fonte de carbono e nitrogênio. Estes processos, por envolver fenômenos biológicos, dependem também dos fatores físico-químicos do meio. A temperatura, o pH e a concentração de oxigênio dissolvido influenciam diretamente no desenvolvimento dos microorganismos envolvidos no sistema. Entre os aplicáveis em curtumes podem-se citar lagoas de estabilização, lagoas anaeróbias, lagoas aeradas, lodos ativados, leitos percoladores, biodigestores anaeróbios, sistemas biológicos mistos (CLAAS & MAIA, 1994).

Os efluentes de curtume apresentam grande quantidade de matéria orgânica e o processo biológico anaeróbio torna-se favorecido por conduzir a uma baixa produção de lodo, no entanto não supri as necessidades de remoção dos metais pesados

### **2.3.3 Tratamento pós-biológico**

Poucos são os sistemas de tratamento terciário aplicados aos efluentes da indústria de curtimento de couro. Alguns sistemas ainda se encontram em fase experimental. Lagoas de polimento, precipitação química de polimento, filtração para eliminar sólidos suspensos, adsorção em carvão ativado, resinas de troca iônica, osmose reversa (ultrafiltração), eletrodialise, lagoas de manutenção, estes são exemplos de alguns sistemas de tratamento terciário para efluentes de curtume. A utilização de membranas possibilitaria o reaproveitamento de grande quantidade de água e a recirculação de vários agentes químicos utilizados nos curtumes (CASSANO *et al.*, 2001), entretanto o custo para implementação deste tratamento muitas vezes é elevado.

## 2.4 Processos Oxidativos Avançados

A utilização de oxidantes fortes para o tratamento e desinfecção de água é antiga. O primeiro trabalho utilizando ozônio como desinfectante foi feito por De Meritens em 1886. Em 1972, Fujishima e Honda descreveram a oxidação da água em suspensão utilizando o dióxido de titânio, gerando hidrogênio e oxigênio. Em 1976 foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa (GÁLVEZ *et al.*, 2001).

A escolha de um método de tratamento depende do balanço geral que envolve o custo do processo e dos fatores como a concentração e volume do efluente. Dentre estas técnicas, os POAs vêm se mostrando como um dos mais adequados para a degradação de poluentes orgânicos e de pouca biodegradabilidade (KNITTEL & SCHOLLMEYER, 2008; KAJITVICHYANUKUL, *et al.*, 2008).

Dentre os novos processos para tratamento de efluentes industriais, estão os POAs, principalmente pela elevada capacidade de degradação dos poluentes em tempos relativamente pequenos. Proporcionando condições para o desenvolvimento da fauna, flora e do ser humano, sem agressões ao meio ambiente (PRIMO *et al.*, 2008; SAUER *et al.*, 2006; GOGATE & PANDIT, 2004).

Os POAs são definidos como processos de oxidação em que radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) são gerados para atuar como principal agente oxidante ( $E^\circ = 2,8 \text{ V}$ ). Este radical é não seletivo, permitindo a degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos. A elevada eficiência destes processos pode ser atribuída ao potencial de redução do radical hidroxila, favorecido pela alta velocidade das reações radicalares. A Tabela 2.2 apresenta o potencial redox de diversas espécies (NÚÑEZ *et al.*, 2007; DOMÈNECH *et al.*, 2001).

**Tabela 2.2** Potencial redox dos principais agentes oxidantes

Espécie	E° (V) à 25°C
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Acido Hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Fonte: DOMÈNECH *et al.*, 2001.

O radical hidroxila pode reagir com a matéria orgânica através de dois mecanismos: abstração de hidrogênio e transferência de elétrons (CHAMARRO *et al.*, 1996), conforme apresentado nas Equações 2.1, 2.2.



Em função da elevada reatividade o radical hidroxila deve ser gerado no próprio meio reacional. Desta forma, é possível recorrer a processos heterogêneos ou homogêneos, com ou sem irradiação ultravioleta (DURÀN *et al.*, 2001). Os sistemas mais conhecidos são apresentados na Tabela 2.3. Estes são divididos em dois sistemas: os homogêneos e os heterogêneos divididos ainda em sistemas com e sem irradiação.

**Tabela 2.3** Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub>	UV/TiO <sub>2</sub>	Eletro-fenton
UV/O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup>	UV/TiO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>0</sup>
Feixe de elétrons	Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Fenton)	Fotoeletrocatalise	

Fonte: DURÁN *et al.*, 2001.

Nos sistemas homogêneos os catalisadores não estão presentes na forma sólida, a degradação dos poluentes orgânicos pode ser efetuada pelos mecanismos da fotólise direta com irradiação ultravioleta (UV) e geração do radical hidroxila (<sup>•</sup>OH). Nos sistemas heterogêneos existe a presença dos catalisadores semicondutores, aumentando assim a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química.

Na Tabela 2.4 estão apresentadas as principais vantagens e desvantagens no uso dos POAs para o tratamento de efluentes (POLEZI, 2003)

**Tabela 2.4** Vantagens e desvantagens na aplicação dos POAs.

Vantagens	Desvantagens
Não transfere somente de fase o contaminante;	Em alguns casos, podem formar subprodutos de reação;
Geralmente ocorre a mineralização completa do poluente orgânico;	Às vezes, têm-se grandes tempos de retenção, chegando a ser utilizado em reatores de batelada;
Na maioria das vezes o lodo gerado não necessita de um processo de tratamento;	Conforme o caso, os custos podem ser elevados, devido ao consumo elevado de energia;
São muito úteis para contaminantes refratários que resistem a outros métodos de tratamentos;	É necessário mão de obra treinada e qualificada;
São ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamentos alternativos, como a desinfecção;	Nem todos os processos estão disponíveis em escala apropriada;
Eliminam os efeitos sobre a saúde humana provocada por desinfectantes e oxidantes como o cloro.	Apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração de poluentes.

Fonte: POLEZI, 2003.

Os POAs têm em suas principais vantagens a mineralização completa dos poluentes orgânicos, transformando muitas substâncias persistentes e dificilmente elimináveis em substâncias ecologicamente inofensivas, biologicamente degradáveis, apresentando como produtos finais no tratamento o CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos (HUANG *et al.*, 2008; MAKHOTKINA *et al.*, 2008; PRIMO *et al.*, 2008; RIVAS *et al.*, 2008).

#### 2.4.1 Processo UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> têm sido uma excelente alternativa para tratamento de efluentes, devido ao peróxido de hidrogênio ter ótima solubilidade em água, disponibilidade comercial, e elevada eficiência na geração do radical hidroxila (VANDEVIVERE, *et al.*, 1998).

O mecanismo para se obter o radical hidroxila caracteriza-se pela clivagem homolítica de uma molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em que ocorre a quebra de uma ligação sigma de elevada energia (O-O /48,5 Kmol<sup>-1</sup>). A energia requerida corresponde a radiação ultravioleta, com comprimento de onda da ordem de 254 nm. O resultado é a produção de dois mols de radical hidroxila por mol de fótons absorvidos (LEAHY, *et al.*, 2000), conforme apresentado na Equação 2.3.



No entanto, o processo de peroxidação assistida, pode ter uma redução de eficiência devido à presença de “scavengers”; isto é, espécies que podem capturar os radicais hidroxilas fotoquimicamente produzidos na reação. Os íons carbonatos, cloretos, sulfatos são importantes representantes deste fenômeno (WISZNIOWSKI, *et al.*, 2004), conforme apresentado nas Equações 2.4 e 2.5.



Schrank *et al.*, (2005) avaliaram a eficiência do processo oxidativo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de efluente de uma indústria de curtume. Para tanto, o parâmetro analisado foi o carbono orgânico total (COT). O processo de tratamento ocorreu em sistema batelada, em tempo reacional de 120 min. No tratamento via processo

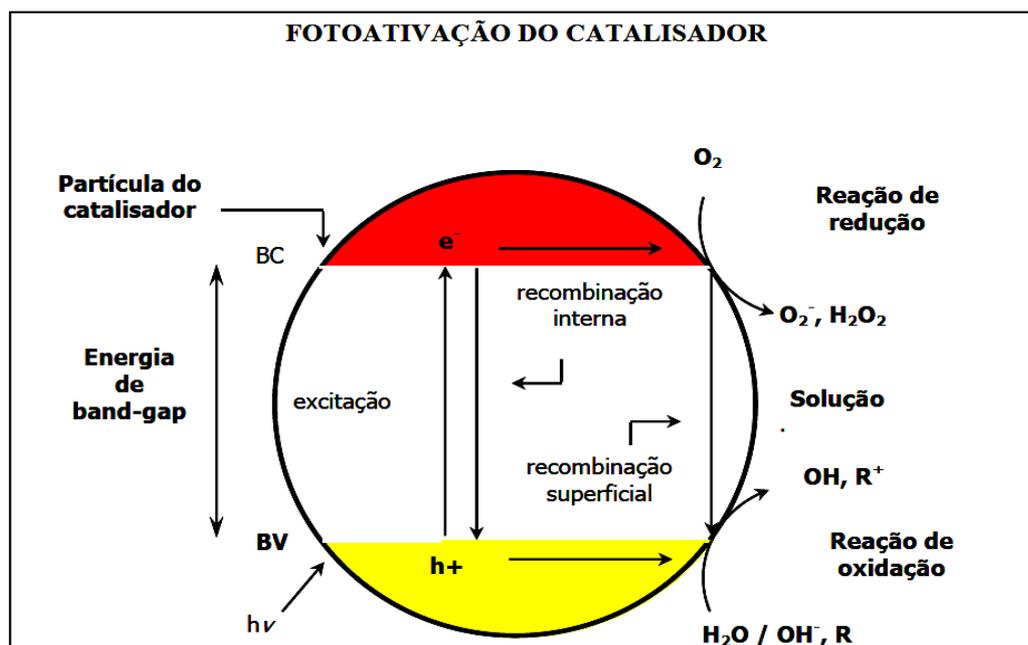
oxidativo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi analisado a degradação dos contaminantes em três valores diferentes de pHs (3, 7 e 11). Para tanto, a concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi fixada no valor de 1020 mg L<sup>-1</sup>. Os melhores resultados ocorrerão em pH 3, removendo 58% do COT.

Sauer *et al.*, (2006) avaliaram a eficiência do processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, no tratamento de um efluente de curtume contendo a tintura Direct Black 38. Os parâmetros analisados antes e após o tratamento foram DQO, coloração do efluente e concentração de Amônia (NH<sub>3</sub>). O processo foi realizado em sistema batelada. Os melhores resultados ocorrerão em pH inicial de 3 e tempo de reação de 180 min, obtendo redução de 15% da DQO, 82% da cor e da NH<sub>3</sub>.

Embora o processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresente degradação e mineralização de compostos recalcitrantes, sua utilização em escala piloto e industrial é muito limitada, devido a utilização de irradiação ultravioleta, que encarece significativamente o custo do processo de tratamento (EPA, 1998; SHEN & WANG, 2002).

#### **2.4.2 Princípios da fotocatalise e processos TiO<sub>2</sub>/ UV**

A fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por irradiação solar ou artificial. O semicondutor é caracterizado por uma banda de valência (onde buracos são gerados) e uma banda de condução (geradora de elétrons), sendo a região entre elas chamada de “bandgap” (POULIOUS & AETOPOULOU, 1999). Com irradiação, partículas do semicondutor absorvem fótons que podem excitar elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando assim, elétrons e buracos, conforme apresentado na Figura 2.3.



**Figura 2.3** Princípios eletrônicos de um processo fotoquímico, BC: banda de condução e BV: banda de valência (SILVA *et al.*, 2002)

Uma vez formado o par elétron/buraco, estas cargas podem migrar para a superfície da partícula resultando em sítios oxidantes e redutores (POULIOUS & AETOPOULOU, 1999). Estes sítios oxidantes são capazes de oxidar uma variedade de compostos orgânicos a  $CO_2$  e  $H_2O$ , enquanto que os redutores são capazes de reduzir espécies presentes sobre a superfície do óxido. No entanto, admite-se que a principal *via* de reação é mediada pelo radical hidroxila, espécie que surge da reação entre o buraco e moléculas de água ou íons hidroxila previamente adsorvidas na superfície do semiconductor. Em geral, a eficiência do processo fotocatalítico depende da competição entre o processo de formação do par elétron-buraco e o processo que envolve a sua recombinação (FREIRE *et al.*, 2000; KUNZ e PERALTA-ZAMORA, 2002).

Para favorecer a manutenção dos buracos na BV é comum a utilização de agentes sequestradores de elétrons na BC. Quando oxigênio é utilizado com este propósito, dá-se a formação de radical superóxido, no qual pode levar a formação de quantidades adicionais de radical hidroxila, favorecendo duplamente a eficiência do processo, conforme apresentado nas Equações 2.6 - 2.10.





Existem vários fotocatalisadores que podem ser empregados nos sistemas ( $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $WO_3$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$ ,  $SrTiO_3$  e  $Fe_2O_3$ ), sendo o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) o mais difundido nos experimentos de degradação de compostos orgânicos.

O fotocatalisador é um semicondutor que necessita de alta fotoatividade para que ocorra rápida transferência de elétrons na superfície, ocasionando a reação de substâncias. Muitas variáveis podem afetar a fotoatividade do catalisador como, tamanho da partícula, área superficial, cristalinidade, habilidade de adsorção, intensidade da luz, concentração do catalisador e pH da solução (SHOURONG *et al.*, 1997). A escolha do melhor catalisador depende de vários fatores, tais como: atividade; resistência ao envenenamento e estabilidade no uso prolongado para temperaturas elevadas; estabilidade mecânica e resistência ao atrito; não seletividade; estabilidade química e física em várias condições (SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001).

Sauer *et al.*, (2006) avaliaram a eficiência dos processos  $TiO_2/H_2O_2/UV$  e  $TiO_2/UV$  no tratamento de um efluente de curtume contendo a tintura Direct Black 38. Os parâmetros analisados foram DQO, cor e concentração de amônia ( $NH_3$ ). Os processos foram realizados em sistema batelada e sistema contínuo. O efluente bruto tinha uma concentração de  $300 \text{ mgL}^{-1}$  do corante Direct Black. O pH foi ajustado para 3. Obteve-se uma redução de 68% da DQO, 98% da cor e 94% da concentração de  $NH_3$ . No processo  $TiO_2/UV$  foi alcançada uma redução de 81% da DQO, 91% da cor e 80% da concentração da  $NH_3$ .

Schrank *et al.*, (2004) analisaram a eficiência do processo  $TiO_2/UV$  no tratamento do efluente de curtume. O processo foi realizado para três pHs iniciais (3, 7 e 11). Os parâmetros analisados foram: DQO, carbono orgânico total (COT), e DBO. O tratamento foi realizado em sistema batelada em tempo reacional de 120 min. Uma lâmpada média de mercúrio de 15 W cercada por um bulbo de quartzo foi usada como uma fonte de irradiação ultravioleta. Foi utilizado 2000 mL do efluente bruto para se realizar o tratamento, em concentração de  $1 \text{ gL}^{-1}$  de  $TiO_2$ . A redução da

DQO nos pHs 3, 7 e 11 foram de 6, 3 e 5% respectivamente. A redução dos valores do COT nos pHs 3, 7 e 11 foram de 11, 9 e 10% respectivamente. O parâmetro da DBO em pH 3 aumentou em 3%, para pH 7, obteve-se redução de 15% e em pH 11 não ocorreu alteração na concentração inicial da DBO.

### 2.4.3 Processo Fenton

Em 1894, H.J.H. Fenton descobriu que usando peróxido de hidrogênio como oxidante e sal de ferro como catalisador, pode-se oxidar moléculas orgânicas.

O processo Fenton caracteriza-se essencialmente na geração de radical hidroxila pela reação entre sais ferrosos e peróxido de hidrogênio, conforme apresentado na Equação 2.11. Para cada mol de peróxido de hidrogênio que participa da reação é gerado um mol de radical hidroxila. (GOZZO, 2005; PACHECO, 2004).



Devido aos íons ferrosos serem doadores de elétrons para sistemas radicalares, reações paralelas começa a ocorrer, favorecendo a formação do radical hidroxila, conforme apresentado na Equação 2.12.



Em função disto, conclui-se que a degradação da matéria orgânica compete diretamente com íons ferrosos, visto que a cinética de decomposição do radical hidroxila ( $K=10^8 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) e da degradação dos compostos orgânicos ( $K=10^{10} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) são ambas beneficiadas pelo sistema Fenton (MORAIS, 2005).

Schrank *et al.*, (2005) verificaram a eficiência do processo Fenton no tratamento de efluente de curtume. Para tanto o parâmetro analisado foi o COT. O processo foi realizado em sistema batelada com tempo de reação de 120 min. No tratamento do efluente, fixaram o pH inicial do efluente em 3,5 e utilizaram diferentes concentrações de  $Fe^{+2}$  e de  $H_2O_2$ . Os resultados experimentais indicaram redução de 60% do COT.

Na Tabela 2.5 estão apresentadas algumas vantagens e desvantagens do processo Fenton.

**Tabela 2.5** Vantagens e desvantagens da aplicação do processo Fenton.

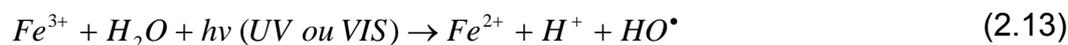
Vantagens	Desvantagens
Reagentes atóxicos, simples e de fácil transporte;	Necessidade de acidificação do efluente antes do processo pH inicial < 4;
Sistemas homogêneos e Integração a outros processos;	Adição de íons Fe <sup>2+</sup> ao efluente e sua posterior remoção;
Operação mais simples, custo de capital e operacional menores em relação a outros POAs;	Processo interrompido após a total oxidação dos íons Fe <sup>2+</sup> ;
Não necessita irradiação.	Aumento da salinidade (hidróxido férrico).

#### 2.4.4 Processo foto-Fenton

O processo Fenton associado à irradiação UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 a 400 nm) e VIS (400 a 800 nm), é denominado sistema foto-Fenton.

O processo foto-Fenton com irradiação solar é um dos mais estudados, devido a sua simplicidade de aplicação e alta eficiência na remoção de compostos orgânicos. O fato de se utilizar irradiação de fonte natural favorece a aplicação em projetos de grande escala (XU *et al.*, 2007; ZHENG *et al.*, 2007).

No processo foto-Fenton, as espécies Fe<sup>2+</sup> regeneram-se fechando o ciclo catalítico com a produção de dois radicais hidroxilas para cada mol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposto inicialmente. A reação de fotoredução dos íons férricos é menos favorecida do que a reação de Fenton. Portanto, embora as duas reações ocorram concomitantemente em meio reacional, há predominância da formação de íons férricos que favorece a formação de óxi-hidróxido férricos, principalmente quando o pH > 4 (MORAIS, 2005), conforme apresentado na Equação 2.13.



É importante salientar que o sistema foto-Fenton promove mineralizações superiores a 90% de diversos compostos orgânicos em tempo bem menores, quando comparado aos demais processos oxidativos (KAJITVICHYANUKUL *et al.*, 2008).

Dantas *et al.*, (2003) avaliaram apenas a redução dos parâmetros da DQO e amônia durante o tratamento de efluente de curtume pelos processos Fenton e foto-

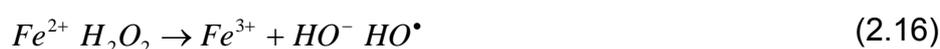
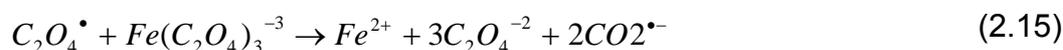
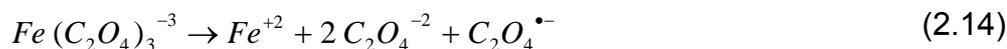
Fenton em pH inicial de 2,5. A cinética de degradação da DQO foi dividida em dois estágios, sendo um processo inicial rápido (20 min), no qual 70% da DQO inicial é removida, seguido por uma etapa lenta que acontece em até 240 min de reação, alcançando cerca de 90% de remoção da DQO inicial. Diferentes proporções mássicas  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  foram testadas e os resultados mostraram que a eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton aumentam de 65 até 90% à medida que radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ) aumentam. A amônia teve uma redução de até 90% em 180 min de reação. Testes de toxicidade foram realizados com o efluente de curtume, utilizando a *Artemia salina* como bioindicador. Os resultados mostraram que a toxicidade do efluente tratado diminuiu até a dosagem de  $9 \text{ gL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e aumentou para maiores dosagens, devido ao residual de peróxido de hidrogênio ou a formação de produtos oxidados mais tóxicos.

Kajitvichyanukul *et al.*, (2008), analisaram a eficiência dos processos oxidativos avançados (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , Fenton e foto-Fenton) para a degradação de formaldeído na presença de metanol. No processo UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , a remoção do formaldeído e do metanol nos primeiros 5 minutos foram de 5 e 0,2%, respectivamente. Em 80 minutos de reação a eficiência de remoção foi de 48 e 32%, respectivamente. No sistema Fenton a remoção do formaldeído e do metanol nos primeiros 5 minutos foi de 55 e 35%, respectivamente. Em 80 minutos de reação a taxa de remoção foi de 78 e 62%, respectivamente. No sistema foto-Fenton a remoção do formaldeído e do metanol nos primeiros 5 minutos foi de 65 e 48%. Em 80 minutos a taxa de remoção foi de 94 e 78%, respectivamente. Estes estudos comprovaram que o processo foto-Fenton obteve maior eficiência na degradação do formaldeído e do metanol. Utilizando o processo foto-Fenton verificou-se o efeito do metanol na degradação do formaldeído. Testes com diferentes concentrações de metanol foram investigados. Em 5 minutos a degradação do formaldeído foi de 65, 41 e 21% e as quantidades de decomposição do metanol foi de 47, 24, e 13%, em concentrações iniciais de metanol de  $0,0796$ ,  $0,3330$  e  $0,6670 \text{ molL}^{-1}$ , respectivamente. Na presença das concentrações elevadas de metanol,  $0,3330$  e  $0,6670 \text{ molL}^{-1}$ , a reação da oxidação do formaldeído tornou-se extremamente lenta após 20 minutos. Estes resultados indicam que a eficiência da remoção do formaldeído diminuiu com um aumento na concentração do metanol. Os autores entendem que na presença do metanol retarda-se a oxidação do formaldeído e do próprio metanol. No processo foto-Fenton, as taxas de oxidação do formaldeído e do

metanol foram influenciados por muitos fatores, tais como o valor de pH inicial, pelas concentrações do peróxido de hidrogênio, por íons ferrosos e pelo metanol. Entretanto, o pH inicial em 2,6 obteve as eficiências mais elevadas de remoção neste sistema. O aumento do peróxido de hidrogênio e de concentrações de íons ferrosos realçou as eficiências da remoção do formaldeído e do metanol.

Apesar das pesquisas mostrarem a elevada eficiência do sistema foto-Fenton, um dos fatores limitantes e de extrema importância deste processo é o pH. Reações com pH superior a 3,5 têm sua eficiência bastante reduzida devido a formação de hidróxidos e óxidos férricos (KURT *et al.*, 2007).

Com intuito de propiciar as reações de Fenton em pHs próximos à neutralidade, sem reduzir a eficiência de degradação do sistema, novos estudos estão sendo realizados utilizando complexos de oxalato de  $Fe^{3+}$ , que também são fotorreativos. Nas reações de Fenton iniciadas com complexos de  $Fe^{3+}$  (ferrioxalato), no balanço final das reações são gerados três radicais hidroxilas ( $HO^{\bullet}$ ), devido aos radicais de oxalato reagir com o complexo de oxalato de  $Fe^{3+}$  gerando mais íons  $Fe^{2+}$  na reação (GOGATE, 2004), conforme apresentado nas Equações 2.14-2.16.



#### 2.4.5 Fatores que interferem nas reações Fenton e foto-Fenton

Nesta seção serão apresentadas e discutidas as principais variáveis que interferem nos processos Fenton e foto-Fenton. Entre estas variáveis temos: pH inicial; concentração de íons ferro e concentração de peróxido de hidrogênio.

##### 2.4.5.1 Influência do pH inicial

Sendo os processos Fenton e foto-Fenton catalisados por íons de  $Fe^{2+} / Fe^{3+}$  e considerando que estes íons são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, o pH do meio reacional acaba exercendo um importante papel na velocidade de degradação de compostos orgânicos, pois os íons de ferro começam a precipitar na forma de hidróxidos em  $pH > 6$  (MARTYANOV *et al.*, 1997; PÉREZ *et al.*, 2002). De

acordo com Pignatello e Sun (1995), o pH ideal para o processo foto-Fenton é de aproximadamente 3.

#### 2.4.5.2 Concentração de íons ferro

Nos processos Fenton e foto-Fenton, quando se aumenta a concentração de ferro, a taxa de remoção do substrato aumenta até alcançar um valor onde a adição de mais fontes não altera a velocidade de reação (SANZ *et al.*, 2003). A concentração ideal deste catalisador é necessária ser determinada, pois usando um excesso de catalisador se reduz a quantidade de foto-energia que será transferida devido ao meio opaco criado pelas partículas do ferro. O valor ótimo da concentração do catalisador é dependente do tipo e concentração do poluente, bem como, da taxa de geração de radicais livres.

#### 2.4.5.3 Concentração de peróxido de hidrogênio

Como os radicais hidroxila possuem um elevado poder de oxidação dos compostos orgânicos é importante determinar a concentração ideal do  $H_2O_2$  na reação, pois caso isto não ocorra pode acontecer a formação de produtos intermediários não desejados entre o substrato e o produto final de reação esperado (KOLTHOFF & MEDALIA, 1949).

O efeito negativo observado com o aumento do número de mols de  $H_2O_2$  pode ser explicado pela reação entre o peróxido de hidrogênio em excesso com os radicais hidroxilas livres (PARK *et al.*, 2006), conforme apresentado na Equação 2.17.



Como resultado, o radical hidroperoxila ( $\cdot O_2H$ ) pode ser produzido. Estes são muito menos reativos que os radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ) e não contribui para a degradação dos compostos orgânicos, além disto, podem ocorrer reações em série de consumo de radicais que eventualmente reduzem a capacidade oxidativa (PARK *et al.*, 2006), conforme apresentado na Equação 2.18.



Na Equação 2.18 podemos observar que o radical hidroperoxila reage com o radical hidroxila formando em sua reação moléculas de H<sub>2</sub>O e de O<sub>2</sub>, não ocorrendo desta forma, a formação dos radicais hidroxilas, que são os principais agentes na degradação dos poluentes.

## 2.5 Eletrofloculação

Durante o século XX, algumas plantas piloto de eletrofloculação começaram a ser estudadas, mas logo foram abandonadas em decorrência da complexidade das etapas que envolvem processos hidrodinâmicos acoplados a sistemas eletroquímicos. Atualmente vários fenômenos relacionados a processos de coagulação por meio eletroquímico já são bem conhecidos e podem ser aplicados a modelos hidrodinâmicos.

Pesquisadores estão desenvolvendo processos de tratamento utilizando reatores eletroquímicos para a descontaminação de diversos tipos de efluentes industriais. Estes processos ocorrem no interior de um reator eletroquímico na vizinhança dos eletrodos, onde ocorrem as reações de coagulação. A EF é também conhecida como eletro-coagulação (EC) e eletro-flotação (EFL) (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

A EF tem despertado bastante interesse, devido à sua simplicidade de operação e aplicação em diversos tipos de efluentes, dentre as quais: descontaminação de águas subterrâneas (POON, 1997), tratamento de efluentes de indústria de processamento de côco (CRESPILHO *et al.*, 2004), indústria de óleo (MOSTEFA & TIR, 2004; SANTOS *et al.*, 2006), lavanderias (GE *et al.*, 2004) e remoção de íon fluoreto (SHEN *et al.*, 2003), indústria de alimentos e remoção de polifenóis (CRESPILHO & REZENDE, 2004) e tratamentos de efluentes de curtumes (MURUGANANTHAN *et al.*, 2004 a, ESPINOZA-QUIÑONES, *et al.*, 2009a-b).

A seguir serão apresentados os principais tipos de reatores utilizados na eletrofloculação, com seus respectivos princípios das técnicas utilizadas, seus fatores que influenciam no processo e suas principais aplicações.

### 2.5.1 Reatores de eletrofloculação

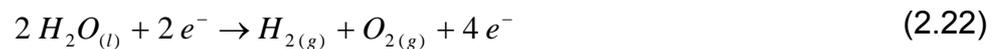
Os reatores de EF em sua forma mais simples são compostos por um ânodo e um cátodo. Quando uma diferença de potencial (ddp) de corrente elétrica é

aplicado por uma fonte externa o material do ânodo é oxidado, e o cátodo estará sujeito à redução ou deposição redutiva do elemento metálico. As principais reações com o metal (Q) são apresentadas, resumidamente, nas Equações 2.19 - 2.22 (MOLLAH *et al.*, 2004).

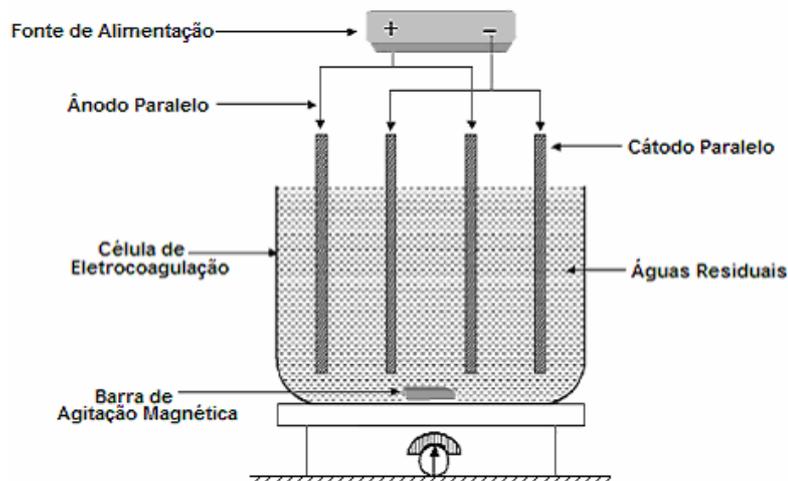
No ânodo:



No cátodo:



Em decorrência da diferença de potencial da corrente elétrica aplicado no processo eletroquímico pode ocorrer a formação de microbolhas de hidrogênio no cátodo. As partículas que são geradas no interior do reator são carregadas pelas microbolhas até alcançar a superfície do reator, podendo com isso serem removidas por processos físicos convencionais (CRESPILHO & REZENDE, 2004). A Figura 2.4 apresenta um desenho esquemático de um reator de EC em escala de bancada com eletrodos monopolares conectados em paralelo e com agitação magnética constante.



**Figura 2.4** Reator de eletro-coagulação em escala de bancada com eletrodos monopolares conectados em paralelo (MOLLAH *et al.*, 2004).

A eficiência do processo pode ser aumentada usando-se células de eletrofloculação com eletrodos monopolares tanto em ligações em série quanto em paralelo. Um arranjo destas células em paralelo consiste basicamente em pares de placas de metais condutoras, localizados entre dois eletrodos em paralelos e uma fonte de alimentação de corrente elétrica. Em um arranjo monopolar cada par de eletrodos está internamente conectado um ao outro e sem interconexão com os eletrodos externos. O arranjo de eletrodos monopolares com células em série é eletricamente similar a uma célula única com muitos eletrodos e interconexões. Para o reator bipolar os eletrodos de sacrifício são colocados entre os dois eletrodos em paralelo (chamados de placas condutoras), sem qualquer conexão. Apenas os dois eletrodos monopolares são conectados à fonte de energia elétrica, sem interconexão entre os eletrodos de sacrifício. Quando a corrente atravessa os dois eletrodos, os lados neutros da placa adquirem carga oposta à do eletrodo monopolar (CRESPILO & REZENDE, 2004). A presença de complexos de alumínio em solução aquosa confere uma característica gelatinosa ao meio. Estes complexos são responsáveis por remover contaminantes, pelo fato de adsorverem-se às partículas, originando coágulos maiores. Porém, a estabilidade do hidróxido de alumínio depende do pH do meio reacional. Nas Equações 2.23 – 2.26 são apresentadas as etapas que descrevem a hidrólise do alumínio.

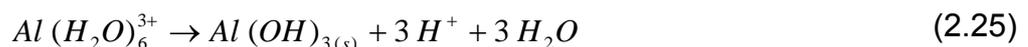
Oxidação do alumínio sólido (reação anódica):



Solvatação do cátion:



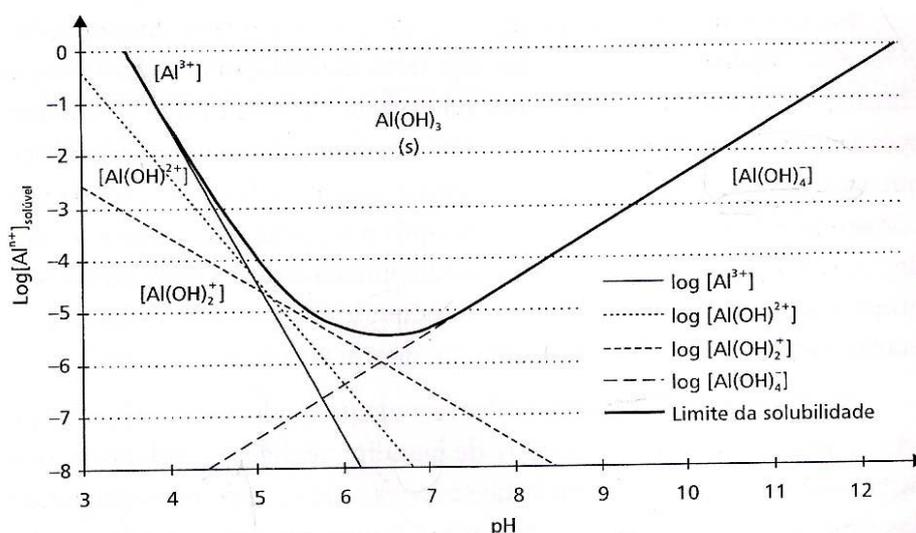
Formação do agente coagulante:



Reações secundárias:



No entanto, dependendo do pH do meio aquoso reacional outras espécies iônicas como  $\text{Al(OH)}^{2+}$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$  e  $\text{Al(OH)}_4^-$  também podem estar presentes no reator operacional (MOLLAH *et al.*, 2001). Pode-se notar pela reação apresentada na Equação 2.26 que vários complexos de alumínio podem ser formados. A presença destes complexos em solução aquosa confere uma característica gelatinosa ao meio. Na Figura 2.5, está apresentado o diagrama de hidrólise do alumínio com os tipos de compostos existentes em solução aquosa em função do pH (CRESPILHO & REZENDE, 2004).



**Figura 2.5** Hidrólise do alumínio em função do pH (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

Na Figura 2.5 é possível observar que em pH acima de 7 complexos solúveis de alumínio podem ser formados (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

### 2.5.2 Variáveis do processo da eletrofloculação

A eficiência de um sistema de eletrofloculação é refletida na remoção de poluentes e potência elétrica (CHEN, 2004). Há muitos fatores que influenciam o tamanho das bolhas (gases hidrogênio e oxigênio) tais como densidade de corrente, temperatura e curvatura da superfície do eletrodo, mas os maiores efeitos ocorrem pelo material do eletrodo e pH do meio (HOSNY, 1996).

A seleção apropriada dos materiais é muito importante, e os mais comuns são alumínio e ferro, pois são baratos, eficazes e prontamente disponíveis (CRESPILHO & REZENDE, 2004). Outros fatores podem ainda influenciar o processo tais como condutividade do meio, temperatura e disposição dos eletrodos (CHEN, 2004).

Nesta etapa serão apresentados e comentados as principais variáveis do processo da eletrofloculação que interferem na reação eletroquímica aplicada em efluentes indústrias e águas residuárias. Dentre estas se destacam: a) Efeito do pH; b) Potência dissipada da corrente; c) Condutividade; d) Temperatura; e) Distância dos eletrodos; f) Passivação e polarização dos eletrodos; g) Inversão de polaridade; h) Consumo dos eletrodos; i) Consumo da energia elétrica.

#### **a) Efeito do pH**

A técnica da eletrofloculação tem em suas principais vantagens a capacidade de neutralizar o pH do efluente no meio reacional, caso este se encontre nos valores acima ou abaixo da neutralidade (pH 7). Quando se aplica a eletrofloculação em efluentes ou águas residuárias em pH ácidos o valor deste tende a subir em decorrência da redução de hidrogênio no cátodo. No entanto, outras reações também participam deste equilíbrio: hidrólise do alumínio e/ou ferro, formação de oxigênio no ânodo, liberação de CO<sub>2</sub> e formação de outros hidróxidos insolúveis (CHEN, 2004).

#### **b) Potência dissipada da corrente**

Ao aplicar uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos dentro de uma célula eletrolítica imersos em uma solução, reações eletroquímicas de oxidação e redução começam a ocorrer no ânodo e no cátodo, respectivamente. Por meio das leis estabelecidas por Faraday, o consumo de elétrons é associado à quantidade total de substâncias reagentes. Tal fato, que ocorre na eletrofloculação está diretamente relacionado ao desgaste do eletrodo no processo de geração do agente coagulante. Isto significa, que a geração de alumínio e/ou ferro em solução está intimamente relacionada à carga de corrente elétrica, que, por sua vez, pode ser controlada pela corrente obtida. Assim, a corrente medida por um multímetro em um processo de eletrofloculação é proporcional a quantidade de alumínio e/ou ferro carregado e gerado em solução (CHEN, 2004)

#### **c) Condutividade**

A condutividade do efluente, ou seja, a capacidade de conduzir corrente elétrica deverá ser diretamente proporcional à quantidade de íons condutores

presentes no líquido. Estes íons são os responsáveis pela condução da corrente elétrica. Evidencia-se então, que quanto maior for a concentração destes íons no efluente, maior será sua capacidade de condução de corrente elétrica e maior será a possibilidade de ocorrência de reações entre as substâncias presentes no efluente, mostrando-se, assim, um fator positivo que possibilita a redução do consumo energético (CERQUEIRA, 2006).

#### **d) Temperatura**

A eficiência do processo da eletrofloculação utilizando eletrodo de alumínio aumenta inicialmente com a temperatura até 60°C. Com isso, aumenta a condutividade e diminui o consumo de energia elétrica. A temperatura também influencia nas reações químicas ocorridas no interior da célula eletroquímica, pois pode acelerar ou retardar as reações no interior da célula (CERQUEIRA, 2006).

#### **e) Distância entre os eletrodos**

De acordo com Crespilho & Rezende (2004), quanto maior a distância entre os eletrodos, maior deverá ser a diferença de potencial aplicada, pois a solução possui resistividade à passagem de corrente elétrica. Assim, de acordo com as características do efluente, a distância entre os eletrodos pode variar para melhorar a eficiência do processo. Por exemplo, distâncias maiores poderão ser impostas quando a condutividade do efluente for relativamente elevada; caso contrário, a distância deverá ser a menor possível para que não ocorra aumento exagerado do consumo de energia.

#### **f) Passivação e polarização dos eletrodos**

Quando a superfície do eletrodo do metal está em contato com o ar, ocorre sobre sua superfície a formação de um filme muito fino de óxido que faz com que o eletrodo não sofra corrosão facilmente. Esta camada de óxido pode ser chamada de filme passivo. Durante a eletrólise, na região próxima ao catodo há excesso de OH<sup>-</sup>, fazendo com que a superfície seja atacada por estes ânions e promovendo a formação de um filme passivo. Uma vez formado o filme passivo, o processo de eletrofloculação pode estar comprometido pela perda de eficiência em decorrência do aumento da resistividade do eletrodo (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

### g) Inversão de polaridade

Com inversão de polaridade o eletrodo que se comporta como cátodo por determinado tempo, passa a se comportar como ânodo após a inversão de polaridade. Tal inversão diminui a passivação, aumentando a vida útil do eletrodo em até duas vezes, e ao mesmo tempo diminuindo a resistividade do sistema. Diante disto, a intensidade da corrente elétrica no reator não decai rapidamente e o eletrodo passa a liberar mais íons alumínio e/ou ferro na solução e a formar maior quantidade de grupos hidroxila, aumentando o pH e a eficiência de remoção dos poluentes (MOLLAH, 2001).

### h) Consumo dos eletrodos

É possível quantificar a massa do eletrodo ( $m_{el}$ ) consumida durante a eletrólise, pela Equação 2.27: (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

$$m_{el} = \frac{i \times t \times M}{F \times n} \quad (2.27)$$

Onde:

$i$  = intensidade de corrente (A);

$t$  = tempo de aplicação da corrente (s);

$M$  = massa molar do elemento predominante do eletrodo ( $\text{g mol}^{-1}$ );

$n$  = número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do ânodo;

$F$  = constante de Faraday ( $9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ ).

A intensidade de corrente utilizada no processo da eletrofloculação vai determinar a quantidade de metal que será oxidada no ânodo.

### i) Consumo de energia elétrica

O consumo de energia elétrica de um reator durante a eletrólise é quantificado através da Lei de Ohm, conforme apresentado na Equação 2.28.

$$C_{\text{energ. elétrica}} = \frac{t \times T \times i \times C_{\text{energ}}}{Vol_{\text{efluente}}} \quad (2.28)$$

Onde:

$t$  = tempo de eletrólise (h);

$T$  = tensão aplicada no reator (V);

$i$  = intensidade de corrente (A);

$C_{energ}$  = custo da energia elétrica (R\$);

$Vol. \text{ efluente}$  = volume do efluente no reator (L).

Este valor de potência ( $P$ ) é necessário para se estabelecer o dimensionamento do equipamento (conversor/retificador) necessário ao suprimento de energia do reator. Esta potência também denominada de potência ativa ( $PA$ ) é estabelecida considerando-se o tipo de conversão adotada, podendo ser conversão CA/CC – monofásica. Para esta configuração, os fabricantes de equipamentos adotam como fator de conversão o valor de 0,6, conforme apresentado na Equação 2.29.

$$PA = (P/0,6)^{-3} \quad (2.29)$$

Portanto, uma vez estabelecida a potência ativa ( $PA$ ) podemos inferir que o valor de kw/h de consumo de um reator eletrolítico é a potência de  $PA^{-3} = \text{kw/h}$ . Os dados anteriores deverão ser derivados considerando-se o tempo de detenção no reator. Considere o resultado de  $PA$  dividido pela proporção da base de tempo.

### 2.5.3 Vantagens e desvantagens da eletrofloculação

De acordo com Mollah *et al.*, (2004), as principais vantagens do uso das técnicas eletrolíticas são:

- Versatilidade;
- Eficiência energética;
- Segurança;
- Seletividade;
- Reações rápidas e sistemas de menor tamanho.

Crespilho & Rezende (2004), apresentam ainda outras vantagens da utilização dessa técnica:

- Ao invés de usar produtos químicos ou microorganismos os sistemas empregam somente elétrons para facilitar o tratamento de efluentes;

- A eletrofloculação requer equipamentos simples e de fácil operação, em que a corrente e o potencial aplicado, podem ser medidos e controlados de maneira automatizada;
- Há controle maior na liberação do agente coagulante, em comparação com os processos físico-químicos convencionais;
- Os flocos formados são mais estáveis, podendo ser melhor removidos por filtração;
- Remove as partículas coloidais menores, pois o campo elétrico aplicado promove mais rapidamente o contato entre elas, facilitando a coagulação;
- Limita o uso de substâncias químicas, minimizando, conseqüentemente, o impacto negativo causado pelo excesso de xenobióticos lançados no ambiente, fato que acontece quando a coagulação química empregando polieletrólitos é utilizada no tratamento de efluentes;
- As bolhas de gás produzidas durante a eletrólise podem levar o contaminante ao topo da solução, onde pode ser concentrado e removido mais facilmente;
- A célula eletrolítica é eletricamente controlada, não necessitando de dispositivos adicionais, o que requer menos manutenção;
- A técnica pode ser usada convenientemente em áreas rurais onde a eletricidade não é disponível, desde que um painel de energia solar seja acoplado à unidade;
- Variando a densidade de corrente dá-se a possibilidade de variar a concentração do gás no meio, teoricamente aumentando a colisão das bolhas;
- A seleção apropriada do material do eletrodo e das condições da solução permite obter ótimos resultados para processos específicos de separação. (HOSNY, 1996; MOLLAH, *et al.*, 2004).

Para eliminação das concentrações residuais de cromo o método eletrolítico apresenta uma grande vantagem: O cromo hexavalente não é precipitado por hidróxido de alumínio. Para que ocorra precipitação do cromo é necessário transformar o cromo hexavalente na forma trivalente.

No processo convencional esta transformação é realizada pela acidificação do meio a baixos valores de pH, enquanto que no processo eletrolítico o cromo hexavalente é convertido à cromo trivalente em qualquer valor de pH (DROSTE, 1997; MURUGANANTHAN *et al.*, 2004 a).

Os processos eletrolíticos apresentam, porém algumas desvantagens, como:

- Os eletrodos precisam ser substituídos regularmente, caso sofram passivação;
- O uso de eletricidade pode ser caro em alguns lugares;
- Um filme de óxido impermeável pode ser formado no cátodo, conduzindo à perda de eficiência da unidade;
- É requerida alta condutividade do efluente (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

#### **2.5.4 Aplicações de técnicas eletroquímicas no tratamento de efluentes**

Nesta seção será apresentada uma revisão dos trabalhos que utilizaram técnicas eletrolíticas no tratamento de efluente de curtume.

Espinoza-Quinõnes *et al.*, (2009b), aplicaram a técnica da eletrofloculação no tratamento de efluente de curtume. O processo foi realizado em escala laboratorial em sistema batelada. Foram utilizados dois eletrodos de ferro com área superficial entre as placas de 80,5 cm<sup>2</sup>. Através do planejamento fatorial fracionário 2<sup>n-1</sup> foram avaliadas as seguintes variáveis do processo: pH inicial de (5-9), densidade de corrente (43-68 mA cm<sup>-2</sup>), tempo de eletrólise de (10-30 min) e distância dos eletrodos de (4-11 cm). Nas condições experimentais, densidade de corrente (68 mA cm<sup>-2</sup>), tempo de eletrólise (30 min.), distância dos eletrodos (4 cm) e pH inicial entre (6,5-9,0), obteve-se remoção de 99% na turbidez, 80% nos sólidos totais voláteis, 50% sólidos totais e DQO. A redução dos metais foi de: 99% de cromo, 80% de cálcio, 50% de potássio e 85% do zinco.

Sengil, *et al.*, (2009), investigaram o processo da eletro-coagulação (EC) utilizando eletrodos de aço com área superficial de 140 cm<sup>2</sup>, na remoção da DQO, sulfatos e óleos e graxas contidos em efluentes de curtume. Em condições experimentais de densidade de corrente de 7,85 mA/cm<sup>2</sup>, temperatura de 298K, distância dos eletrodos de 2,5 cm; velocidade de agitação de 200 rpm; tempo de eletrólise de 10 minutos e condutividade de 37,2 mS cm<sup>-1</sup>, obteve-se redução

máxima da DQO de 97%, sulfatos de 70% e óleos e graxas de 62%, em pH inicial 3. Em pH inicial acima de 5, houve uma perda de eficiência no processo da EC.

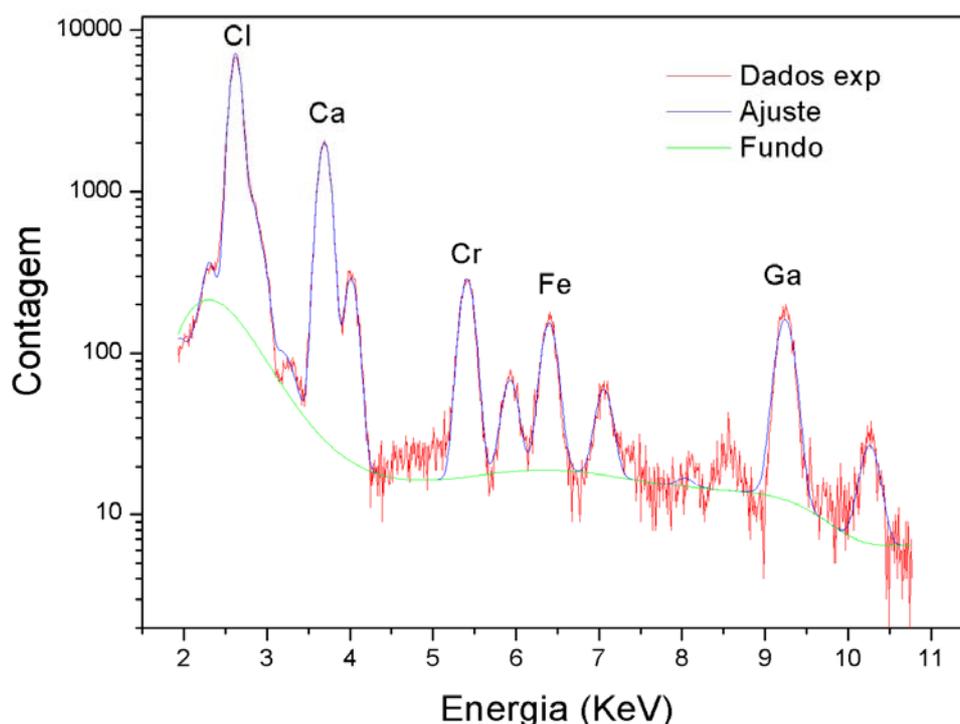
Feng *et al.*, (2007), investigaram a eficiência da eletrocoagulação (EC) na redução da concentração inicial da DQO (2400-2600 mgL<sup>-1</sup>), COT (900-1050 mgL<sup>-1</sup>), sulfeto (100-200 mgL<sup>-1</sup>), e NH<sub>3</sub> (200-230 mgL<sup>-1</sup>) contidas em efluente de curtume. Os melhores resultados da EC utilizando eletrodo de alumínio foram da DQO (1000-1200 mg L<sup>-1</sup>) em 20 minutos, COT (500-520 mg L<sup>-1</sup>) em 10 minutos, NH<sub>3</sub>-N (150-160 mg L<sup>-1</sup>) em 35 minutos e para o sulfeto não houve redução significativa, em condições experimentais de pH inicial de 8,75 e intensidade de corrente de 1 A. Utilizando eletrodo de aço e as mesmas condições experimentais, obteve-se DQO (1600-1750 mg L<sup>-1</sup>) em 35 minutos, COT (620-630mg L<sup>-1</sup>) em 25 minutos, sulfeto (10-12 mg L<sup>-1</sup>) em 5 minutos e NH<sub>3</sub>-N (160-170 mg L<sup>-1</sup>) em 35 minutos.

Muruganathan *et al.*, (2004b), realizaram estudos tratando efluentes de curtume por eletro-flotação em condições de pH alcalino, utilizando eletrodos de ferro, alumínio, grafite e titânio revestido com óxidos de Ir/Ta/Ru. A técnica da eletro-flotação mostrou ser mais efetiva comparada à remoção de poluentes por coagulação convencional. Sólidos suspensos, cromo e sulfetos apresentaram remoção em suas concentrações acima de 95% usando eletrodos solúveis. Verificou-se uma eficiência de 20% maior para remoção de sólidos suspensos, DQO e DBO em comparação com os processos convencionais de coagulação e sedimentação. Comparativamente os resultados obtidos para eletrodos de ferro e alumínio apresentaram remoções superiores aos eletrodos insolúveis de Titânio e grafite. Bactérias patogênicas foram reduzidas próximas de 100%.

## 2.6 Fundamentos da técnica SR-TXRF

A Fluorescência de raios-X por reflexão total – SR-TXRF é uma técnica multielementar aplicada em diversas áreas da ciência e tecnologia. Esta técnica também é utilizada em análises ambientais, como, análise do ar, sedimento, água, sólidos, plantas, etc., principalmente em análises de água (COSTA *et al.*, 2003) A radiação Síncrotron é emitida quando um elétron muito rápido, próximo da velocidade da luz, interage com um campo magnético, provocando a mudança de direção do elétron e exercendo sobre ele uma força (centrípetas) perpendicular tanto à direção em que se move o elétron como à do campo magnético.

A radiação é emitida tangencialmente ao anel de confinamento eletrônico e captado por linhas de luz localizadas nos vértices do anel. A SR-TXRF é uma técnica baseada na irradiação de amostras por um feixe de raios sob reflexão total. Os átomos excitados por este meio emitem raios X característicos que podem ser detectados e registrados num espectro XRF. As linhas espectrais ou picos deste espectro são característicos dos elementos na amostra, de modo que, por uma apropriada interpretação do espectro, pode-se extrair informação quantitativa da composição elementar da amostra. Na Figura 2.6 é apresentado um espectro típico de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total, obtido no instrumental instalado na linha de luz D09-XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, SP.



**Figura 2.6** Espectro do SR-TXRF de padrão multielementar para a série K.

Quando raios X incidem sobre um material oticamente plano sob um pequeno ângulo de incidência (tipicamente de poucos miliradianos), ou seja, passando rasante sobre a superfície, ocorre a reflexão total. Isto quer dizer que ao invés de penetrar no material, os fótons de raios X somente interagirão com as camadas em nanômetros de material na superfície refletora e logo serão refletidos. A camada de material que estiver presente na parte superior da superfície refletora será irradiada

e interagirá com os raios X primários e os refletidos. Desta maneira, os efeitos de espalhamento são minimizados e um melhor pico é obtido reduzindo os limites de detecção (COSTA *et al.*, 2003).

A Equação 2.30 é utilizada para determinar a concentração dos elementos de interesse na amostra (COSTA *et al.*, 2003).

$$I_i = S_i \cdot C_i \quad (2.30)$$

Onde:

$I_i$  = representa a intensidade para as linhas K ou L de raios-X para o elemento  $i$ ;

$C_i$  = a concentração do metal;

$S_i$  = a sensibilidade para este elemento.

O posicionamento do alvo (gota de amostra no centro do refletor) pode variar de uma medida a outra, alterando o ângulo sólido. Outro problema experimental pode ser a não distribuição uniforme dos elementos no alvo. A fim de contornar tais problemas experimentais é necessária a introdução de um padrão interno na amostra aquosa antes de depositar uma gota (5  $\mu$ L) no refletor, de modo que permita corrigir os erros sistemáticos. Este efeito da geometria pode ser corrigido, calculando a intensidade relativa ( $I_{r,i}$ ) para cada elemento em relação ao padrão interno adicionado à amostra, conforme apresentado na Equação 2.31 (COSTA *et al.*, 2003).

$$I_{r,i} = S_{r,j} \cdot C_{r,i} \quad (2.31)$$

Onde:

$S_{r,i}$  = a sensibilidade relativa do sistema;

$C_{r,i}$  = a concentração relativa ao padrão.

Com o intuito de melhorar a precisão e exatidão da sensibilidade elementar do instrumental é necessário usar padrões multielementares em várias concentrações e com o maior número de réplicas de cada padrão multielementar.

Para cada elemento padrão da série, pode-se construir a relação linear entre o parâmetro resposta e a concentração do padrão de interesse. O fator de proporcionalidade entre a função resposta e a concentração do padrão é a própria

sensibilidade do instrumento para o elemento químico de interesse, relativo ao padrão interno (Gálio). A sensibilidade é uma função do número atômico ( $Z$ ) ou da energia da linha espectral principal ( $K\alpha$ ) do elemento químico.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Coleta do efluente e preservação das amostras

As amostras do efluente utilizado neste trabalho foram fornecidas por uma indústria de curtume, localizada na região de Toledo no estado do Paraná. A coleta do efluente foi realizada no tanque de equalização da indústria, antes do tratamento físico-químico. O volume de efluente coletado foi de aproximadamente 200 L. A preservação do efluente bruto e das amostras tratadas submetidas às análises, foram realizadas de acordo com os critérios apresentados na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** Critérios de volume, preservação, acondicionamento e prazo de análise em amostras de efluente.

Parâmetro	Tipo de Frasco	Volume Mínimo de amostra (mL)	Preservação	Início da análise
pH	Polietileno	50	Não requer análise imediata	360 min
DQO	Polietileno	100	Adição de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> até pH<2	7 dias
ST, STF, STV,	Polietileno	200	Refrigeração +/- 3 °C	7 dias
Turbidez	Polietileno	100	Refrigeração +/- 3 °C	48 horas
Metais e outros elementos	Polietileno	100	Adição de HNO <sub>3</sub> até pH<2	6 meses

Fonte: APHA, 2005

#### 3.2 Reagentes químicos e padrões

Os reagentes químicos e os padrões utilizados na realização das análises e na preservação das amostras apresentavam as seguintes especificações:

- Parâmetros físicos e químicos: todos os padrões e reagentes utilizados para análise e preservação das amostras apresentavam grau de pureza analítica;
- Determinações de metais (SR-TXRF): padrões mono elementares na concentração de 1000 mgL<sup>-1</sup>, próprios para uso em EAA (Espectrometria de Absorção Atômica).

Para os processos foto-Fenton com irradiação solar e artificial foram utilizados o reagente químico peróxido de hidrogênio (Vetec - 30% v/v) e uma solução de sulfato de ferro hepta-hidratado (marca Synth) contendo uma concentração de 10000 mgFe L<sup>-1</sup>. Ambos os reagentes, apresentavam grau de pureza analítica.

### **3.3 Caracterização dos parâmetros físico e químicos**

Para determinar os valores das concentrações da demanda química de oxigênio (DQO), dos sólidos totais (ST), dos sólidos totais fixos (STF), dos sólidos totais voláteis, e os valores da turbidez e do pH, foram realizadas medidas por triplicata analítica. As metodologias utilizadas na caracterização dos parâmetros físicos e químicos (DQO, ST, STF, STV, turbidez e cor) foram baseadas nos procedimentos descritos no *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (APHA, 2005).

#### **3.3.1 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)**

A determinação da concentração da DQO, baseia-se na oxidação química da matéria orgânica por dicromato de potássio a temperaturas elevadas e em meio ácido, utilizando como catalisador da reação o sulfato de mercúrio.

Em frascos de digestão (16 x 100 mm) foram adicionado 2,5 mL da amostra, 1,5 mL de solução digestora (dicromato de potássio + ácido sulfúrico) e 3,5 mL da solução catalítica (sulfato de mercúrio). A mistura foi aquecida à temperatura de 150 ± 5°C por 120 min. A partir de uma solução padrão com concentração de 12000 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> foram preparados os padrões de biftalato de potássio, com valores da DQO de 100, 250, 500, 750, 1000, 1500, 2000, 3000, 4000, 5000, 7000, 9000, 11000 e 12000 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Após esfriar os frascos à temperatura ambiente, o material orgânico oxidável foi analisado no HACH (DR 2010) em absorvância a um comprimento de onda de 600 nm. A concentração de O<sub>2</sub> da amostra foi obtida pela interpolação dos dados obtidos na curva de calibração e os resultados expressos em mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.

Para verificar a metodologia aplicada na determinação da DQO foram realizadas análises de uma solução padrão (Combicheck 20) com 750 ± 75 mgO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> em quintuplicata.

### **3.3.2 Determinação da Turbidez**

A medida de turbidez representa a opacidade à transparência de uma amostra devido a presença de material em suspensão. Baseia-se na comparação da leitura da intensidade da luz dispersa pela amostra sob condições definidas e a intensidade da luz dispersa por uma solução padrão, sob as mesmas condições.

A determinação da turbidez foi realizada através do método nefelométrico, utilizando um turbidímetro (Tecnal TB1000). Os resultados foram expressos em NTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez). A calibração do turbidímetro foi realizada com soluções padrões de formazina, em valores de 10, 50 100, 500, 1000, 2000 e 4000 NTU.

### **3.3.3 Determinação da Cor**

A cor da água é consequência de substâncias dissolvidas. Quando pura, e em grandes quantidades, é azulada. Quando rica em ferro, é arroxeadada. Quando rica em manganês, é negra e, quando rica em ácidos húmicos é amarelada. A medida da cor de uma água é feita pela comparação com soluções conhecidas de platina-cobalto ou com discos de vidro corados calibrados com a solução de platina-cobalto. Uma unidade de cor corresponde àquela produzida por 1 mg L<sup>-1</sup> de platina, na forma de íons cloroplatinado. A determinação da cor foi realizada através do método platina-cobalto, seguindo a metodologia descrita pelo Standard Methods (APHA, 2005), utilizando como analisador o HACH (DR 2010).

### **3.3.4 Determinação dos ST, STV e STF**

A análise dos teores de sólidos foi realizada através do método gravimétrico e os resultados expressos em mgL<sup>-1</sup>. Para a determinação dos sólidos totais (ST) foram adicionados 100 mL da amostra em uma cápsula de porcelana, e submetida a um banho maria para evaporação do líquido (aproximadamente 6 horas). Após esta evaporação, foi encaminhada a uma estufa, em uma temperatura de 105 ± 7 °C, até obter massa constante. A diferença entre a massa inicial da cápsula (P<sub>2</sub>) e a massa final da cápsula (P<sub>1</sub>) auxiliaram na determinação da concentração dos sólidos totais, conforme apresentado na Equação 3.1.

$$ST(mgL^{-1}) = \frac{(P_2 - P_1)1000}{V_a} \quad (3.1)$$

Para determinar a concentração dos sólidos totais fixos (STF), a cápsula final ( $P_1$ ) foi submetida à mufla, em temperatura de  $550 \pm 20^\circ\text{C}$ . A diferença entre a massa inicial da cápsula e da massa final da cápsula (após a calcinação da amostra) ( $P_3$ ) e a massa da cápsula vazia ( $P_1$ ) auxiliaram na determinação dos sólidos totais fixos, conforme apresentado na Equação 3.2.

$$STF(mgL^{-1}) = \frac{(P_3 - P_1)1000}{V_a} \quad (3.2)$$

A concentração dos sólidos totais voláteis foi obtida pela diferença entre os sólidos totais e sólidos totais fixos, conforme apresentado na Equação 3.3.

$$STV(mgL^{-1}) = ST(mgL^{-1}) - STF(mgL^{-1}) \quad (3.3)$$

Onde:

$P_1$  = massa da cápsula vazia (g);

$P_2$  = massa da cápsula após secagem da amostra a  $105 \pm 7^\circ\text{C}$  (g);

$P_3$  = massa da cápsula após calcinação da amostra a  $550 \pm 20^\circ\text{C}$  (g).

### 3.3.5 Determinação do pH

As medidas de pH foram realizadas através do método eletrométrico, utilizando um pH-metro digital (Hach one). Para calibração do aparelho, foram utilizados padrões com valores de pH de 4, 7 e 9.

Uma membrana de fibra de vidro separa dois líquidos de diferentes concentrações de íons  $\text{H}^+$ , desenvolve-se nos dois lados da membrana um diferencial de potencial elétrico proporcional à diferença de pH entre os dois líquidos, o qual é medido em relação a um potencial de referência (eletrodo de Calomelano saturado ou eletrodo de prata/cloreto de prata).

### 3.3.6 Determinação do peróxido de hidrogênio residual

Os níveis de peróxido de hidrogênio residual foram avaliados via método espectrofotométrico, baseado na formação do cátion peroxovanadato após reação com metavanadato ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) em meio ácido (OLIVEIRA *et al.*, 2001; NOGUEIRA, 2005).

Uma alíquota de 1 mL de amostra foi adicionada em cubeta de vidro com 2 mL de metavanadato em meio ácido. Sob agitação constante e após 2 min de repouso foi realizada leitura da absorvância a 450 nm em um analisador HACH (DR 2010). A concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  da amostra foi obtida pela interpolação dos dados obtidos na curva de calibração realizada com a solução-padrão de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Foram preparados soluções-padrão com concentrações de 2 a 32  $\text{gL}^{-1}$ . Os resultados foram expresso em  $\text{gL}^{-1}$ .

### 3.4 Medidas do SR-TXRF

A técnica SR-TXRF foi utilizada para determinação das concentrações dos elementos cromo (Cr), cálcio (Ca), manganês (Mn), potássio (K) e zinco (Zn). As análises das amostras foram realizadas em triplicata, e para os padrões utilizados na curva de calibração as análises foram realizadas em quintuplicatas.

#### 3.4.1 Padrões elementares

Para obtenção da curva de sensibilidade elementar do espectrômetro SR-TXRF para raios X da série K, foram preparados soluções multielementares, a partir de padrões mono elementares, contendo os seguintes elementos: Cálcio (Ca), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Zinco (Zn) e Estrôncio (Sr), em concentrações variando de 4,5 a 10  $\text{mg L}^{-1}$ . Para os elementos, Cromo (Cr) e Níquel (Ni), variou-se as concentrações entre 22,73 a 50  $\text{mg L}^{-1}$ . Para o elemento Potássio (K) variou-se de 45,45 a 100  $\text{mg L}^{-1}$ . As diluições das soluções foram realizadas com água ultrapura Milli-Q.

#### 3.4.2 Preparação das amostras

Para análise dos metais (cromo, cálcio, ferro e potássio) utilizando a técnica SR-TXRF, foi preparada uma solução com 2 mL de amostra e adicionado 20  $\mu\text{L}$  de

uma solução padrão de 1000 mg Ga L<sup>-1</sup>. Obtendo nesta solução uma concentração final de 10 mg Ga L<sup>-1</sup>, que é utilizado como padrão interno.

Uma alíquota de 5 µL de cada solução (amostra ou padrão), contendo o padrão interno de Gálio, foi pipetada no centro de um disco refletor de acrílico (com 30 mm de diâmetro e 3 mm de espessura), previamente preparado. A amostra foi seca em temperatura ambiente e protegida de qualquer tipo de contaminação, obtendo-se uma fina camada de resíduo seco sobre a superfície do disco.

### **3.4.3 Instrumentação**

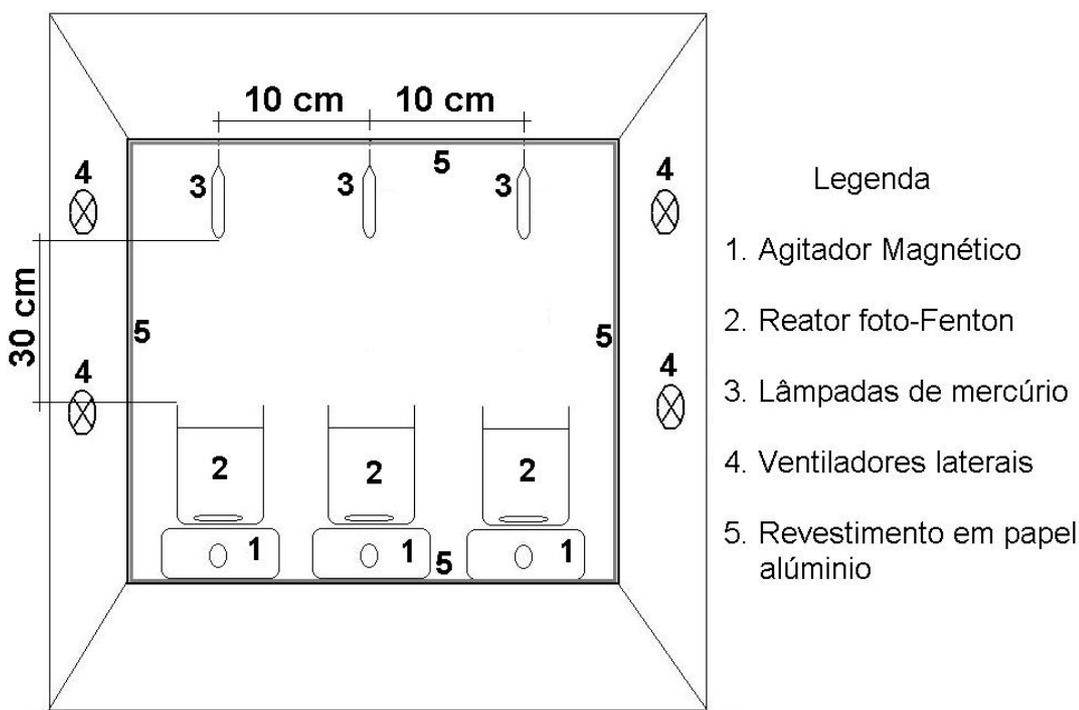
Para a determinação das concentrações elementares utilizou-se um espectrômetro de SR-TXRF, instalado na linha de luz D09-XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) localizado em Campinas, SP. A irradiação de amostras na condição de reflexão total foi realizada utilizando um feixe monocromático de 17 keV. Na detecção de raios X da amostra foi utilizado um detector Si (Li), com resolução de 165 eV na linha espectral de Mn-K $\alpha$ , e um colimador de tântalo. O tempo de irradiação foi fixado em 100 s para as amostras e 300 s para os padrões. Para análise dos espectros foi utilizado o software AXIL (VAN ESPEN *et al.*, 1986).

### **3.5 Reator do processo foto-Fenton com irradiação artificial e solar**

Para a realização dos experimentos dos processos foto-Fenton com irradiação solar e artificial foram utilizados três reatores em sistema batelada, com volume máximo de 250 mL (bequer de borossilicato). Para cada batelada experimental o volume final do reator foi de 200 mL (efluente bruto + reagentes). Para garantir a mistura do efluente a ser tratado e dos reagentes utilizados nos processos foram utilizados três agitadores magnéticos (ARE UNI-3650). Os reatores utilizados nos processos foto-Fenton tinham um sistema para coleta das amostras, sendo esta representativa para a realização das análises físico-químicas pré-determinadas.

No processo foto-Fenton com irradiação artificial, os reatores foram colocados dentro de uma caixa, feita de madeira, revestida internamente com papel alumínio, a fim de evitar a dispersão da radiação UV. Na parte superior interna da caixa foram fixadas três lâmpadas de vapor de mercúrio, do tipo comercial, de alta pressão

(Philips-250 W), distante aproximadamente 30 cm dos reatores e 10 cm de distancia entre si. Dois ventiladores e dois exaustores foram colocados nas paredes laterais para minimizar o efeito do aquecimento gerado pelas lâmpadas durante a irradiação, sendo dois ventiladores para a entrada e dois exaustores para a saída do ar, conforme apresentado na Figura 3.1.



**Figura 3.1** Reator do processo foto-Fenton com irradiação artificial.

Para o processo com irradiação artificial, pode-se calcular através da Equação 3.4, a intensidade da irradiação emitida pela lâmpada de mercúrio.

$$I = \frac{P_{oi}}{A} \quad (3.4)$$

Sendo:

$P_{oi}$  = potência da lâmpada em W;

$A$  = área de incidência de irradiação no reator em  $m^2$ .

Os experimentos realizados no processo foto-Fenton com irradiação solar ocorreram nos meses de Dezembro à Fevereiro de 2008/2009 no período das 10h30min às 15h30min.

### 3.5.1 Custo operacional do processo foto-Fenton com irradiação artificial

Nesta seção serão apresentadas as equações para calcular os custos operacionais do processo foto-Fenton com irradiação artificial, o custo e consumo das lâmpadas HPLN 250 W, a demanda da energia elétrica e consumo de reagentes. Nesta análise econômica não será incluída o custo de agitação do processo.

#### 3.5.1.1 Lâmpadas

As lâmpadas utilizadas como fonte de irradiação no processo foto-Fenton com irradiação artificial tem uma vida útil media de aproximadamente 12.000 horas (Eletrobrás, 2007). A lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão de 250 W (HPLN Philips) é encontrada no mercado no valor de R\$ 18,00. O consumo de energia elétrica desta lâmpada pode ser obtido pela Equação 3.5.

$$C_{lamp\ 250} = \frac{Pr_{lamp\ 250} N_{lamp}}{V_{idal}} \quad (3.5)$$

Sendo:

$C_{lamp\ 250}$  = O consumo da lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (R\$/h);

$Pr_{lamp\ 250}$  = O preço da lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (R\$);

$N_{lamp}$  = O número total de lâmpada em cada reator;

$V_{idal}$  = A vida útil da lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (h).

O Custo de consumo de energia elétrica da lâmpada ( $C_{demL}$ ) de 250 W pode ser obtido através da Equação 3.6.

$$C_{demL} = \frac{1,1 N_{lamp} P_{lamp} T_{dem}}{720 \cdot 10^3} \quad (3.6)$$

Sendo:

$N_{lamp}$  = O número total de lâmpada em cada reator;

$P_{lamp}$  = A potência da lâmpada (W);

$T_{dem}$  = A tarifa de demanda de energia elétrica (R\$/kW).

Desta maneira, o custo total de energia elétrica consumido pela lâmpada HPLN-Philips de 250 W pode ser obtido através da Equação 3.7.

$$C_{elL} = C_{demL} + C_{consL} \quad (3.7)$$

Sendo:

$C_{elL}$  = Custo de energia elétrica da lâmpada (R\$/h);

$C_{demL}$  = Custo de demanda da energia elétrica da lâmpada (R\$/h);

$C_{consL}$  = Custo de consumo de energia elétrica da lâmpada (R\$/h).

### 3.5.1.2 Reagentes

Para calcular o custo dos reagentes gastos nos processos foto-Fenton é necessário levarmos em conta algumas considerações:

1. O preço do peróxido de hidrogênio ( $Pr_{H_2O_2}$ ) a 100 % sem impostos é de \$ 1,2/kg (Peróxidos do Brasil, 2007);
2. O preço do sulfato de ferro heptahidratado ( $Pr_{Fe^{2+}}$ ) é de \$ 0,380/kg (SQI – Soluções Químicas Industriais Ltda, 2007);
3. As massas moleculares do peróxido de hidrogênio ( $M_{H_2O_2}$ ) e do sulfato de ferro heptahidratado ( $M_{Fe^{2+}}$ ) são, respectivamente, 34 e 278 g/mol.

As vazões mássicas do peróxido de hidrogênio ( $W_{H_2O_2}$ ) e de ferro ( $W_{Fe^{2+}}$ ) são calculadas através das Equações 3.8 e 3.9. E seus respectivos custos são obtidos através das Equações 3.10 e 3.11.

$$W_{H_2O_2} = \frac{H_2O_2 \ v_0 \ M_{H_2O_2} \ 60}{10^6} \quad (3.8)$$

$$W_{Fe^{2+}} = \frac{Fe^{2+} \ v_0 \ M_{Fe^{2+}} \ 60}{10^6} \quad (3.9)$$

$$C_{H_2O_2} = Pr_{H_2O_2} \ W_{H_2O_2} \ Dólar \quad (3.10)$$

$$C_{Fe^{2+}} = Pr_{Fe^{2+}} \ W_{Fe^{2+}} \ Dólar \quad (3.11)$$

O custo total dos reagentes ( $C_{reag}$ ) é obtido pela Equação 3.12.

$$C_{reag} = C_{H_2O_2} + C_{Fe^{2+}} \quad (3.12)$$

Sendo:

$v_0$  = o volume do contaminante no interior do reator;

$[H_2O_2]$  = a concentração inicial de peróxido de hidrogênio;

$[Fe^{2+}]$  = a concentração inicial de ferro;

$C_{H_2O_2}$  = o custo total do peróxido de hidrogênio;

$C_{Fe^{2+}}$  = o custo total do sulfato de ferro heptahidratado.

### 3.5.1.3 Custo total operacional

O custo total do processo foto-Fenton com irradiação artificial para o tratamento do efluente de curtume pode ser obtido através da Equação 3.13.

$$C_{oper} = C_{eletr} + C_{reag} \quad (3.13)$$

Sendo:

$C_{oper}$  = o custo total operacional;

$C_{eletr}$  = o custo total de energia elétrica;

$C_{reag}$  = o custo total de reagentes.

### 3.5.2 Custo operacional do processo foto-Fenton com irradiação solar

Para analisar o custo do processo foto-Fenton com irradiação solar no tratamento do efluente de curtume deve-se levar em conta apenas o preço dos reagentes peróxido de hidrogênio que é de \$ 1,2/kg (Peróxidos do Brasil, 2007) e do sulfato de ferro heptahidratado que é de \$ 0,380/kg (SQI – Soluções Químicas Industriais Ltda, 2007), pois este processo utiliza como fonte de irradiação a energia solar.

### 3.6 Planejamento experimental completo 3<sup>3</sup>

Para minimizar o número inicial dos experimentos realizados nos testes preliminares e obter as condições ótimas dos parâmetros operacionais do reator ( $P_{OR}$ ), dos processos foto-Fenton com irradiação solar e artificial, foi aplicado um planejamento experimental completo 3<sup>3</sup> (PEC) para os dois processos foto-Fenton, com um total de 27 experimentos.

A metodologia utilizada neste trabalho, para o desenvolvimento do planejamento experimental completo 3<sup>3</sup>, está descrita em Barros Neto *et al.*, (2007).

Os níveis das variáveis do processo foto-Fenton ( $[Fe^{2+}]$ ,  $[H_2O_2]$  e pH inicial) foram determinados a partir de testes experimentais, realizados em laboratório, onde estas concentrações dos reagentes e o pH inicial apresentaram bons resultados. Portanto estas faixas de concentrações e do pH inicial foram melhores avaliadas no planejamento experimental completo 3<sup>3</sup>.

No PEC 3<sup>3</sup> foi avaliada a importância dos parâmetros operacionais do reator nos processos foto-Fenton. Os três parâmetros estudados foram a concentração de ferro (0,25; 0,375 e 0,5 gL<sup>-1</sup>), a concentração de peróxido de hidrogênio (15; 22,5 e 30 gL<sup>-1</sup>) e o pH inicial do efluente (3, 5 e 7), conforme apresentado na Tabela 3.2. O tempo de reação utilizado em todos os experimentos do PEC 3<sup>3</sup> foi de 120 min.

**Tabela 3.2** Níveis das variáveis ( $Fe^{2+}$ ,  $H_2O_2$  e pH inicial) dos processos foto-Fenton com irradiação solar e artificial utilizados no PEC 3<sup>3</sup>

$P_{OR}$	Coeficientes	Níveis		
		-1	0	1
$Fe^{2+}$ (gL <sup>-1</sup> )	$q_1$	0,25	0,375	0,5
$H_2O_2$ (gL <sup>-1</sup> )	$q_2$	15	22,5	30
pH inicial	$q_3$	3,0	5,0	7,0

Os 27 experimentos do PEC foram realizados de maneira aleatória, as três variáveis de processo (concentração de ferro, concentração de peróxido de hidrogênio e pH inicial) variaram entre si nos três níveis de concentração dos reagentes e do pH inicial, estabelecidos no PEC 3<sup>3</sup>, conforme apresentado na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3** Níveis das variáveis:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH inicial dos processos foto-Fenton solar e artificial utilizados no planejamento fatorial completo  $3^3$ 

Experimentos	Condições Experimentais		
	$\text{Fe}^{2+}$ (g L <sup>-1</sup> )	$\text{H}_2\text{O}_2$ (g L <sup>-1</sup> )	pH inicial
1	1	1	1
2	1	1	0
3	1	1	-1
4	1	0	1
5	1	0	0
6	1	0	-1
7	1	-1	1
8	1	-1	0
9	1	-1	-1
10	0	1	1
11	0	1	0
12	0	1	-1
13	0	0	1
14	0	0	0
15	0	0	-1
16	0	-1	1
17	0	-1	0
18	0	-1	-1
19	-1	1	1
20	-1	1	0
21	-1	1	-1
22	-1	0	1
23	-1	0	0
24	-1	0	-1
25	-1	-1	1
26	-1	-1	0
27	-1	-1	-1

Os resultados dos experimentos obtidos no planejamento experimental foram avaliados através do pacote estatístico “Statistica Copyright 1984-2000 by statsoft, Inc,” no modo “experimental design”, para três níveis de variação, três modos de interação, sendo realizadas análises dos principais efeitos, interações, superfície de resposta e análise de variância (ANOVA).

### **3.6.1 Testes experimentais do processo foto-Fenton com irradiação solar e artificial**

Após os experimentos do PEC 3<sup>3</sup>, foram realizados testes experimentais com os processos foto-Fenton com irradiação solar e artificial. Foram verificados os efeitos da concentração de peróxido de hidrogênio, concentração de ferro, pH inicial e tempo de reação. Os parâmetros físico-químicos avaliados em relação à taxa de remoção foram a DQO, cor, turbidez, ST, STV e STF. A remoção do cromo também foi avaliada em função da concentração de peróxido de hidrogênio e do pH inicial do efluente, nos processos foto-Fenton.

#### **3.6.1.1 Efeitos do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Para investigar a influência da concentração inicial do peróxido de hidrogênio na eficiência da remoção dos poluentes por processos foto-Fenton, foram realizados experimentos variando a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0 a 80 gL<sup>-1</sup>. Manteve-se constante a concentração inicial de ferro de 0,5 gL<sup>-1</sup> e pH inicial de 3, estes valores foram escolhidos por terem apresentado ótima eficiência na remoção dos parâmetros físico-químicos (DQO, ST, STF e STV) avaliados no PEC 3<sup>3</sup>. O tempo de reação foi de 120 min.

#### **3.6.1.2 Efeitos do Fe<sup>2+</sup>**

Para investigar a influência da concentração inicial do ferro na eficiência da remoção dos poluentes por processos foto-Fenton, foram realizados experimentos variando a concentração de Fe<sup>2+</sup> de 0 a 1,0 gL<sup>-1</sup>. Mantendo-se constante a concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 30 gL<sup>-1</sup> e pH inicial de 3, estes valores foram escolhidos por terem apresentado ótima eficiência na remoção dos parâmetros físico-químicos (DQO, ST, STF e STV) avaliados no PEC 3<sup>3</sup>. O tempo de reação foi de 120 min.

### **3.6.1.3 Efeitos do pH inicial**

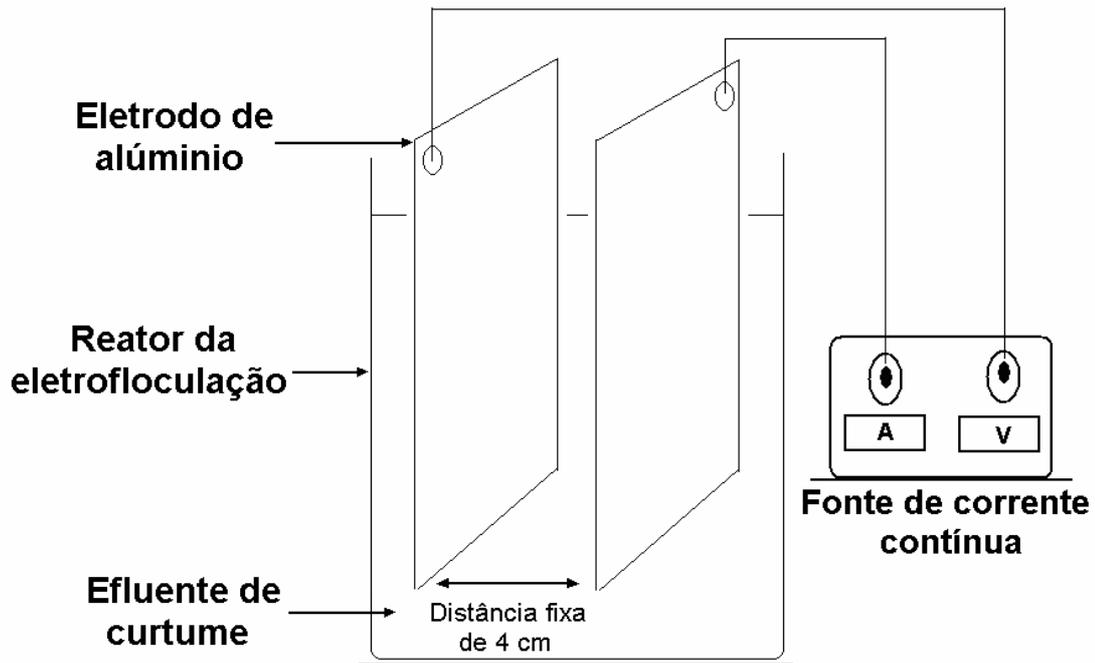
Para investigar a influência do pH inicial do efluente na eficiência da remoção dos poluentes por processos foto-Fenton, foram realizados experimentos variando o pH inicial de 2,5 a 9. Mantendo-se constante a concentração inicial de peróxido de hidrogênio de  $30 \text{ gL}^{-1}$ , concentração inicial de ferro de  $0,5 \text{ gL}^{-1}$  e tempo de reação de 120 min, estes valores foram escolhidos por terem apresentado ótima eficiência na remoção dos parâmetros físico-químicos (DQO, ST, STF e STV) avaliados no PEC 3<sup>3</sup>.

### **3.6.1.4 Efeitos do tempo de reação**

A influência do tempo de irradiação foi investigada para a remoção dos poluentes por processos foto-Fenton, foram realizados experimentos variando o tempo de irradiação de 5 a 360 min. Mantendo-se constante a concentração inicial de peróxido de hidrogênio de  $30 \text{ gL}^{-1}$ , concentração inicial de ferro de  $0,5 \text{ gL}^{-1}$  e pH inicial de 3, estas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e de  $\text{Fe}^{2+}$  e pH inicial foram escolhidos por terem apresentado a melhor eficiência na remoção dos parâmetros físico-químicos (DQO, ST, STF e STV) avaliados no PEC 3<sup>3</sup>.

## **3.7 Reator e experimentos da eletrofloculação**

Para a aplicação do processo da eletrofloculação foi utilizado um reator, em sistema batelada, com volume máximo de 1000 mL (béquer de borossilicato). Na parte superior do reator da EF foi acoplada uma tampa com suporte para posicionar verticalmente os eletrodos, e separados a uma distância fixa de 4 cm. Para circular uma corrente elétrica de 4 A pelo meio aquoso (efluente) dentro do reator da EF foi aplicado uma tensão elétrica por meio de uma fonte de alimentação de corrente contínua (Instrutemp DC Power Supply – FA 1030, com intensidade máxima de 10 A). Os eletrodos foram constituídos de duas placas de alumínio, com altura de 12,2 cm, largura de 7,5 cm e espessura de 0,17 cm com área efetiva entre placas de  $56,25 \text{ cm}^2$ , conforme apresentado na Figura 3.2. A cada 30 min de processo foi feita a inversão de polaridade dos eletrodos. Cada batelada experimental utilizou-se um volume de 800 mL de efluente bruto. Os testes foram realizados à temperatura ambiente de aproximadamente  $28^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.2** Reator do processo da eletrofloculação.

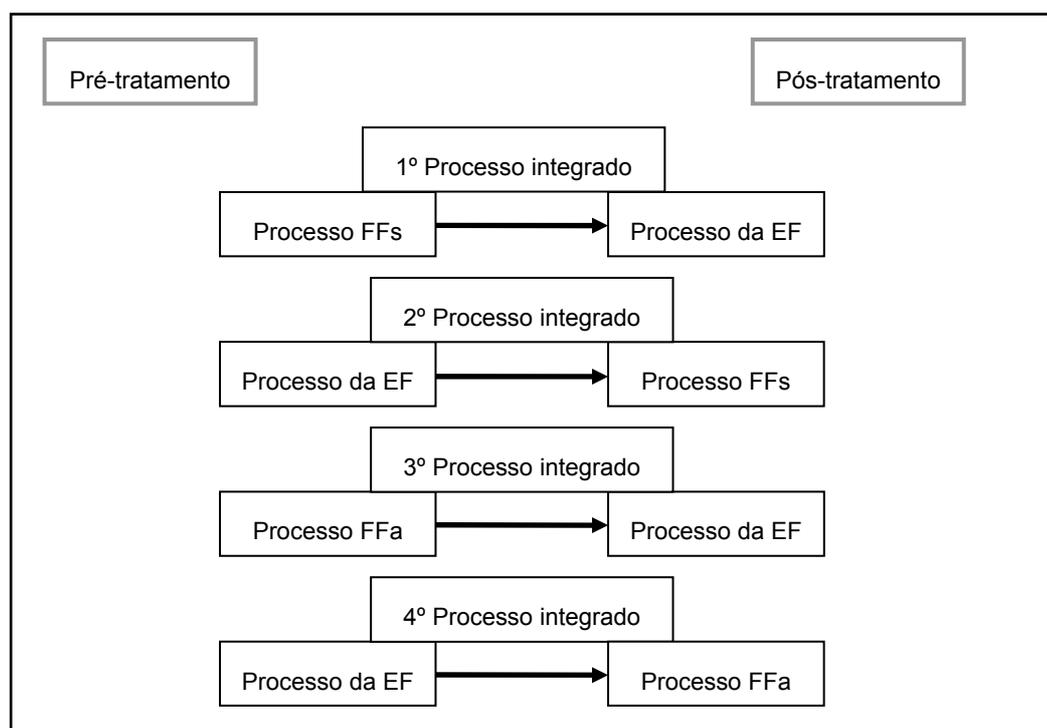
Após a realização de cada experimento, era retirada uma alíquota de 200 mL e filtrada (membrana nitrato de celulose, diâmetro 47 mm e poro 0,45  $\mu\text{m}$ ) a vácuo. Posteriormente esta amostra foi submetida às análises dos parâmetros físico-químico da DQO, cor, turbidez, ST, STF e STV. Também foram determinadas as concentrações dos seguintes metais: cromo, cálcio, potássio e ferro.

### 3.7.1 Efeitos do tempo de eletrólise

Para investigar a influência do tempo de eletrólise na remoção dos poluentes pelo processo da eletrofloculação, foram realizados experimentos variando o tempo de eletrólise de 5 a 120 min. Manteve-se constante a intensidade de corrente em 4 A e distância entre os eletrodos de 4 cm. Os parâmetros intensidade de corrente (4 A) e distância entre os eletrodos (4 cm) foram escolhidos por terem apresentado melhor eficiência na remoção dos poluentes orgânicos e inorgânicos contidos no efluente de curtume, no trabalho de Espinoza-Quiñones *et al.*, (2009b), que foi realizado sob as mesmas condições experimentais. O pH inicial do efluente utilizado nos experimentos foi de 8,3 (pH do efluente bruto).

### 3.8 Processos Integrados

Nesta seção, está apresentada a metodologia utilizada na realização dos experimentos dos processos integrados: foto-Fenton com irradiação solar, foto-Fenton com irradiação artificial e a eletrofloculação. A Figura 3.3 apresenta de maneira sucinta um fluxograma das quatro etapas dos processos integrados.



**Figura 3.3** Fluxograma das etapas dos processos integrados.

Em todos os processos integrados (pré-tratamento ou pós-tratamento) utilizando os processos foto-Fenton com irradiação solar e irradiação artificial, as condições experimentais foram: concentração de ferro de  $0,5 \text{ gL}^{-1}$ , concentração de peróxido de hidrogênio de  $30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e tempo de reação de 120 min. Para o processo da eletrofloculação aplicada nos processos integrados (pré-tratamento ou pós-tratamento) as condições experimentais das variáveis foram: intensidade de corrente de 4 A, distância de eletrodos de 4 cm e pH inicial de 8,3. O tempo de eletrólise para os processos integrados utilizando a eletrofloculação como pré-tratamento foi de 5, 15, 30 e 45 min. E como pós-tratamento, o tempo de eletrólise foi de 5, 15, 30, 45 e 60 min.

A seguir estão descritas as 4 etapas dos processos integrados:

1. O efluente bruto é tratado pelo processo foto-Fenton com irradiação solar (pré-tratamento). Em seguida este efluente foi submetido ao tratamento pelo processo da eletrofloculação (pós-tratamento), em tempos de eletrólise de 5, 15, 30, 45 e 60 min.
2. O efluente bruto é tratado pelo processo da eletrofloculação (pré-tratamento) em tempos de eletrólise de 5, 15, 30, 45 min. Posteriormente encaminhado para tratamento do efluente no reator do processo foto-Fenton com irradiação solar (pós-tratamento).
3. O efluente é tratado pelo processo foto-Fenton com irradiação artificial (pré-tratamento). Em seguida este efluente foi encaminhado para pós tratamento, pelo processo da eletrofloculação, em tempos de eletrólise de 5, 15, 30, 45 e 60 min.
4. O efluente é tratado pelo processo da eletrofloculação (pré-tratamento) em tempos de eletrólise de 5, 15, 30, 45 min. Posteriormente encaminhado para tratamento do efluente no reator do processo foto-Fenton com irradiação artificial (pós-tratamento).

Para todos os experimentos realizados nos processos integrados foram realizados as análises dos parâmetros físico-químico da DQO, cor, turbidez, ST, STF e STV, e das concentrações dos metais cromo, cálcio, ferro e potássio

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização inicial do efluente de curtume sem tratamento

Preliminarmente aos processos de tratamentos aplicados neste trabalho, efetuou-se a caracterização físico-química do efluente de curtume. Para determinar as concentrações dos metais, cromo, potássio, ferro e cálcio, foi construída uma curva de sensibilidade elemental para a série K, em relação ao gálio (padrão interno) com os elementos potássio, cálcio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, gálio e estrôncio, com seis diluições diferentes para cada elemento padrão, conforme apresentada na Figura 4.1.

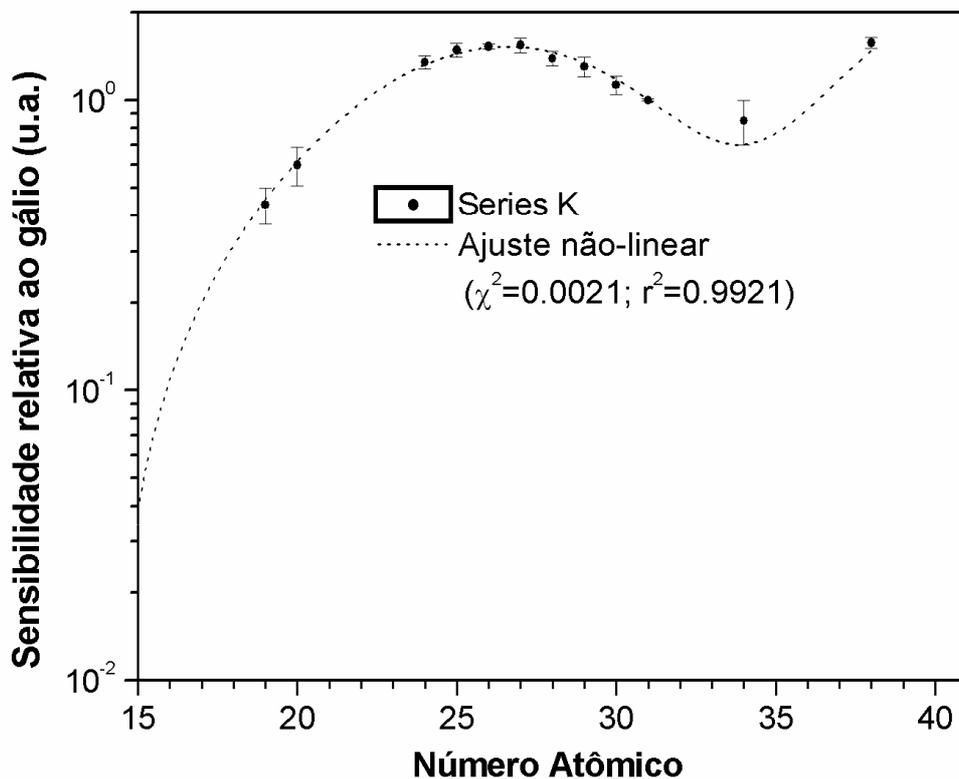


Figura 4.1 Curva de sensibilidade elemental relativa ao gálio para as linhas K $\alpha$

O ajuste não-linear obtido pelos dados da curva de sensibilidade elemental relativa ao gálio está apresentado na Equação 4.1.

$$S_k = -a_0 + A\omega_0^{-1} (2\pi)^{-0,5} e^{-0,5x^2} [1 + abs|a_3 f_3(x)/3! + a_4 f_4(x)/4!| ] \quad (4.1)$$

Sendo os parâmetros:

$$a_0 = -0,121; a_3 = -2,624; a_4 = 2,076$$

$$A = 26,489; \omega_0 = 6,838; Z_c = 39,118$$

$$x = (Z - Z_c) / \omega_0$$

$$f_3(x) = x^3 - 3x; f_4(x) = x^4 - 6x^2 + 3$$

Sendo  $Z$  o número atômico do elemento químico. Para determinar a concentração dos elementos Cr, K, Fe e Ca foi utilizada a Equação 4.2.

$$C = \frac{I_z}{I_{ga}} \cdot \frac{C_{ga}}{[S_K / S_{ga}]} \quad (4.2)$$

Sendo:

$I_z / I_{ga}$ : intensidade de radiação fluorescente relativa a cada elemento em relação ao gálio, correspondente a área do pico relativa a esse elemento.

$S_K / S_{ga}$ : sensibilidade instrumental relativa ao padrão interno de gálio.

$C_{ga}$ : concentração do padrão interno de gálio (10 mg Ga L<sup>-1</sup>).

Os valores dos parâmetros físico-químicos: demanda química de oxigênio (DQO), cor, pH inicial, turbidez, sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV) e das concentrações inicial dos elementos: cromo (Cr), potássio (K), ferro (Fe) e cálcio (Ca), obtido na caracterização inicial do efluente de curtume sem tratamento, apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** Valores dos parâmetros físico-químicos e das concentrações elementares na caracterização do efluente de curtume sem tratamento.

Parâmetros	Valores	Elementos	Concentração (mgL <sup>-1</sup> )
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	11878 ± 132	Cromo (Cr)	5,13 ± 0,45
Cor (PtCO)	16840 ± 61	Potássio (K)	4,02 ± 0,12
pH inicial	8,3	Ferro (Fe)	1,68 ± 0,27
Turbidez (NTU)	2405 ± 75	Cálcio (Ca)	3,74 ± 0,36
ST (mg L <sup>-1</sup> )	24406 ± 284		
STF (mg L <sup>-1</sup> )	9822 ± 390		
STV (mg L <sup>-1</sup> )	14587 ± 332		

Baseado na análise da solução padrão de DQO (Combi-check 20) com a metodologia empregada, obteve-se uma recuperação de 97,2% da concentração inicial referenciada ( $750 \pm 75 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ ), conferindo confiabilidade a todos os outros resultados de DQO.

O efluente bruto, apresenta em sua caracterização uma elevada concentração de matéria orgânica, expressa nas concentrações da DQO, ST e STV, a matéria inorgânica está vinculada com a elevada concentração dos STF e dos elementos cromo, potássio, ferro e cálcio.

#### **4.2 Planejamento experimental e análise estatística do processo foto-Fenton solar**

Nesta seção serão apresentados os resultados experimentais obtidos no planejamento experimental completo  $3^3$  aplicado no efluente de curtume. Para analisar a eficiência do processo foto-Fenton com irradiação solar foram avaliados a eficiência na redução da DQO, dos Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Fixos (STF) e Sólidos Totais Voláteis (STV). Os resultados obtidos via processo foto-Fenton, apresentaram variações na redução da DQO de 60,3 % à 98,3 %, dos ST de 22,1 % à 68,9 %, dos STF de 15,9% à 34,9 % e dos STV de 25,6% à 90,5%, conforme apresentados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** Condições experimentais do processo foto-Fenton solar, realizados a partir do planejamento experimental completo 3<sup>3</sup>, com seus respectivos resultados das análises da DQO, ST, STF e STV apresentados em (%) de remoção.

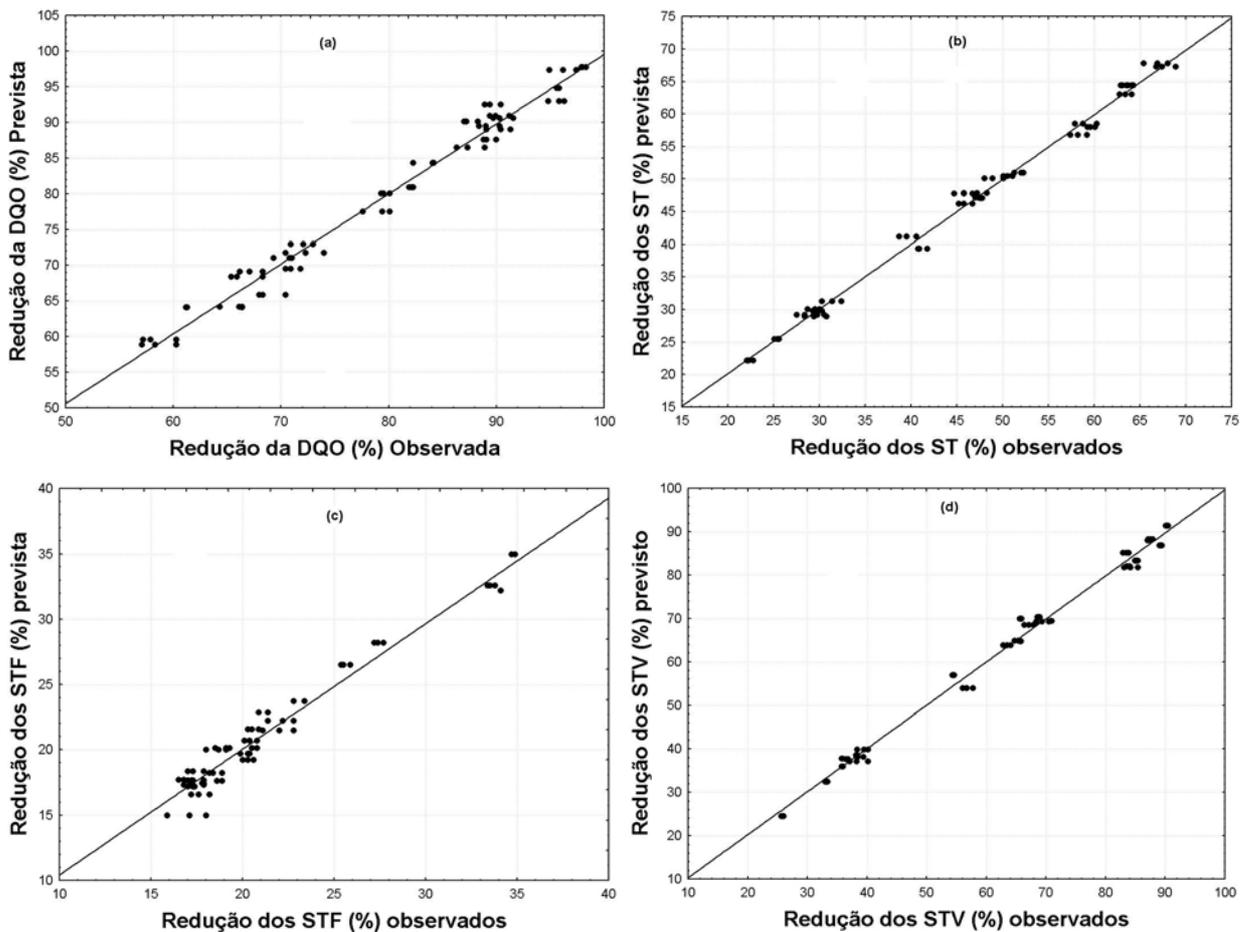
E	Fe <sup>2+</sup> (g L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g L <sup>-1</sup> )	pH inicial	Remoção (%) DQO			Remoção (%) ST			Remoção (%) STF			Remoção (%) STV		
				a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
1	0,5	30	7	72,3	70,4	74,0	30,3	32,4	31,4	18	19,1	18,7	38,4	40,2	39,5
2	0,5	30	5	91,2	89,4	89,9	52,3	51,3	52,0	23,4	22,8	23,4	70,8	70,9	71,0
3	0,5	30	3	97,9	98,3	98,0	65,4	68	66,9	34,1	34,1	34,1	90,5	90,3	90,1
4	0,5	22,5	7	68,3	65,4	65,9	28,7	30	29,5	17,2	17,9	17,8	38,4	39,4	38,5
5	0,5	22,5	5	82,3	84,1	84,2	50,1	51,1	50,5	21,4	22,8	22,2	70,5	68,4	69,3
6	0,5	22,5	3	96,3	94,8	95,8	68,9	66,8	67,4	34,9	34,7	34,9	87,6	87	87,4
7	0,5	15	7	64,3	66,4	66,1	28,4	30,8	29,4	18,9	18,9	18,6	35,8	35,8	36,0
8	0,5	15	5	77,6	79,4	80,1	48	50,1	48,9	20,8	20,8	20,5	68,7	69	68,6
9	0,5	15	3	89,4	88,9	90,4	57,9	60,3	58,8	20,9	21,4	20,9	83,5	84,1	83,7
10	0,375	30	7	71,8	70,4	70,9	30,1	29,8	30,1	18,2	18,9	18,4	38,4	38,2	38,4
11	0,375	30	5	90,3	88,4	89,0	47,6	47,5	47,8	21,1	22,8	22,0	65,8	65,7	65,8
12	0,375	30	3	96,2	97,4	94,9	63,1	64,3	63,7	27,2	27,4	27,7	87,9	87,1	87,5
13	0,375	22,5	7	66,4	61,3	61,2	29,4	30,5	29,8	17,9	16,8	17,3	40,2	37,1	38,3
14	0,375	22,5	5	81,9	82,1	82,3	47	47,5	47,3	20,9	20,3	20,5	64,8	65,4	65,3
15	0,375	22,5	3	89,7	91,6	90,3	64,1	62,9	63,5	33,4	33,8	33,5	83,9	82,9	83,5
16	0,375	15	7	60,3	58,3	57,1	27,5	29,4	28,4	17	17,9	17,3	36,4	36,8	36,4
17	0,375	15	5	72,1	70,9	73,0	45,8	48,3	47,2	20,3	20,4	19,9	67,9	66,4	67,1
18	0,375	15	3	89,1	90,4	91,3	57,4	59,2	58,2	20,4	20,8	20,1	85,4	83,1	84,2
19	0,25	30	7	68,3	67,1	66,2	25,1	25,4	25,6	18,2	17,2	17,6	33,1	33,4	33,0
20	0,25	30	5	87,3	88,9	86,3	38,7	40,6	39,5	17	17,4	17,3	54,6	54,3	54,3
21	0,25	30	3	95,8	95,6	95,8	59,6	60,1	59,3	18,5	19,3	19,1	85,4	85,1	84,9
22	0,25	22,5	7	70,4	68,3	68,0	30,3	29,4	29,3	17,9	17,2	17,3	35,9	35,8	35,8
23	0,25	22,5	5	80,1	79,5	79,3	45,2	46,7	45,8	20,6	20,3	20,0	64,1	62,8	63,5
24	0,25	22,5	3	88,3	87,0	87,2	64,1	62,8	63,4	25,9	25,4	25,5	89	89,4	89,2
25	0,25	15	7	60,3	57,2	57,9	22,8	22,1	22,3	17	17,9	17,3	26	25,6	25,7
26	0,25	15	5	70,8	69,3	71,0	41,8	40,8	40,9	16,5	16,8	16,5	57,8	56	56,7
27	0,25	15	3	89,1	88,8	90,0	44,7	46,7	45,8	15,9	18	17,1	65,8	65,9	65,6

Baseado nos resultados da eficiência do processo FFs na redução dos P<sub>FQ</sub> e combinado as ações das variáveis dos parâmetros de operação do reator (P<sub>OR</sub>), foi proposto um modelo de ordem quadrática, de acordo com a Equação (4.3).

$$R = a_0 + \sum_{i=1}^N a_i q_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_{ij} q_i q_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N w_{ijk} q_i q_j q_k + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N v_{ij} q_i^2 q_j^2 \quad (4.3)$$

Sendo:  $R$  a resposta experimental;  $q$  o valor do  $P_{OR}$  ajustado;  $a_0$  a constante;  $a$  o coeficiente dos termos lineares ajustados;  $b$ ,  $w$  e  $v$  os coeficientes associados com as interações lineares e quadráticas entre os valores dos  $P_{OR}$  ajustados; e  $N$  é o número do  $P_{OR}$ .

Este modelo apresentou um bom ajuste dos valores previstos em função dos valores observados, para a redução da DQO, ST, STF e STV, conforme apresentado na Figura 4.2.



**Figura 4.2** Valores previstos para o processo foto-Fenton com irradiação solar em função dos valores observados para a redução (%) da DQO, ST, STF e STV

As respostas experimentais baseadas nos valores de redução dos  $P_{FQ}$  obtidas no PEC permitiram o desenvolvimento de um modelo estatístico, com o ajuste linear e quadrático dos efeitos das interações entre os coeficientes associados aos valores dos  $P_{OR}$ , conforme apresentado na Tabela 4.3.

A Tabela 4.3 apresenta os efeitos das interações entre as variáveis do processo FFs em relação às respostas experimentais de redução da DQO.

**Tabela 4.3** Efeito das interações entre as variáveis de processo ( $\text{Fe}^{2+}$  ( $q_1$ );  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $q_2$ ); pH inicial ( $q_3$ )) para a remoção da DQO no processo foto-Fenton solar com nível de significância de 95% ( $p < 5\%$ ).

Ações dos parâmetros.	Coeficientes	Valores	Desvio padrão	$t_{\text{exp}}$	$p$ -valor < 5%
$q_0$	$a_0$	79,920	0,227	351,30	< 0,01
$q_1$	$a_1$	1,987	0,279	7,13	< 0,01
$(q_1)^2$	$b_{11}$	-0,534	0,241	-2,21	0,03
$q_2$	$a_2$	5,231	0,279	18,78	< 0,01
$(q_2)^2$	$b_{22}$	-0,162	0,241	-0,67	0,50
$q_3$	$a_3$	-13,404	0,279	-48,11	< 0,01
$(q_3)^2$	$b_{33}$	1,191	0,241	4,93	< 0,01
$q_1 \times q_2$	$b_{12}$	-0,502	0,341	-1,47	0,14
$q_1 \times (q_2)^2$	$w_{122}$	-0,281	0,295	-0,95	0,34
$(q_1)^2 \times q_2$	$w_{112}$	0,526	0,295	1,78	0,07
$(q_1)^2 \times (q_2)^2$	$v_{12}$	-0,256	0,255	-1,00	0,31
$q_1 \times q_3$	$b_{13}$	-0,077	0,341	-0,22	0,82
$q_1 \times (q_3)^2$	$w_{133}$	0,413	0,295	1,40	0,16
$(q_1)^2 \times q_3$	$w_{113}$	-0,497	0,295	-1,68	0,09
$(q_1)^2 \times (q_3)^2$	$v_{13}$	0,177	0,255	0,69	0,48
$q_2 \times q_3$	$b_{23}$	0,583	0,341	1,70	0,09
$q_2 \times (q_3)^2$	$w_{233}$	1,764	0,296	5,97	< 0,01
$(q_2)^2 \times q_3$	$w_{223}$	0,644	0,296	2,18	0,03
$(q_2)^2 \times (q_3)^2$	$v_{23}$	0,261	0,255	1,02	0,31

$r^2 = 0,97837$

Todos os parâmetros em termos lineares e quadráticos têm influência significativa ( $p < 0,01\%$ ), ou seja, são significativos a 99% na eficiência do processo na remoção da DQO, exceto para o parâmetro  $(q_2)^2$  em termos quadráticos. O efeito negativo do coeficiente do pH inicial ( $a_3 < 0$ ), sugere que para obter a melhor eficiência do processo FFs deve-se utilizar pH reacional em meio ácido. A ação do  $\text{Fe}^{2+}$  exerce influência significativa na eficiência do processo FFs para a remoção da DQO, apresentando efeito positivo para os termos lineares ( $a_1 = 1,987$ ) e efeito negativo para os termos quadráticos ( $b_{11} = -0,534$ ). Quando avaliado as interações lineares e quadráticas dos parâmetros  $q_1$  ( $\text{Fe}^{2+}$ ),  $q_2$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e  $q_3$  (pH inicial), fica evidenciado que estes parâmetros interferem significativamente na eficiência da redução da DQO, pois o nível de significância de cada variável é menor que 5 %, ou seja,  $p$ -valor < 0,05, conforme apresentado na Tabela 4.3.

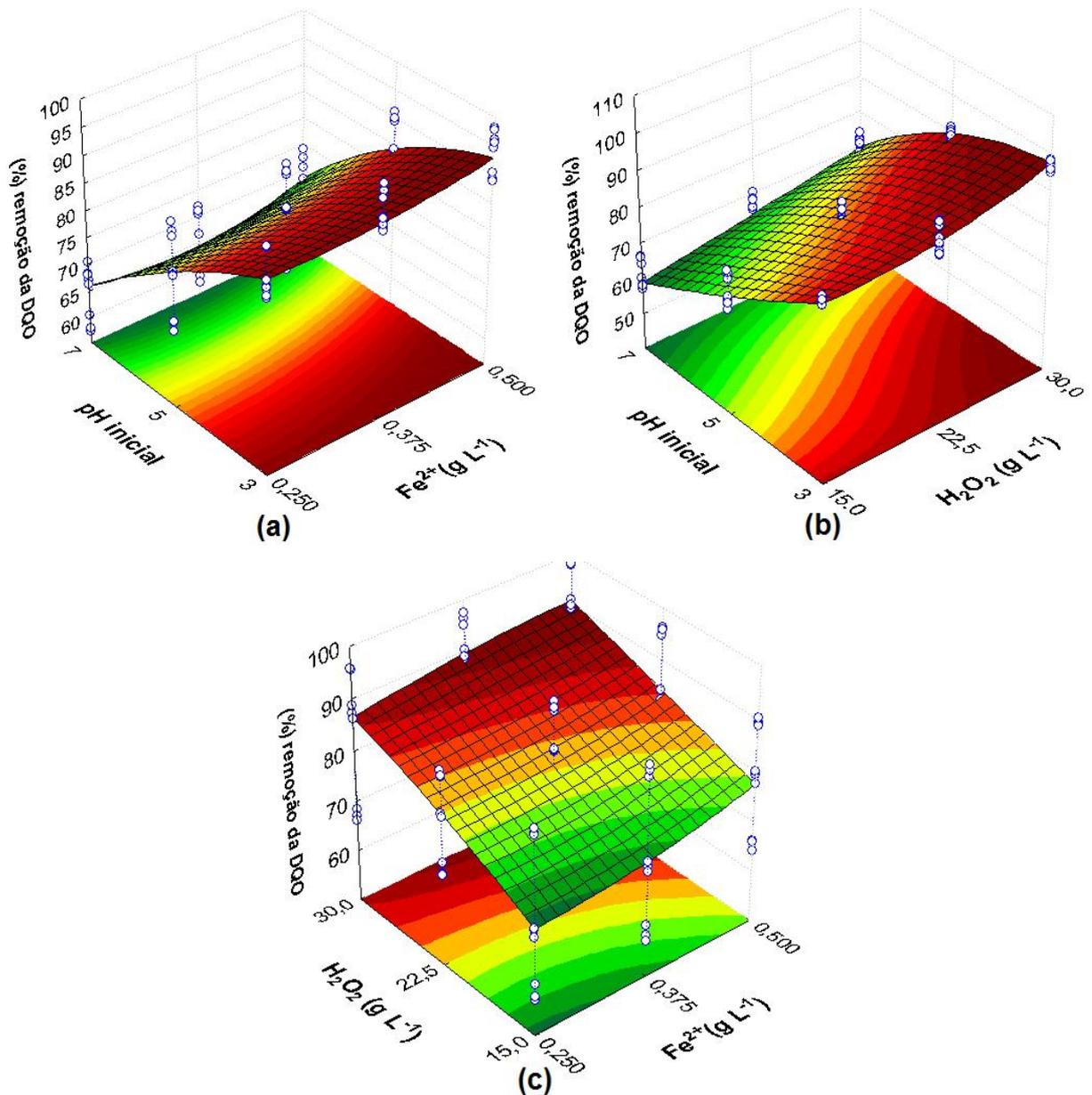
A significância dos efeitos dos  $P_{OR}$  e suas possíveis ações combinadas são verificadas aplicando a análise de variâncias (2-way ANOVA), utilizando o software Statística<sup>®</sup>, como apresentado na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4** Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto no processo foto-Fenton solar para os valores de remoção da DQO.

Parâmetro	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrado Médios (SQ/GL)	F		Nível de Significância (%)
					Calc. ( $Q_{MR}/Q_{Mr}$ )	Tab.	
DQO	Regressão	11755,92	7	1679,42	471,69	2,15	4,7
	Resíduos	259,91	73	3,56			
	Total	12015,83	80				

Nas condições do  $F_{calc} > F_{tab}$ , modelo é válido para o intervalo de confiança de 95 %. Os resultados experimentais obtidos no PEC e a análise dos parâmetros e das interações do  $P_{OR}$ , podem ser melhores visualizados no gráfico N-Dimensional da superfície de resposta. Na Figura 4.3 (a-c), foram analisadas o efeito de duas interações dos  $P_{OR}$ , sendo a terceira variável fixada nas condições do ponto central estabelecidas no PEC. Na Figura 4.3 (a-b) verifica-se que com o pH inicial em meio ácido (pH<5) tende-se a obter a melhor eficiência na redução da DQO. Nesta condição, a variação na concentração de ferro [0,25 à 0,5 g L<sup>-1</sup>] exerce pouca influência e a variação na concentração de peróxido de hidrogênio [15 à 30 g L<sup>-1</sup>] apresenta melhores resultados com os níveis mais elevados, ou seja, a partir de cerca de 25 g L<sup>-1</sup>.

Com relação a associação dos reagentes  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$ , estes apresentam que serão obtidos os melhores resultados na remoção da DQO com tendência para os maiores valores dos níveis utilizados, conforme apresentado na Figura 4.3 (c).



**Figura 4.3** Superfície de resposta dos dados experimentais obtidos no PEC, em função da remoção da DQO. Mantendo constantes as condições experimentais: **(a)**  $t = 120$  min e  $[H_2O_2] = 30$   $g L^{-1}$ ; **(b)**  $t = 120$  min e  $[Fe^{2+}] = 0,5$   $g L^{-1}$ ; **(c)**  $t = 120$  min e pH inicial = 3.

A Tabela 4.5 apresenta os efeitos das interações entre as variáveis do processo FFs em relação às respostas experimentais de redução dos ST. Todos os parâmetros e interações em termos lineares e quadráticos têm influência significativa ( $p < 0,01\%$ ), na eficiência do processo em relação à eficiência de remoção dos ST, exceto para a interação linear do coeficiente  $b_{12}$ , quadrática linear  $w_{113}$  e da interação quadrática  $v_{13}$ . O efeito negativo ( $a_3 < 0$ ), sugere que para obter a melhor eficiência de remoção dos ST deve-se utilizar pH reacional em meio ácido. O coeficiente linear do ferro ( $a_1 = 3,459$ ) e quadrático do ferro ( $b_{11} = 0,652$ ), apresentando efeitos

positivos, sugerem que com maiores concentrações de ferro deverão ser atingidos maior eficiência no processo em relação a redução dos ST, conforme apresentadas na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5** Efeito das interações entre as variáveis de processo ( $\text{Fe}^{2+}$  ( $q_1$ );  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $q_2$ ); pH inicial ( $q_3$ )) para a remoção dos ST no processo foto-Fenton solar com nível de significância de 95% ( $p < 5\%$ ).

Ações dos parâmetros.	Coeficientes	Valores	Desvio padrão	$t_{exp}$	p-valor
$q_0$	$a_0$	45,331	0,143	316,39	< 0,01
$q_1$	$a_1$	3,459	0,175	19,71	< 0,01
$(q_1)^2$	$b_{11}$	0,652	0,152	4,29	< 0,01
$q_2$	$a_2$	1,963	0,175	11,19	< 0,01
$(q_2)^2$	$b_{22}$	1,613	0,152	10,61	< 0,01
$q_3$	$a_3$	-16,206	0,175	-92,35	< 0,01
$(q_3)^2$	$b_{33}$	1,010	0,152	6,65	< 0,01
$q_1 \times q_2$	$b_{12}$	-0,239	0,215	-1,11	0,27
$q_1 \times (q_2)^2$	$w_{122}$	-1,511	0,186	-8,12	< 0,01
$(q_1)^2 \times q_2$	$w_{112}$	-0,530	0,186	-2,85	< 0,01
$(q_1)^2 \times (q_2)^2$	$v_{12}$	-0,822	0,161	-5,10	< 0,01
$q_1 \times q_3$	$b_{13}$	-0,981	0,215	-4,56	< 0,01
$q_1 \times (q_3)^2$	$w_{133}$	0,501	0,186	2,69	< 0,01
$(q_1)^2 \times (q_3)^2$	$v_{13}$	-0,120	0,161	-0,74	0,46
$q_2 \times q_3$	$b_{23}$	-1,731	0,215	-8,05	< 0,01
$q_2 \times (q_3)^2$	$w_{233}$	-1,243	0,186	-6,68	< 0,01
$(q_2)^2 \times q_3$	$w_{223}$	-1,054	0,186	-5,66	< 0,01
$(q_2)^2 \times (q_3)^2$	$v_{23}$	-0,516	0,161	-3,20	< 0,01

$r^2 = 0,99352$

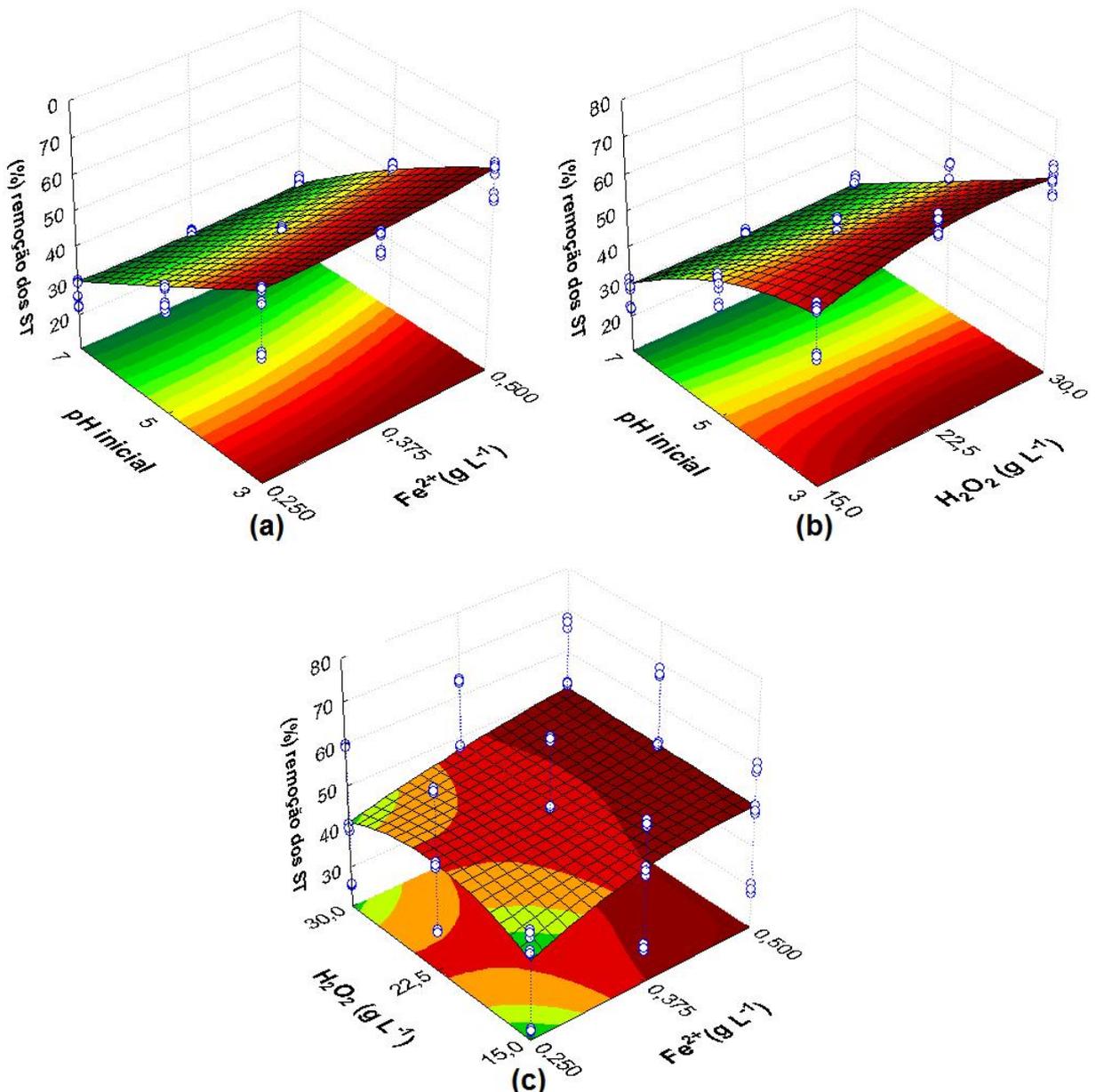
De acordo as condições estabelecidas no  $test_F$  em que  $F_{calc} = 663,97 > F_{tab} = 1,83$  o modelo é válido para o intervalo de confiança de 95 %, conforme apresentado na Tabela 4.6.

**Tabela 4.6** Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto no processo foto-Fenton solar para os valores de remoção dos ST.

Parâmetros	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrado Médios (SQ/GL)	F		Nível de Significância (%)
					Calc. ( $Q_{MR}/Q_{Mf}$ )	Tab.	
ST	Regressão	15795,54	15	1053,04	663,97	1,83	1,7
	Resíduos	103,09	65	1,59			
	Total	15898,63	80				

A função resposta dos ST são superfícies de dimensão N ( $N-1 P_{OR} + 1$  parâmetro ST), que não podem ser visualizados por completo como em um espaço 3-D. O método encontrado é projetar a superfície N-dimensional numa 3-Dimensional, com 2 dimensões dos  $P_{OR}$  e a terceira sendo a resposta dos ST.

A Figura 4.4 (a-b), apresenta boa eficiência na redução dos ST em pH inicial < 5. Na Figura 4.3 (c), são encontrados melhores resultados em concentração de ferro acima de  $0,375 \text{ g L}^{-1}$  e concentração de peróxido de hidrogênio de  $22,5 \text{ g L}^{-1}$ .



**Figura 4.4** Superfície de resposta dos dados experimentais obtidos no PEC, em função da remoção dos sólidos totais (ST). Mantendo constantes as condições experimentais: **(a)**  $t = 120 \text{ min}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ g L}^{-1}$ ; **(b)**  $t = 120 \text{ min}$  e  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ ; **(c)**  $t = 120 \text{ min}$  e  $\text{pH inicial} = 3$ .

A Tabela 4.7 apresenta os efeitos dos parâmetros e das interações entre as variáveis do processo em relação às respostas experimentais de redução dos STF.

Os efeitos dos parâmetros lineares  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  e quadráticos  $b_{11}$ ,  $b_{22}$  e  $b_{33}$ , apresentaram valores significativos no processo FFs em relação à redução dos STF, sendo o  $p$ -valor  $< 0,01$ . Os valores do efeito linear e quadrático associado ao pH inicial, apresentaram efeito negativo, com valores de  $a_3 = -4,011$  e  $b_{33} = -0,778$ , indicando que para alcançar os melhores resultados de redução dos STF deve-se utilizar pH ácido. As interações das variáveis  $w_{112}$ ,  $v_{12}$ ,  $w_{133}$  e  $v_{13}$ , não apresentaram valores significativos, conforme apresentado na Tabela 4.7.

**Tabela 4.7** Efeito das interações entre as variáveis de processo ( $\text{Fe}^{2+}$  ( $q_1$ );  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $q_2$ ); pH inicial ( $q_3$ )) para a remoção dos STF no processo foto-Fenton solar com nível de significância de 95% ( $p < 5\%$ ).

Ações dos parâmetros.	Coefficientes	Valores	Desvio padrão	$t_{exp}$	$p$ -valor $< 5\%$
$q_0$	$a_0$	21,359	0,130	164,04	$< 0,01$
$q_1$	$a_1$	2,380	0,159	14,92	$< 0,01$
$(q_1)^2$	$b_{11}$	0,431	0,138	3,12	$< 0,01$
$q_2$	$a_2$	1,559	0,159	9,78	$< 0,01$
$(q_2)^2$	$b_{22}$	1,433	0,138	10,38	$< 0,01$
$q_3$	$a_3$	-4,011	0,159	-25,15	$< 0,01$
$(q_3)^2$	$b_{33}$	-0,778	0,138	-5,63	$< 0,01$
$q_1 \times q_2$	$b_{12}$	1,039	0,195	5,32	$< 0,01$
$q_1 \times (q_2)^2$	$w_{122}$	-0,381	0,169	-2,25	0,02
$(q_1)^2 \times q_2$	$w_{112}$	0,063	0,169	0,37	0,70
$(q_1)^2 \times (q_2)^2$	$v_{12}$	-0,012	0,146	-0,08	0,93
$q_1 \times q_3$	$b_{13}$	-2,161	0,195	-11,06	$< 0,01$
$q_1 \times (q_3)^2$	$w_{133}$	-0,297	0,169	-1,75	0,08
$(q_1)^2 \times q_3$	$w_{113}$	-0,517	0,169	-3,05	$< 0,01$
$(q_1)^2 \times (q_3)^2$	$v_{13}$	0,008	0,146	0,05	0,95
$q_2 \times q_3$	$b_{23}$	-1,736	0,195	-8,89	$< 0,01$
$q_2 \times (q_3)^2$	$w_{233}$	-0,557	0,169	-3,29	$< 0,01$
$(q_2)^2 \times q_3$	$w_{223}$	-2,188	0,169	-12,93	$< 0,01$
$(q_2)^2 \times (q_3)^2$	$v_{23}$	-0,694	0,146	-4,74	$< 0,01$

$r^2 = 0,96149$

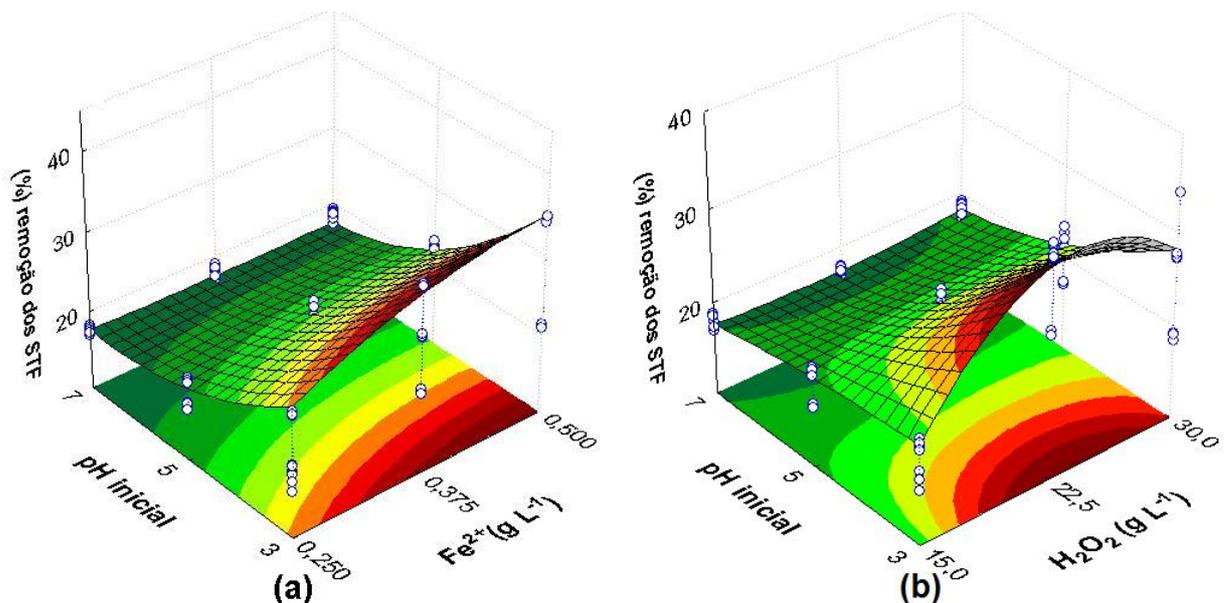
O teste da ANOVA analisou a significância dos efeitos dos  $P_{OR}$  e suas possíveis ações combinadas, em relação à eficiência de redução dos STF. O teste  $F$  validou o modelo proposto, para um intervalo de confiança de 95%, conforme apresentado na Tabela 4.8.

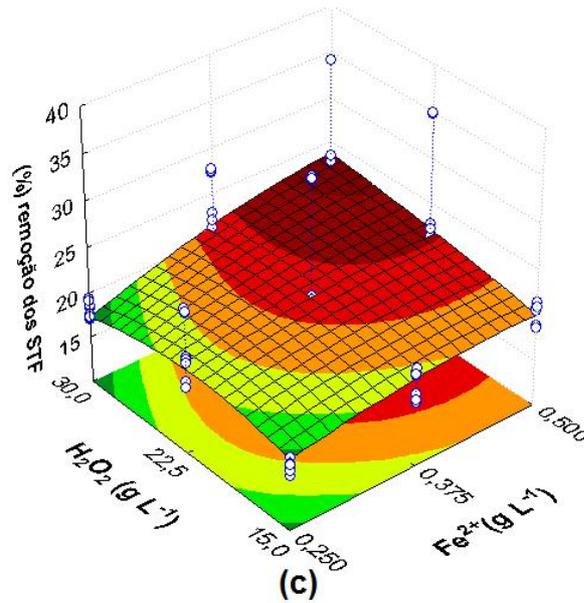
**Tabela 4.8** Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto para o processo foto-Fenton solar para os valores de remoção dos STF.

Parâmetros	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrado Médios (SQ/GL)	F		Nível de Significância (%)
					Calc. ( $Q_{MR}/Q_{Mf}$ )	Tab.	
STF	Regressão	2125,79	14	151,84	117,70	1,84	3,6
	Resíduos	85,14	66	1,29			
	Total	2210,94	80				

A Figura 4.5 (a-b) apresenta uma ótima eficiência do processo em  $\text{pH} < 3$ , concentração de ferro entre  $0,3$  a  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  e concentração de peróxido de hidrogênio de  $20$  a  $27 \text{ g L}^{-1}$ . Em relação às interações de ferro e peróxido de hidrogênio, nota-se que as melhores faixas de concentração para se obter a melhor eficiência estão entre  $0,4$  a  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  e  $22,5$  a  $30 \text{ g L}^{-1}$ , respectivamente, conforme apresentado na Figura 4.5 (c).

A Tabela 4.9 apresenta os efeitos dos parâmetros e das interações das variáveis de processo em função dos resultados experimentais obtidos na redução dos STF. Todos os parâmetros em termos lineares e quadráticos têm influência significativa ( $p < 0,01\%$ ), ou seja, interfere de maneira benéfica na eficiência do processo, dentre estes, verificou-se que o efeito do coeficiente  $a_3 < 0$ , sugere que a melhor eficiência do processo ocorre em  $\text{pH}$  reacional em meio ácido.





**Figura 4.5** Superfície de resposta dos dados experimentais obtidos no PEC, em função da remoção dos sólidos totais fixos (STF). Mantendo constantes as condições experimentais: **(a)**  $t = 120$  min e  $[H_2O_2] = 30$  g L<sup>-1</sup>; **(b)**  $t = 120$  min e  $[Fe^{2+}] = 0,5$  g L<sup>-1</sup>; **(c)**  $t = 120$  min e pH inicial = 3.

**Tabela 4.9** Efeito das interações entre as variáveis de processo ( $Fe^{2+}$  ( $q_1$ );  $H_2O_2$  ( $q_2$ ); pH inicial ( $q_3$ )) para a remoção dos STV no processo foto-Fenton solar com nível de significância de 95% ( $p < 5\%$ ).

Ações dos parâmetros.	Coefficientes	Valores	Desvio padrão	$t_{exp}$	p-valor
$q_0$	$a_0$	61,506	0,217	283,78	< 0,01
$q_1$	$a_1$	4,161	0,265	15,68	< 0,01
$(q_1)^2$	$b_{11}$	1,090	0,230	4,74	< 0,01
$q_2$	$a_2$	2,233	0,265	8,41	< 0,01
$(q_2)^2$	$b_{22}$	1,465	0,230	6,37	< 0,01
$q_3$	$a_3$	-24,139	0,265	-90,94	< 0,01
$(q_3)^2$	$b_{33}$	2,356	0,230	10,25	< 0,01
$q_1 \times q_2$	$b_{12}$	-1,014	0,325	-3,12	< 0,01
$q_1 \times (q_2)^2$	$w_{122}$	-2,246	0,282	-7,98	< 0,01
$(q_1)^2 \times q_2$	$w_{112}$	-1,213	0,282	-4,31	< 0,01
$(q_1)^2 \times (q_2)^2$	$v_{12}$	-1,426	0,244	-5,85	< 0,01
$q_1 \times q_3$	$b_{13}$	-0,172	0,325	-0,53	0,60
$q_1 \times (q_3)^2$	$w_{133}$	1,175	0,282	4,17	< 0,01
$(q_1)^2 \times q_3$	$w_{113}$	0,383	0,281	1,36	0,17
$(q_1)^2 \times (q_3)^2$	$v_{13}$	-0,044	0,243	-0,18	0,85
$q_2 \times q_3$	$b_{23}$	-1,372	0,325	-4,22	< 0,01
$q_2 \times (q_3)^2$	$w_{233}$	-1,883	0,282	-6,69	< 0,01
$(q_2)^2 \times (q_3)^2$	$v_{23}$	-0,332	0,244	-1,36	0,18

$r^2 = 0,99313$

O efeito positivo apresentado nos coeficientes  $a_1= 4,161$  e  $a_2= 2,233$ , sugere-se que os valores reais da concentração de  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$  devem ser aumentadas, podendo assim ter um ganho na eficiência do processo, em relação a redução dos STV. Quando avaliado a interação linear do coeficiente  $b_{13}$ , fica evidenciado que este não interfere na eficiência da redução dos STV, pois o nível de significância é maior que 5 %, ou seja,  $p$ -valor  $< 0,05$ . Os coeficientes  $w_{113}$ ,  $v_{13}$ ,  $w_{223}$ ,  $v_{23}$ , não foram significativos para um intervalo de confiança de 95 %, ou seja,  $p$ -valor  $< 0,05$ , conforme apresentado na Tabela 4.9.

A análise de variância realizada em relação aos resultados experimentais realizados no PEC está apresentada na Tabela 4.10.

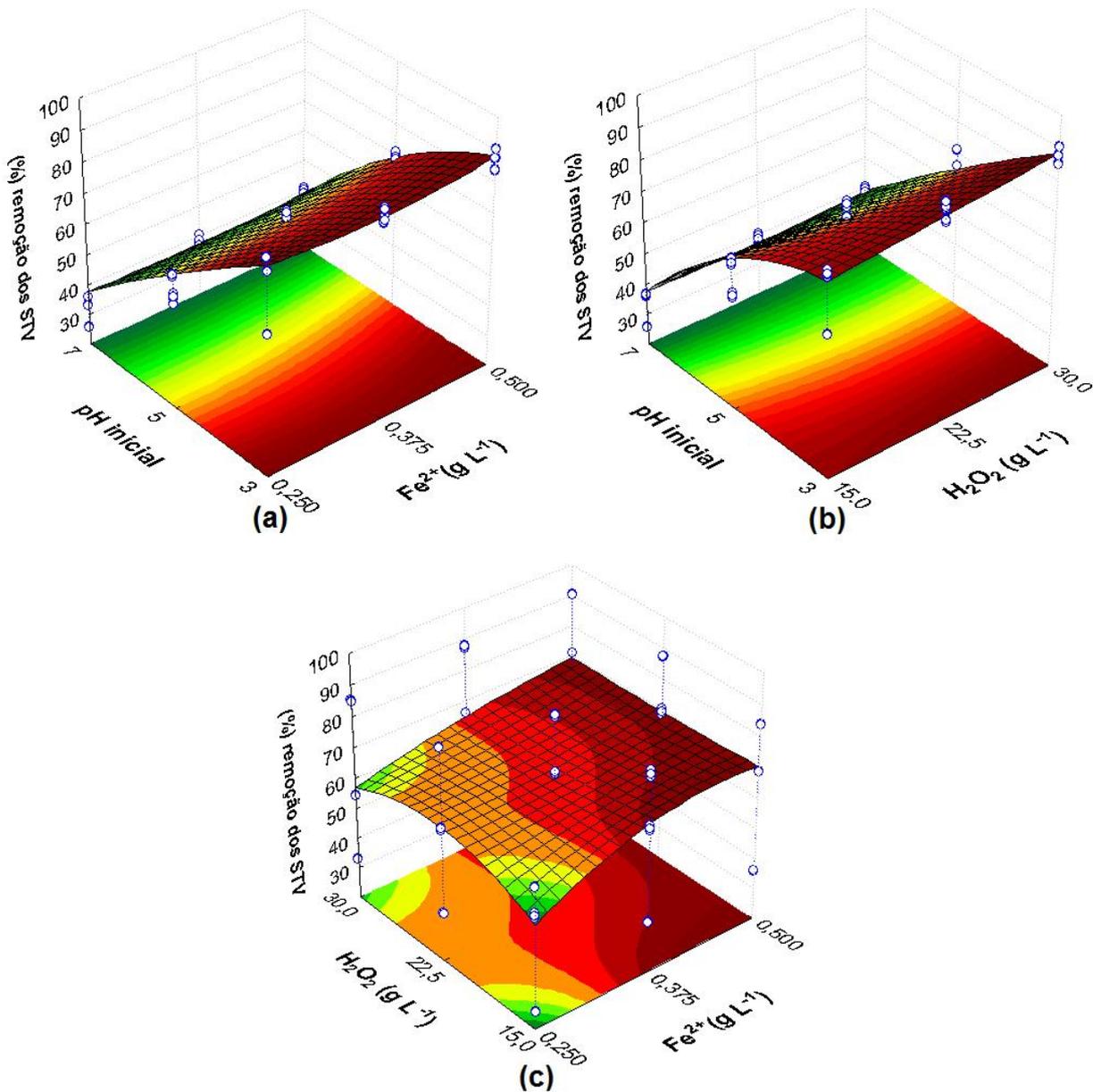
**Tabela 4.10** Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto para o processo foto-Fenton solar para os valores de remoção dos STF.

Parâmetros	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrado Médios (SQ/GL)	F		Nível de Significância (%)
					Calc. ( $Q_{MR}/Q_{Mr}$ )	Tab.	
STV	Regressão	34111,58	13	2623,97	745,22	1,92	0,3
	Resíduos	235,91	67	3,52			
	Total	34347,49	80				

De acordo as condições estabelecidas no  $test_F$  em que  $F_{calc} = 745,22 > F_{tab} = 1,92$  o modelo é valido para o intervalo de confiança de 95 %.

Os resultados dos experimentos e a análise das interações do  $P_{OR}$ , podem ser melhores visualizados no gráfico N-Dimensional da superfície de resposta.

Na Figura 4.6 (a-b) verifica-se que em pH inicial em meio ácido ( $pH < 5$ ) ocorre uma boa eficiência em relação a redução dos STF, e as concentrações de ferro  $[0,25 \text{ à } 0,5 \text{ g L}^{-1}]$  e peróxido de hidrogênio  $[15 \text{ à } 30 \text{ g L}^{-1}]$  pouco influenciam na eficiência do processo. Relacionando as interações entre  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$  observa-se que em concentração de  $Fe^{2+}$  acima de  $0,33 \text{ g L}^{-1}$  à concentração de peróxido de hidrogênio exerce pouca influencia na eficiência de redução dos STF, conforme apresentado na Figura 4.6 (c).



**Figura 4.6** Superfície de resposta dos dados experimentais obtidos no PEC, em função da remoção dos sólidos totais voláteis (STV). Mantendo constantes as condições experimentais: **(a)**  $t = 120$  min e  $[H_2O_2] = 30$   $g L^{-1}$ ; **(b)**  $t = 120$  min e  $[Fe^{2+}] = 0,5$   $g L^{-1}$ ; **(c)**  $t = 120$  min e  $pH$  inicial = 3.

### 4.3 Planejamento experimental e análise estatística do processo foto-Fenton artificial

Nesta seção serão apresentados os resultados experimentais obtidos no planejamento experimental completo  $3^3$  aplicado no efluente de curtume, para analisar a eficiência do processo foto-Fenton com irradiação artificial foram avaliados a eficiência na redução da DQO, ST, STF e STV.

Os resultados obtidos, apresentaram variações na redução da DQO de 65,4% à 98%, ST de 29,3% à 72,8%, STF de 14,8% à 38,5% e STV de 38,7% à 93,3%, conforme apresentados na Tabela 4.11.

**Tabela 4.11** Condições experimentais do processo foto-Fenton artificial, realizados a partir do planejamento experimental completo 3<sup>3</sup>, com seus respectivos resultados das análises da DQO, ST, STF e STV apresentados em (%) de remoção.

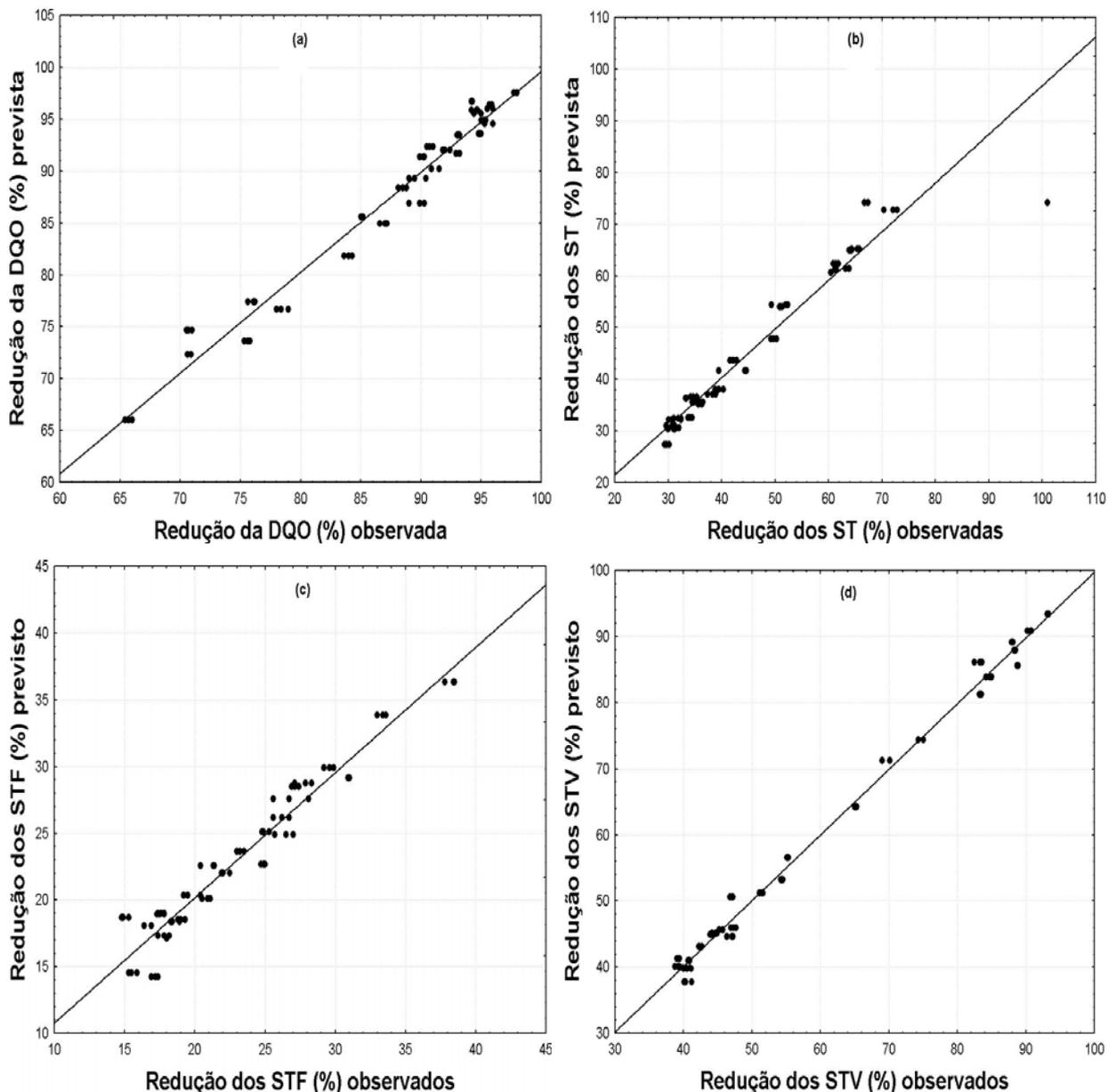
E	Fe <sup>2+</sup> (g L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g L <sup>-1</sup> )	pH inicial	Remoção (%) DQO			Remoção (%) ST			Remoção (%) STF			Remoção (%) STV		
				a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
1	0,5	30	7	83,6	84,0	84,3	38,3	37,4	38,9	20,4	21,3	21,4	47,3	46,9	47,7
2	0,5	30	5	94,3	94,2	94,3	64,3	65,8	65,4	29,6	29,2	29,9	88,0	87,9	88,1
3	0,5	30	3	98,0	98,0	97,7	70,4	72,1	72,8	37,8	38,4	38,5	93,1	93,2	93,3
4	0,5	22,5	7	70,5	70,7	71,0	33,4	33,2	34,5	17,6	17,4	17,8	43,9	44,5	44,1
5	0,5	22,5	5	89,9	90,3	89,0	42,1	41,6	42,8	23,2	23,0	23,5	54,2	54,5	54,3
6	0,5	22,5	3	91,5	91,5	90,9	67,4	67,9	66,7	30,9	30,9	31,0	90,8	90,2	90,7
7	0,5	15	7	78,4	78,0	79,0	34,5	34,1	33,7	17,2	16,9	17,4	44,2	44,9	44,7
8	0,5	15	5	93,0	93,2	93,1	40,3	39,5	38,8	20,9	20,5	21,1	51,6	51,1	51,4
9	0,5	15	3	94,6	94,2	94,7	50,9	51,3	50,8	14,9	15,3	14,8	75,0	74,3	75,0
10	0,375	30	7	85,2	85,0	85,0	35,6	35,7	36,3	19,3	19,0	18,8	46,3	47,2	47,1
11	0,375	30	5	96,0	96,0	95,3	61,2	61,3	61,5	25,6	26,7	26,2	84,2	85,0	84,7
12	0,375	30	3	95,9	95,7	95,7	64,3	64,0	63,8	33,4	33,0	33,6	82,5	83,6	83,3
13	0,375	22,5	7	87,2	87,0	86,6	31,0	31,2	30,0	18,0	18,0	18,0	39,0	39,4	39,3
14	0,375	22,5	5	90,3	90,2	89,9	36,5	35,8	36,2	22,0	22,5	21,9	45,7	45,2	45,7
15	0,375	22,5	3	95,0	95,0	94,4	61,8	61,4	60,9	27,9	27,1	28,3	83,4	83,5	83,2
16	0,375	15	7	76,1	76,2	75,6	32,4	30,1	30,7	17,3	17,8	17,5	40,8	40,9	40,7
17	0,375	15	5	88,8	88,5	88,1	34,6	34,8	34,5	24,9	25,3	24,8	42,3	42,7	42,2
18	0,375	15	3	93,2	93,2	92,9	49,7	50,3	49,2	25,7	27,0	26,5	65,3	65,0	65,1
19	0,25	30	7	70,6	70,6	70,9	35,3	34,7	34,2	15,3	15,9	15,5	47,1	46,8	47,2
20	0,25	30	5	95,0	94,8	94,9	60,5	60,5	60,4	18,4	18,9	18,9	88,5	88,3	88,3
21	0,25	30	3	95,2	95,0	95,4	63,2	63,2	63,8	27,4	27,1	26,9	88,9	88,8	88,7
22	0,25	22,5	7	75,6	75,3	75,8	29,7	29,3	30,2	17,8	18,2	17,4	41,2	40,3	40,1
23	0,25	22,5	5	90,7	90,5	91,0	31,2	30,9	32,0	18,3	18,9	18,9	39,4	38,7	39,2
24	0,25	22,5	3	95,5	95,5	96,0	49,3	52,4	52,0	28,1	25,6	26,7	70,1	69,0	69,0
25	0,25	15	7	65,7	65,4	66,0	31,2	30,8	29,6	16,4	16,9	16,4	41,1	40,0	40,5
26	0,25	15	5	89,5	89,0	90,4	31,0	31,9	32,4	19,2	20,4	19,5	41,0	39,9	40,4
27	0,25	15	3	92,0	92,4	91,8	39,5	44,3	44,6	24,7	24,9	25,0	55,3	55,3	55,1

Através dos valores da eficiência do processo foto-Fenton com irradiação artificial na redução dos P<sub>FQ</sub> avaliados no planejamento experimental completo e combinado as ações das variáveis dos parâmetros de operação do reator (P<sub>OR</sub>), foi proposto o mesmo modelo utilizado para o ajuste dos dados experimentais utilizados

no PEC do processo FFs, sendo este de ordem quadrática, conforme apresentado na Equação 4.4.

$$R = a_0 + \sum_{i=1}^N a_i q_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_{ij} q_i q_j + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N w_{ijk} q_i q_j q_k + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N v_{ij} q_i^2 q_j^2 \quad (4.4)$$

Sendo os valores de  $R$  a resposta experimental;  $q$  o valor do  $P_{OR}$  ajustado;  $a_0$  a constante;  $a$  o coeficiente dos termos lineares ajustados;  $b$ ,  $w$  e  $v$  os coeficientes associados com as interações lineares e quadráticas entre os valores dos  $P_{OR}$  ajustados; e  $N$  é o número do  $P_{OR}$ .



**Figura 4.7** Valores previstos para o processo foto-Fenton com irradiação artificial em função dos valores observados para a redução (%) da DQO, ST, STF e STV.

O modelo quadrático proposto apresentou um bom ajuste dos dados experimentais dos valores previstos pelo modelo em função dos valores observados obtidos na redução da DQO, ST, STF e STV, conforme apresentado na Figura 4.7.

Os dados experimentais obtidos no PEC em relação a redução dos  $P_{FQ}$  permitiram o desenvolvimento de um modelo estatístico, com o ajuste linear e quadrático dos efeitos dos parâmetros e das interações entre os coeficientes associados aos valores dos  $P_{OR}$ , conforme apresentados nas Tabelas 4.12; 4.14; 4.16 e 4.18.

A Tabela 4.12 apresenta os efeitos dos parâmetros  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $b_{11}$ ,  $b_{22}$  e  $b_{33}$  e suas interações, em relação às respostas experimentais de redução da DQO obtidas pelo processo FFa.

**Tabela 4.12** Efeito das interações entre as variáveis ( $Fe^{2+}$  ( $q_1$ );  $H_2O_2$  ( $q_2$ ); pH inicial ( $q_3$ )) de processo para a remoção da DQO no processo foto-Fenton artificial com nível de significância de 95% ( $p < 5\%$ ).

Ações das variáveis	Coefficientes	Valores	Desvio padrão	$t_{exp}$	$p$ -valor < 5%
$q_0$	$a_0$	87,783	0,198	444,24	< 0,01
$q_1$	$a_1$	1,322	0,242	5,46	< 0,01
$(q_1)^2$	$b_{11}$	1,330	0,210	6,34	< 0,01
$q_2$	$a_2$	2,363	0,242	9,76	< 0,01
$(q_2)^2$	$b_{22}$	0,370	0,209	-1,767	0,082
$q_3$	$a_3$	-8,733	0,242	-36,09	< 0,01
$(q_3)^2$	$b_{33}$	3,057	0,210	14,59	< 0,01
$q_1 \times q_2$	$b_{12}$	-0,277	0,296	-0,937	0,352
$q_1 \times (q_2)^2$	$w_{122}$	-2,267	0,257	-8,83	< 0,01
$(q_1)^2 \times q_2$	$w_{112}$	0,611	0,257	2,38	0,02
$(q_1)^2 \times (q_2)^2$	$v_{12}$	0,878	0,222	3,95	< 0,01
$q_1 \times q_3$	$b_{13}$	1,703	0,296	5,74	< 0,01
$q_1 \times (q_3)^2$	$w_{133}$	-0,763	0,257	-2,97	< 0,01
$(q_1)^2 \times q_3$	$w_{113}$	2,088	0,257	8,13	< 0,01
$(q_1)^2 \times (q_3)^2$	$v_{13}$	-1,224	0,222	-5,51	< 0,01
$q_2 \times q_3$	$b_{23}$	0,867	0,296	2,92	< 0,01
$q_2 \times (q_3)^2$	$w_{233}$	-0,055	0,256	-0,216	0,829
$(q_2)^2 \times q_3$	$w_{223}$	0,483	0,256	1,882	0,064
$(q_2)^2 \times (q_3)^2$	$v_{23}$	-0,656	0,222	-2,95	< 0,01

$r^2 = 0,96907$

Todos os parâmetros em termos lineares e quadráticos têm influência significativa ( $p < 0,01\%$ ), na remoção da DQO, exceto para o parâmetro  $(q_2)^2$  em

termos quadráticos, que apresenta um  $p$ -valor = 0,082, nota-se que se o nível de significância para a avaliação dos efeitos fosse menor que 91% este parâmetro seria incluso no modelo. O efeito negativo ( $a_3 < 0$ ), sugere que a melhor eficiência do processo ocorra em pH reacional em meio ácido. A interação linear do coeficiente  $b_{12}$ , linear quadrática do  $w_{233}$  e quadrática linear  $w_{223}$  não apresentaram efeitos significativos a 95% para o modelo proposto, pois o  $p$ -valor  $> 0,05$ , conforme apresentado na Tabela 4.12. A significância dos efeitos dos  $P_{OR}$  e suas possíveis ações combinadas são verificadas aplicando a análise de variâncias (2-way ANOVA), utilizando o software Statistica<sup>®</sup>, como apresentado na Tabelas 4.13.

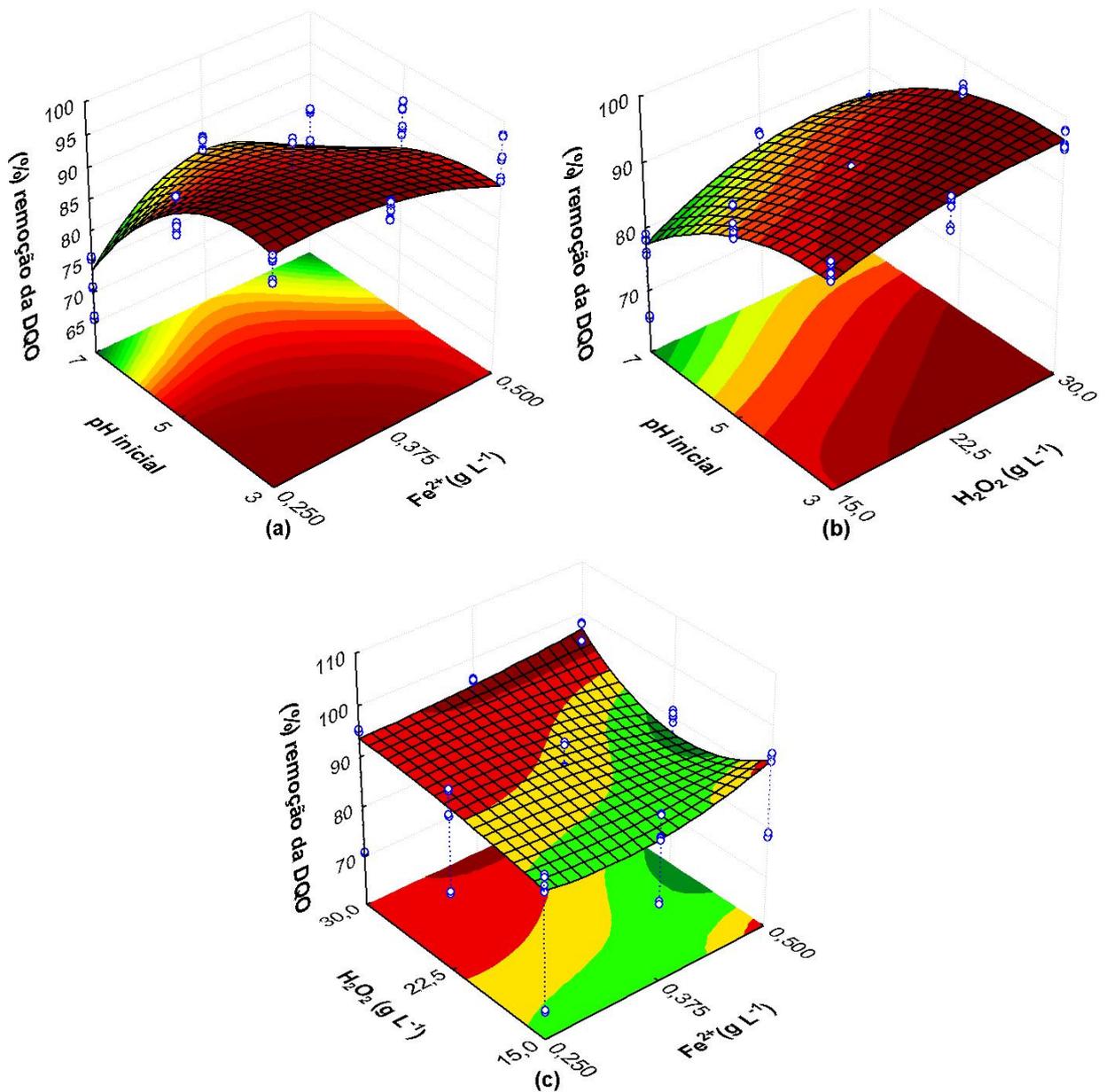
**Tabela 4.13** Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto para o processo foto-Fenton artificial para os valores de remoção da DQO.

Parâmetro	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrado Médios (SQ/GL)	F		Nível de Significância (%)
					Calc. ( $Q_{MR}/Q_{Mr}$ )	Tab.	
DQO	Regressão	6144,69	14	438,91	147,73	1,84	3,4
	Resíduos	196,09	66	2,97			
	Total	6340,78	80				

A análise da ANOVA nos permite validar o modelo proposto para o intervalo de confiança de 95 % se o  $F_{calc} > F_{tab}$ , de acordo com os valores apresentados na Tabela 4.13.

Os resultados experimentais obtidos no PEC e a análise dos parâmetros e das interações do  $P_{OR}$ , podem ser melhores visualizados no gráfico N-Dimensional da superfície de resposta, conforme apresentado na Figura 4.8.

Na Figura 4.8, foram analisadas o efeito de duas interações dos  $P_{OR}$ , sendo a terceira variável fixada nas condições do ponto central estabelecidas no PEC. Observa-se que em pH inicial  $< 6$  a concentrações de ferro  $[0,25 \text{ à } 0,5 \text{ g L}^{-1}]$  apresenta forte tendência na redução da DQO. Na Figura 4.8 (b) verifica-se que o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio  $[15 \text{ à } 30 \text{ g L}^{-1}]$  aumenta a eficiência de redução da DQO. Relacionando as interações entre  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$  observa-se que nos intervalos de concentração de  $H_2O_2$  entre  $22,5 \text{ à } 30 \text{ g L}^{-1}$  e concentrações de ferro entre  $0,25 \text{ à } 0,375 \text{ g L}^{-1}$ , apresenta os melhores resultados de redução da DQO, conforme apresentado na Figura 4.8 (c).



**Figura 4.8** Superfície de resposta dos dados experimentais obtidos no PEC, em função da remoção da DQO. Mantendo constantes as condições experimentais: **(a)**  $t = 120$  min e  $[H_2O_2] = 30$   $g L^{-1}$ ; **(b)**  $t = 120$  min e  $[Fe^{2+}] = 0,5$   $g L^{-1}$ ; **(c)**  $t = 120$  min e pH inicial = 3.

A Tabela 4.14 apresenta os efeitos dos parâmetros e de suas interações, em relação às respostas experimentais obtidas no PEC no  $P_{FQ}$  dos ST. A interação linear entre o ferro e o peróxido de hidrogênio (coeficiente  $b_{12}$ ) também não apresentaram efeito significativo para o modelo. O pH inicial representado pelo coeficiente  $a_3$  (linear) e  $b_{33}$  (quadrático) apresentaram efeitos negativos, sugerindo que melhores condições do processo em relação a redução dos ST devem ser obtidas em pH ácido. A variável  $q_1^2$  não apresentou efeitos significativos a 95% e

todas as interações relacionadas a esta variável também não foi significativa para o modelo proposto, conforme apresentado na Tabela 4.14.

**Tabela 4.14** Efeito das interações entre as variáveis de processo para a remoção dos ST no processo foto-Fenton artificial com nível de significância de 95% ( $p < 5\%$ ).

Ações das variáveis	Coefficientes	Valores	Desvio padrão	$t_{exp}$	$p$ -valor
$q_0$	$a_0$	45,740	0,455	100,54	< 0,01
$q_1$	$a_1$	4,331	0,557	7,77	< 0,01
$(q_1)^2$	$b_{11}$	-0,560	0,482	-1,16	0,25
$q_2$	$a_2$	8,322	0,557	14,94	< 0,01
$(q_2)^2$	$b_{22}$	-1,402	0,483	-2,91	< 0,01
$q_3$	$a_3$	-13,057	0,557	-23,43	< 0,01
$(q_3)^2$	$b_{33}$	-0,754	0,482	-1,56	0,12
$q_1 \times q_2$	$b_{12}$	-0,25	0,682	-0,36	0,71
$q_1 \times (q_2)^2$	$w_{122}$	1,989	0,591	3,37	< 0,01
$(q_1)^2 \times q_2$	$w_{112}$	-0,516	0,591	-0,87	0,38
$(q_1)^2 \times (q_2)^2$	$v_{12}$	-0,206	0,511	-0,40	0,68
$q_1 \times q_3$	$b_{13}$	-2,725	0,682	-3,99	< 0,01
$q_1 \times (q_3)^2$	$w_{133}$	-0,340	0,591	-0,57	0,56
$(q_1)^2 \times q_3$	$w_{113}$	0,109	0,591	0,18	0,85
$(q_1)^2 \times (q_3)^2$	$v_{13}$	0,032	0,511	0,06	0,95
$q_2 \times q_3$	$b_{23}$	-3,547	0,682	-5,20	< 0,01
$q_2 \times (q_3)^2$	$w_{233}$	3,888	0,591	6,58	< 0,01
$(q_2)^2 \times q_3$	$w_{223}$	-2,307	0,591	-3,90	< 0,01
$(q_2)^2 \times (q_3)^2$	$v_{23}$	-3,542	0,512	-6,92	< 0,01

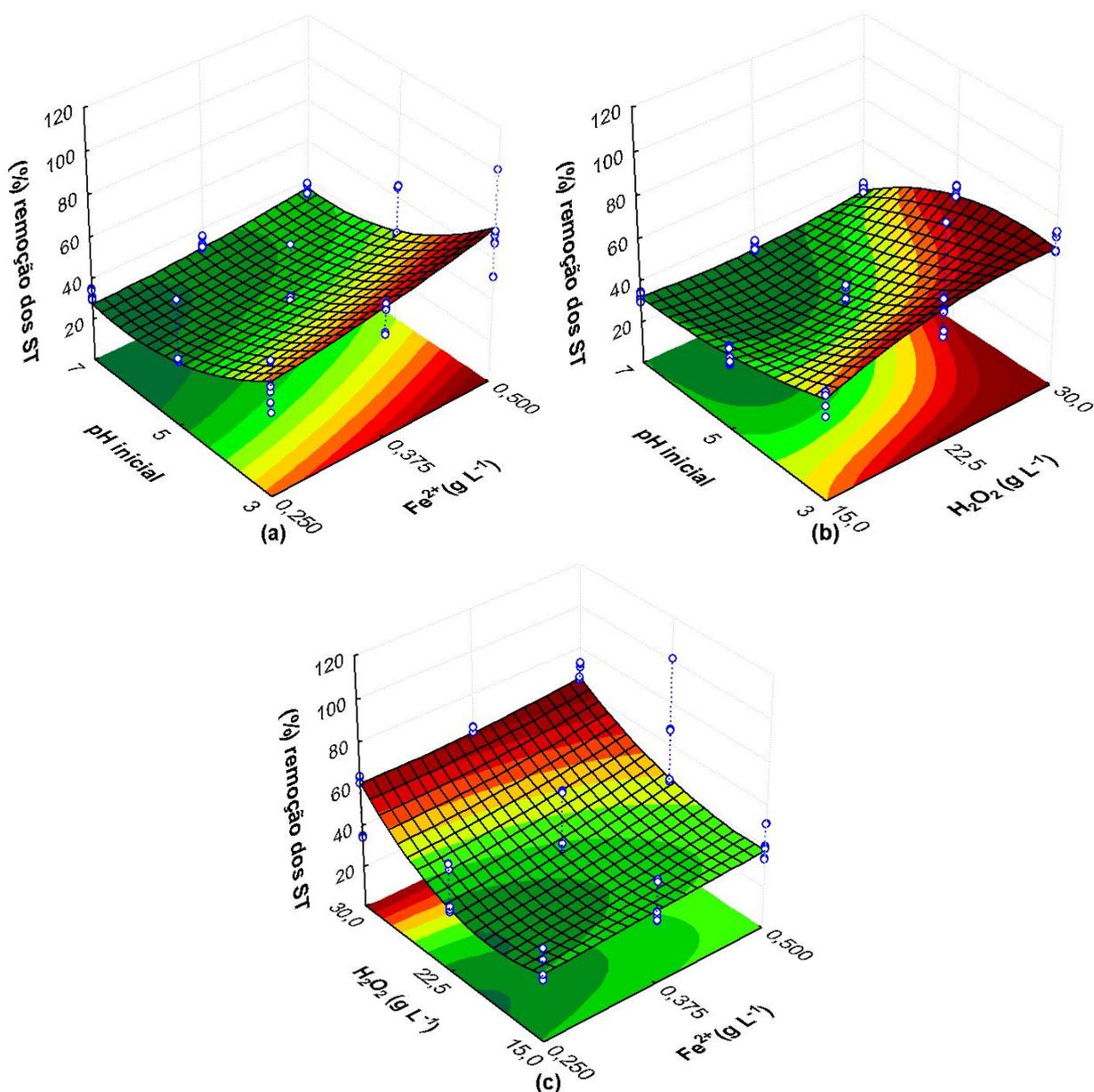
$r^2 = 0,942$

O teste da ANOVA analisou a significância dos efeitos dos  $P_{OR}$  e suas possíveis ações combinadas, em relação à eficiência de redução dos ST. O teste  $F$  validou o modelo proposto, para um intervalo de confiança de 95%, verificando que o  $F_{calc.} > F_{tab.}$ , conforme apresentado na Tabela 4.15.

**Tabela 4.15** Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto para o processo foto-Fenton artificial para os valores de remoção dos ST.

Parâmetro	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrado Médios (SQ/GL)	F		Nível de Significância (%)
					Calc. ( $Q_{MR}/Q_{Mf}$ )	Tab.	
ST	Regressão	16883,14	10	1688,31	113,69	1,97	0,7
	Resíduos	1039,49	70	14,85			
	Total	17922,63	80				

O método encontrado para avaliar a função resposta é projetar a superfície N-dimensional numa 3-Dimensional, com 2 dimensões dos  $P_{OR}$  e a terceira sendo a resposta dos ST. A Figura 4.9 (a-b), apresenta melhor eficiência de redução dos ST em pH inicial < 3 para concentrações de ferro acima de  $0,375 \text{ g L}^{-1}$  e concentração de peróxido de hidrogênio acima de  $22,5 \text{ g L}^{-1}$ . Na Figura 4.9 (c) pode-se observar que em concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  maior que  $28 \text{ g L}^{-1}$  independe da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  para se obter os melhores resultados na eficiência de remoção dos ST, conforme apresentado na Figura 4.9.



**Figura 4.9** Superfície de resposta dos dados experimentais obtidos no PEC, em função da remoção dos sólidos totais (ST). Mantendo constantes as condições experimentais: (a)  $t = 120 \text{ min}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ g L}^{-1}$ ; (b)  $t = 120 \text{ min}$  e  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ ; (c)  $t = 120 \text{ min}$  e  $\text{pH inicial} = 3$ .

A Tabela 4.16 apresenta a influência e os efeitos das interações entre as variáveis do processo foto-Fenton artificial na remoção dos STF.

**Tabela 4.16** Efeito das interações entre as variáveis de processo para a remoção dos STF no processo foto-Fenton artificial com nível de significância de 95% ( $p < 5\%$ ).

Ações das variáveis	Coefficientes	Valores	Desvio padrão	$t_{exp}$	$p$ -valor
$q_0$	$a_0$	22,772	0,182	125,13	< 0,01
$q_1$	$a_1$	1,541	0,223	6,91	< 0,01
$(q_1)^2$	$b_{11}$	0,869	0,193	4,50	< 0,01
$q_2$	$a_2$	2,541	0,223	11,40	< 0,01
$(q_2)^2$	$b_{22}$	-0,165	0,193	-0,85	0,39
$q_3$	$a_3$	-5,009	0,223	-22,47	< 0,01
$(q_3)^2$	$b_{33}$	-0,073	0,193	-0,37	0,70
$q_1 \times q_2$	$b_{12}$	2,961	0,273	10,85	< 0,01
$q_1 \times (q_2)^2$	$w_{122}$	-0,09	0,236	-0,41	0,68
$(q_1)^2 \times q_2$	$w_{112}$	-0,706	0,236	-2,98	< 0,01
$(q_1)^2 \times (q_2)^2$	$v_{12}$	-0,606	0,205	-2,96	< 0,01
$q_1 \times q_3$	$b_{13}$	0,04	0,272	0,15	0,88
$q_1 \times (q_3)^2$	$w_{133}$	0,907	0,236	3,84	< 0,01
$(q_1)^2 \times q_3$	$w_{113}$	-0,359	0,236	-1,52	0,13
$(q_1)^2 \times (q_3)^2$	$v_{13}$	0,338	0,204	1,65	0,10
$q_2 \times q_3$	$b_{23}$	-2,339	0,273	-8,57	< 0,01
$q_2 \times (q_3)^2$	$w_{233}$	-0,789	0,236	-3,34	< 0,01
$(q_2)^2 \times q_3$	$w_{223}$	-0,255	0,236	-1,08	0,28
$(q_2)^2 \times (q_3)^2$	$v_{23}$	-0,618	0,205	-3,02	< 0,01

$r^2 = 0,93898$

Os coeficientes em termos lineares e quadráticos são estatisticamente significativos ( $p$ -valor < 0,01) ao nível de significância de 95% exceto para a ação das variáveis  $q_2^2$  e  $q_3^2$ . Os efeitos negativos (< 0) das ações entre as variáveis  $q_3$  em termos lineares e quadráticos, sugerem a melhor eficiência do processo foto-Fenton artificial na remoção dos STF com pH inicial em meio ácido.

A análise de variâncias apresenta a significância dos efeitos dos  $P_{OR}$  e suas possíveis ações combinadas, em relação às respostas da eficiência de redução dos STF. O  $test_F$  validou o modelo proposto, para um intervalo de confiança de 95%, verificando que o  $F_{calc.} > F_{tab.}$ , conforme apresentado na Tabela 4.17.

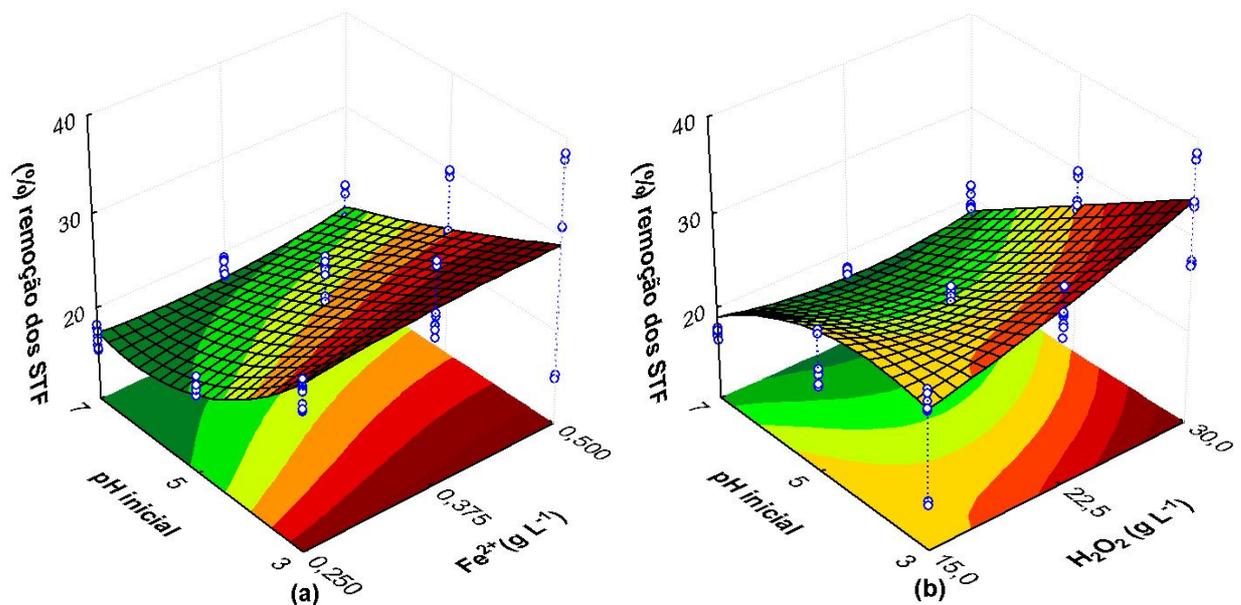
**Tabela 4.17** Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto para o processo foto-Fenton artificial para os valores de remoção dos STF.

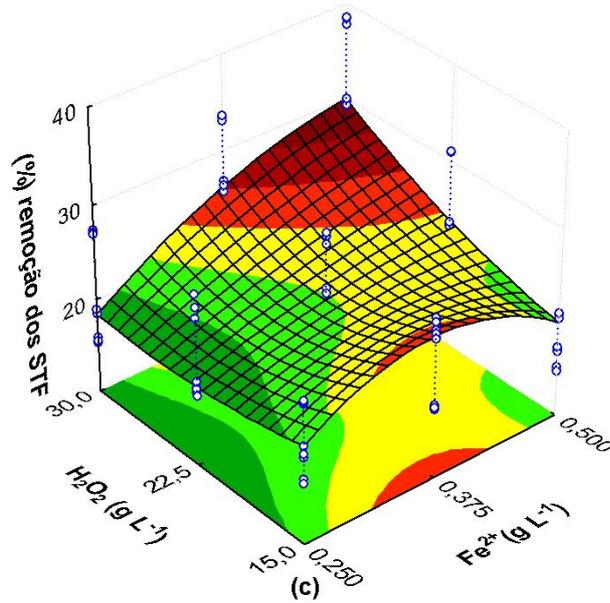
Parâmetro	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrado Médios (SQ/GL)	F		Nível de Significância (%)
					Calc. ( $Q_{MR}/Q_{Mf}$ )	Tab.	
STF	Regressão	2559,37	11	232,67	96,52	1,91	1,4
	Resíduos	166,33	69	2,41			
	Total	2725,7	80				

As melhores condições do processo são apresentadas na projeção da função respostas em superfícies 3-D, com 2 dimensões dos  $P_{OR}$  e a terceira sendo a resposta dos STF, conforme apresentadas na Figura 4.10.

A Figura 4.10 (a-b), apresenta que a melhor eficiência do processo foto-Fenton artificial na remoção dos STF será obtida em pH inicial em meio ácido, indiferentemente da concentração de ferro utilizada, e com os níveis mais elevados de peróxido de hidrogênio. Na Figura 4.10 (c), é visualizada a maior eficiência do processo com a combinação dos reagentes ferro e peróxido de hidrogênio utilizando concentrações nos níveis mais elevados estudados, conforme apresentado na Figura 4.10.

A Tabela 4.18 apresenta os efeitos das interações das variáveis do processo foto-Fenton artificial na remoção dos STV.





**Figura 4.10** Superfície de resposta dos dados experimentais obtidos no PEC, em função da remoção dos sólidos totais fixos (STF). Mantendo constantes as condições experimentais: **(a)**  $t = 120$  min e  $[H_2O_2] = 30$   $g L^{-1}$ ; **(b)**  $t = 120$  min e  $[Fe^{2+}] = 0,5$   $g L^{-1}$ ; **(c)**  $t = 120$  min e pH inicial = 3.

**Tabela 4.18** Efeito das interações entre as variáveis de processo para a remoção dos STV no processo foto-Fenton artificial com nível de significância de 95% ( $p < 5\%$ ).

Ações das variáveis	Coefficientes	Valores	Desvio padrão	$t_{exp}$	$p$ -valor
$q_0$	$a_0$	60,326	0,205	294,47	< 0,01
$q_1$	$a_1$	4,383	0,251	17,47	< 0,01
$(q_1)^2$	$b_{11}$	-0,986	0,217	-4,54	< 0,01
$q_2$	$a_2$	11,781	0,251	46,96	< 0,01
$(q_2)^2$	$b_{22}$	-3,061	0,217	-14,09	< 0,01
$q_3$	$a_3$	-17,361	0,251	-69,19	< 0,01
$(q_3)^2$	$b_{33}$	-0,731	0,217	-3,36	< 0,01
$q_1 \times q_2$	$b_{12}$	-2,519	0,307	-8,20	< 0,01
$q_1 \times (q_2)^2$	$w_{122}$	1,721	0,266	6,47	< 0,01
$(q_1)^2 \times q_2$	$w_{112}$	-0,549	0,266	-2,06	0,04
$(q_1)^2 \times (q_2)^2$	$v_{12}$	0,627	0,230	2,72	< 0,01
$q_1 \times q_3$	$b_{13}$	-3,097	0,307	-10,08	< 0,01
$(q_1)^2 \times q_3$	$w_{113}$	-0,070	0,266	-0,26	0,79
$(q_1)^2 \times (q_3)^2$	$v_{13}$	0,289	0,230	-1,25	0,21
$q_2 \times q_3$	$b_{23}$	-4,561	0,307	-14,84	< 0,01
$q_2 \times (q_3)^2$	$w_{233}$	7,014	0,266	26,36	< 0,01
$(q_2)^2 \times q_3$	$w_{223}$	-1,900	0,266	-7,14	< 0,01
$(q_2)^2 \times (q_3)^2$	$v_{23}$	-5,033	0,230	-21,84	< 0,01

$r^2 = 0,9933$

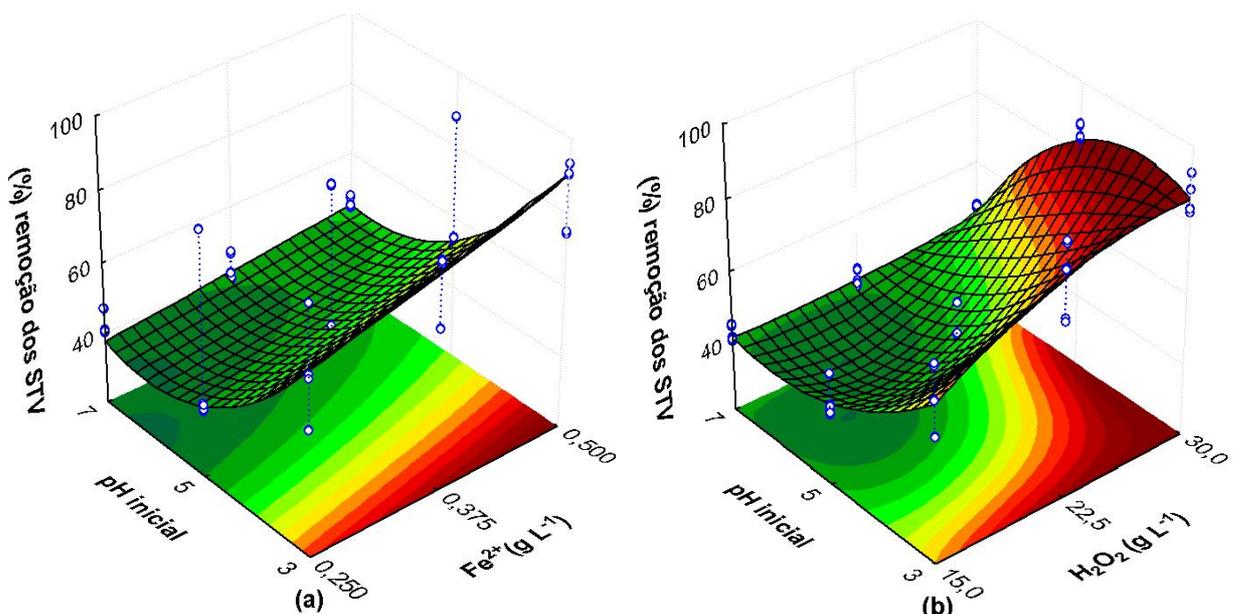
Todas as ações das variáveis em termos lineares e quadráticos apresentaram coeficientes estatisticamente significativos ( $< 0,01$ ) a um nível de significância de 95%, exceto as ações combinadas das interações lineares e quadráticas entre as variáveis ferro ( $q_1$ ) e pH inicial ( $q_3$ ) ( $w_{133}$ ,  $w_{113}$  e  $v_{13}$ ; ver Tabela 4.18). O efeito negativo ( $a_3 = -17,361$ ) em relação ao pH, sugere que as melhores respostas do processo deverão ser obtidas com o pH inicial em meio ácido. O efeito positivo dos coeficientes ferro e peróxido de hidrogênio ( $a_1 = 4,383$  e  $a_2 = 11,781$ ) sugere que o aumento das concentrações destes proporcionará melhor eficiência na remoção dos STV.

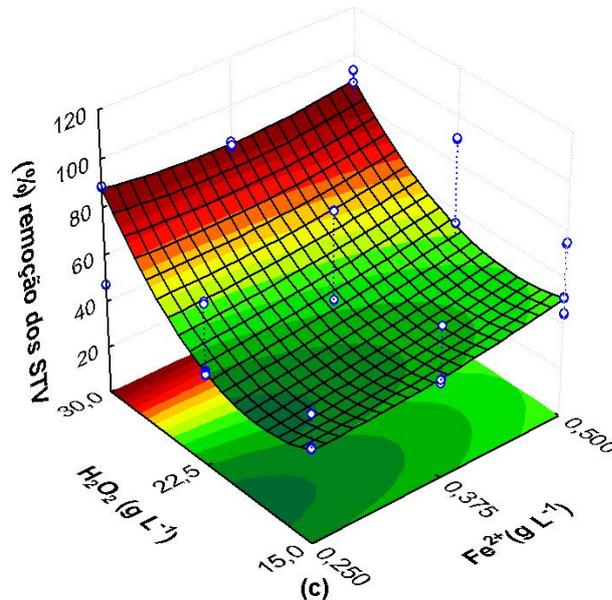
A análise de variâncias validou o modelo proposto, para um intervalo de confiança de 95%, apresentando um  $F_{calc.} > F_{tab.}$ , conforme mostrado na Tabela 4.19.

**Tabela 4.19** Teste da análise de variância (2-way ANOVA) do modelo previsto para o processo foto-Fento artificial para os valores de remoção dos STV.

Parâmetro	Fontes de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Grau de Liberdade (GL)	Quadrado Médios (SQ/GL)	F		Nível de Significância (%)
					Calc. ( $Q_{MR}/Q_{Mr}$ )	Tab.	
STV	Regressão	31258,43	15	2083,90	642,66	1,83	4,7
	Resíduos	210,77	65	3,24			
	Total	31469,2	80				

A função resposta pode ser melhor visualizada nas superfícies de respostas em gráfico 3-D apresentadas na Figura 4.11.





**Figura 4.11** Superfície de resposta dos dados experimentais obtidos no PEC, em função da remoção dos sólidos totais voláteis (STV). Mantendo constantes as condições experimentais: **(a)**  $t = 120$  min e  $[H_2O_2] = 30 g L^{-1}$ ; **(b)**  $t = 120$  min e  $[Fe^{2+}] = 0,5 g L^{-1}$ ; **(c)**  $t = 120$  min e pH inicial = 3.

A Figura 4.11 (a–b) apresenta que os melhores resultados na eficiência de redução dos STV via processo foto-Fenton artificial serão obtidos nos níveis mais elevados das concentrações de ferro ( $< 0,375 g L^{-1}$ ) e peróxido de hidrogênio ( $< 22,5 g L^{-1}$ ) com o pH inicial em meio ácido. Na Figura 4.11 (c) verifica-se que utilizando altas concentrações do reagente peróxido de hidrogênio a eficiência do processo não é influenciada pela concentração de ferro.

As superfícies de resposta indicaram que a maior eficiência dos processos foto-Fenton na remoção da DQO, ST, STF e STV, são em condições experimentais de: concentração de ferro em  $0,5 g L^{-1}$ , concentração de peróxido de hidrogênio de  $30 g L^{-1}$  e pH inicial em meio ácido (2,5 a 3,5).

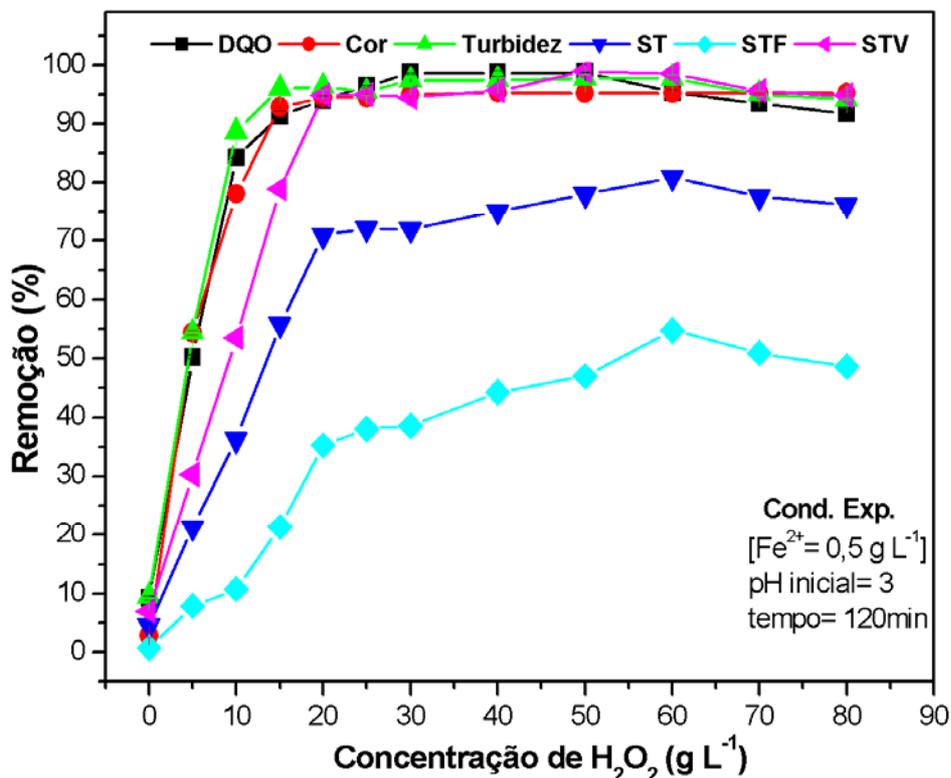
#### 4.4 Avaliação do processo foto-Fenton com irradiação solar (FFs)

Neste item são apresentados os resultados obtidos nos testes experimentais utilizando o processo foto-Fenton com irradiação solar, onde será feita a avaliação dos efeitos das variáveis de processo, tais como a concentração de peróxido de hidrogênio  $[H_2O_2]$  a concentração de ferro  $[Fe^{2+}]$  o pH inicial do efluente e o tempo de reação. Os parâmetros físico-químicos ( $P_{FQ}$ ) utilizados na avaliação da eficiência do processo FFs foram: DQO, cor, turbidez, ST, STF e STV.

De acordo com Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), a intensidade média da incidência dos raios solares na região de Toledo-PR é de  $16,54 \text{ W/m}^2$ .

#### 4.4.1 Efeito da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ no processo FFs

Baseado nos testes experimentais, verifica-se que na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0 \text{ g L}^{-1}$ ) a eficiência do processo não passou de 10% na remoção dos parâmetros físico-químicos avaliados. Na medida em que se aumenta a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , verifica-se um aumento na eficiência do processo, no entanto, em  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  acima de  $30 \text{ g L}^{-1}$  os valores de remoção se mantêm praticamente constante, obtendo uma taxa de remoção da DQO, cor, turbidez, ST, STF, STV de 98,6, 95, 97,4, 72, 38 e 94,5%, respectivamente, conforme apresentado na Figura 4.12.



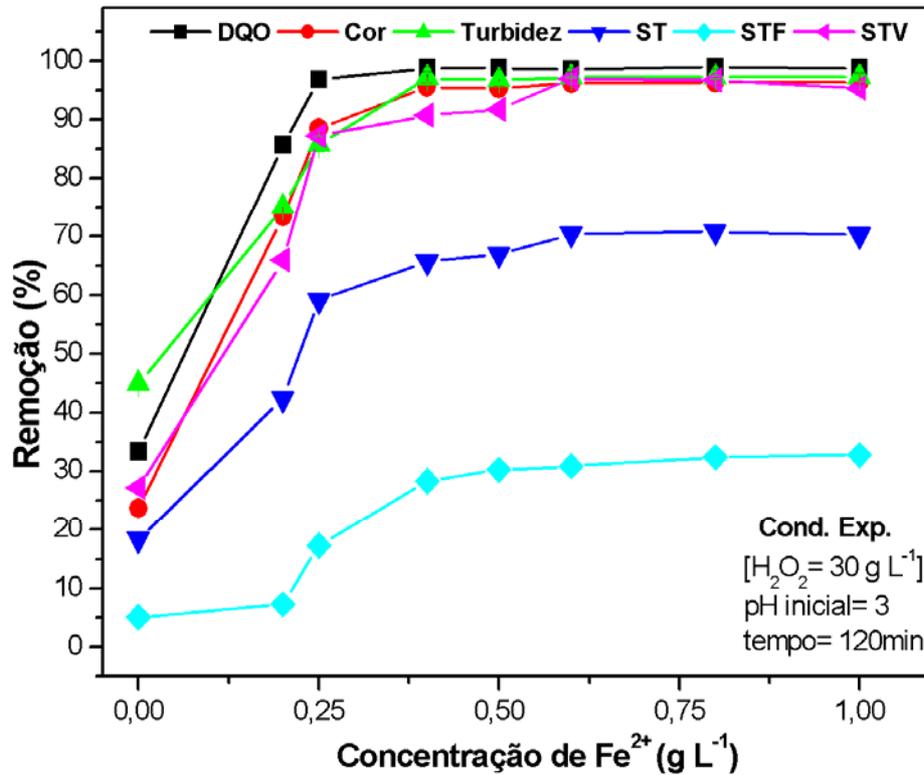
**Figura 4.12** Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, Turbidez, ST, STF e STV do processo foto-Fenton com irradiação solar em função da  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , nas condições experimentais:  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ , pH inicial de 3 e tempo de reação de 120 min.

Verifica-se que em  $[H_2O_2]$  acima de  $60 \text{ gL}^{-1}$  ocorre uma pequena perda de eficiência no processo, isso se deve ao excesso de  $[H_2O_2]$  adicionado no tratamento do efluente, pois de acordo com Park *et al.* (2006) o excesso do oxidante peróxido de hidrogênio causa um efeito negativo na reação, pois o radical hidroxila formado na reação foto-Fenton deixa de reagir com o poluente e passa a reagir entre si, acarretando desta forma, uma redução na eficiência do processo.

#### 4.4.2 Efeito da $[Fe^{2+}]$ no processo FFs

Para analisar o efeito da  $[Fe^{2+}]$  na eficiência da remoção dos poluentes no processo foto-Fenton, foram testadas concentrações de 0 à  $1,0 \text{ gL}^{-1}$ . Nestes testes experimentais, manteve-se constante a  $[H_2O_2]$  de  $30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial no valor de 3 e tempo de reação de 120 min.

O processo foto Fenton na ausência de ferro, obteve uma taxa de remoção de 33, 23, 45, 18, 5 e 27% da DQO, cor, turbidez, ST, STF e STV, respectivamente. A eficiência do processo se mantém constante em concentração de ferro acima de  $0,5 \text{ gL}^{-1}$ , obtendo uma taxa de remoção de 98% da DQO, 95% da cor, 97% da turbidez, 67% dos ST, 30% dos STF e 91% dos STV, exceto para os STV que em concentração de ferro de  $0,6 \text{ gL}^{-1}$  apresentou uma taxa de 98% de remoção, conforme apresentado na Figura 4.13.

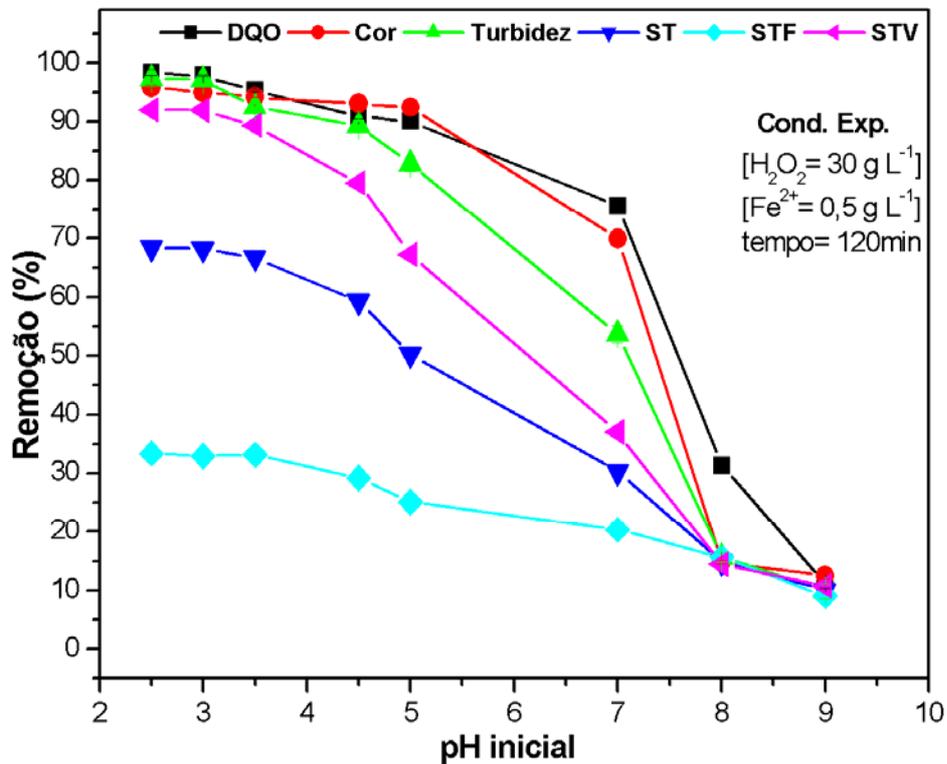


**Figura 4.13** Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, turbidez, ST, STF e STV do processo foto-Fenton com irradiação solar em função da  $[Fe^{2+}]$ , nas condições experimentais:  $[H_2O_2] = 30 \text{ g L}^{-1}$ , pH inicial de 3 e tempo de reação de 120 min.

De acordo com Sanz *et al.* (2003) um excesso de íons ferro adicionado a reação, reduz a quantidade de foto-energia que será transferida devido ao meio opaco oferecido pelas partículas do ferro.

#### 4.4.3 Efeito do pH inicial no processo FFs

O pH do meio reacional é uma das variáveis mais importante do processo foto-Fenton, neste trabalho foi avaliado o efeito do pH inicial na faixa de 2,5 à 9. Os melhores resultados na remoção dos  $P_{FQ}$  foram a pH ácido na faixa de 2,5 à 3,5, obtendo eficiência de 98% da DQO, 95% da cor, 97% da turbidez, 68% dos ST, 33% dos STF e 92% dos STV. Verifica-se que em pH inicial entre 5 à 7, o processo ainda apresenta resultados significantes, no entanto, em pH acima de 7, o processo apresenta baixa eficiência na remoção dos  $P_{FQ}$  avaliados, conforme apresentado na Figura 4.14.



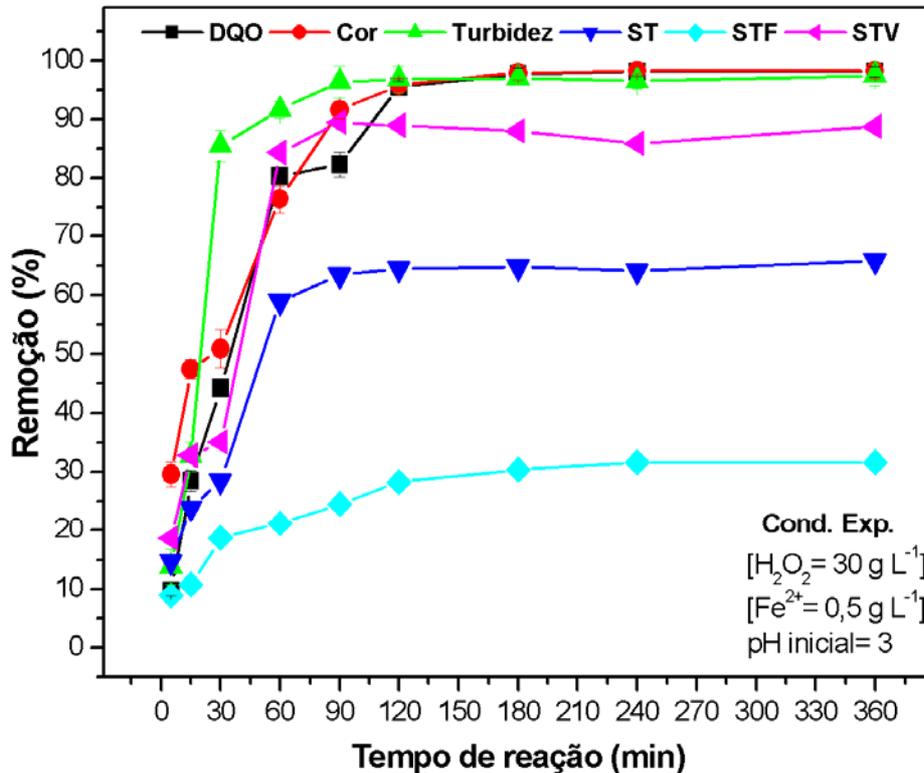
**Figura 4.14** Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, turbidez, ST, STF e STV do processo foto-Fenton com irradiação solar em função do pH inicial da solução, nas condições experimentais:  $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 30 \text{ g L}^{-1}$  e tempo de reação de 120 min.

A melhor eficiência do processo ocorre em pH inicial em meio ácido, isto se deve ao fato de que a espécie de  $Fe^{3+}$  que predomina na solução aquosa é o  $FeOH^{2+}$ . Em  $pH > 7$  os íons de ferro começam a precipitar na forma de hidróxidos, diminuindo com isso a eficiência do processo em relação a remoção dos poluentes (KURT *et al.*, 2007; MARTYANOV *et al.*, 1997; PÉREZ *et al.*, 2002).

#### 4.4.4 Efeito do tempo de reação no processo FFs

Fixadas as condições experimentais do processo foto-Fenton com irradiação solar em  $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 30 \text{ g L}^{-1}$  e pH inicial no valor de 3, avaliou-se o tempo de reação na faixa de 5 à 360 min. Verifica-se que em tempo de reação acima de 120 min, a eficiência do processo se manteve praticamente constante, obtendo uma taxa de remoção de 95,6% da DQO, 95,9% da cor, 96,8% da turbidez,

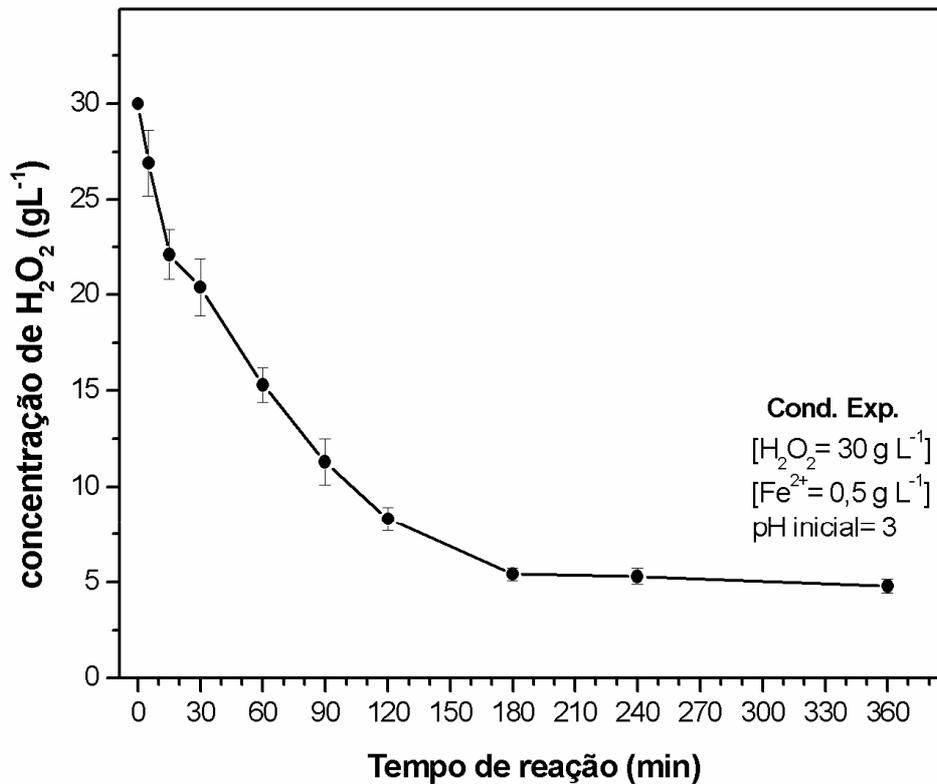
64,5% dos ST, 28,3% dos STF e 88,9% dos STV, conforme apresentado na Figura 4.15.



**Figura 4.15** Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, turbidez, ST, STF e STV do processo foto-Fenton com irradiação solar em função do tempo de reação, nas condições experimentais:  $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 30 \text{ g L}^{-1}$  e pH inicial de 3.

O oxidante peróxido de hidrogênio é um dos principais responsáveis pela degradação dos poluentes, visto que, durante o tempo de reação o  $H_2O_2$  vai sendo consumido, e o processo foto-Fenton vai perdendo sua eficiência.

A Figura 4.16 apresenta a consumo do peróxido de hidrogênio em função do tempo de reação, nas condições experimentais de concentração inicial de peróxido de  $30 \text{ g L}^{-1}$ , concentração de ferro de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  e pH inicial de 3.



**Figura 4.16** Monitoramento do  $H_2O_2$  em função do tempo de reação, para o processo foto-Fenton com irradiação solar nas condições experimentais:  $[H_2O_2] = 30 \text{ g L}^{-1}$ ;  $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$  e pH inicial de 3.

Verifica-se que em tempo de reação de 120 min a  $[H_2O_2]$  é de aproximadamente  $7 \text{ g L}^{-1}$ , ocorrendo com isso a degradação da matéria orgânica contida no efluente. No entanto, a partir de 120 min o processo não apresenta remoção significativa dos  $P_{FQ}$  avaliados (ver Figura 4.15). Em tempo de reação de 180 min à 360 min, a concentração de peróxido de hidrogênio se manteve constante, não ocorrendo neste intervalo de tempo uma remoção dos  $P_{FQ}$  avaliados.

#### 4.5 Avaliação do processo foto-Fenton com irradiação artificial (FFa)

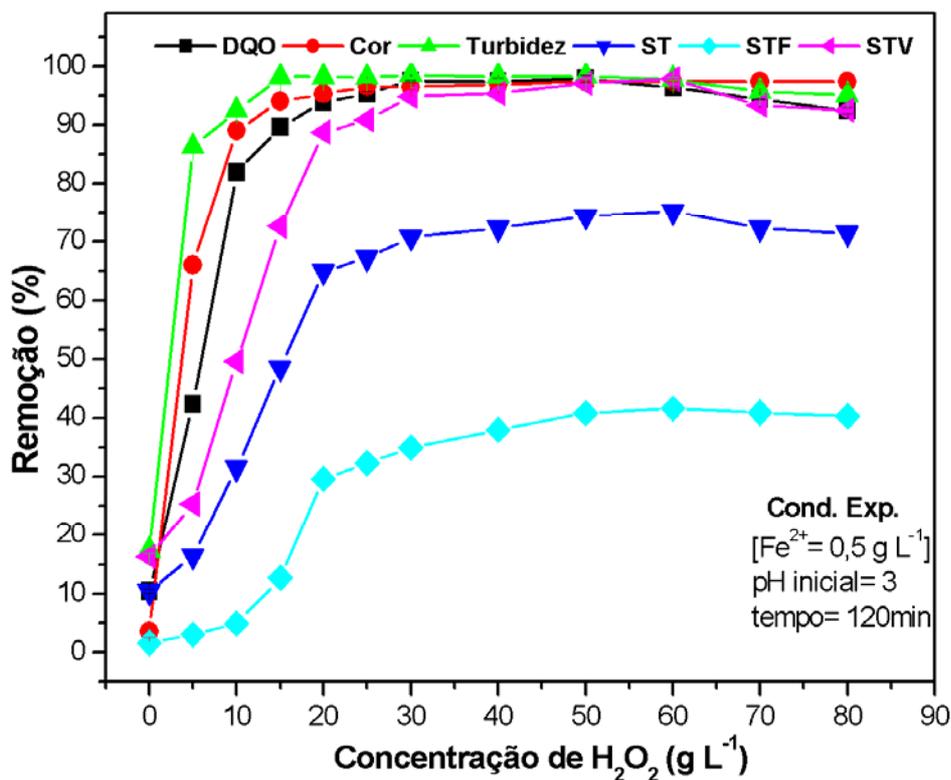
Neste tópico, serão apresentados os resultados obtidos no processo foto-Fenton com irradiação artificial, onde foram avaliados as principais variáveis de processo, sendo estas: concentração de peróxido de hidrogênio  $[H_2O_2]$ , concentração de ferro  $[Fe^{2+}]$ , pH inicial do efluente e tempo de reação. Os parâmetros físico-químicos ( $P_{FQ}$ ) utilizados para avaliar a eficiência do processo FFa

foram: DQO, cor, turbidez, ST, STF e STV. A incidência de irradiação das lâmpadas utilizadas no processo foto-Fenton com irradiação artificial é de  $585,2 \text{ W.m}^{-2}$ .

#### 4.5.1 Efeito da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ no processo FFa

Através de testes experimentais pode-se avaliar a influência da  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  na eficiência de remoção dos poluentes por processo foto-Fenton com irradiação artificial, variando a  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  de 0 à  $80 \text{ g.L}^{-1}$ , mantendo-se constante a  $[\text{Fe}^{2+}]$  no valor de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ , pH inicial de 3 e tempo de reação de 120 min.

Os melhores resultados foram verificados em  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ g.L}^{-1}$ , obtendo uma taxa de remoção de 98% da DQO e da turbidez, 96% da cor e dos STV, 70% dos ST e 35% dos STF, conforme apresentado na Figura 4.17.



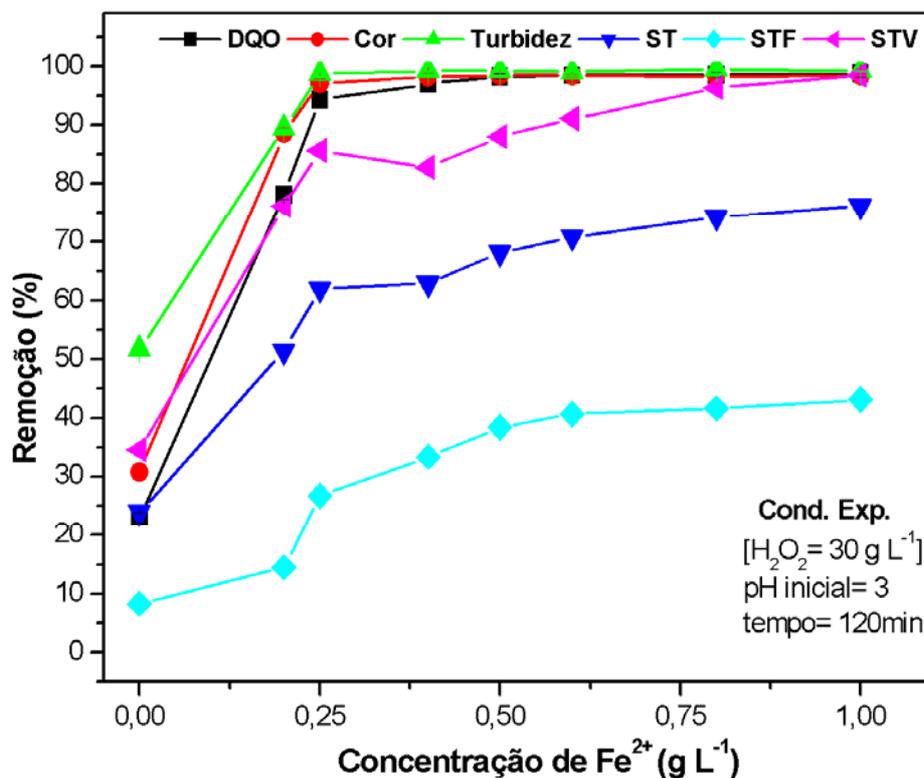
**Figura 4.17** Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, turbidez, ST, STF e STV do processo foto-Fenton com irradiação artificial em função da  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , nas condições experimentais:  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$ , pH inicial de 3 e tempo de reação de 120 min.

Verifica-se que para  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  acima de  $30 \text{ g.L}^{-1}$  a eficiência do processo se mantém praticamente constante, observa-se que em concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  acima de  $60 \text{ g.L}^{-1}$  ocorre uma pequena perda na eficiência de remoção dos parâmetros

DQO, turbidez, ST e STV (ver Figura 4.17), isso se deve ao excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionado no tratamento do efluente. Com o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pode ocorrer à formação do radical hidroperoxila ( $\cdot\text{O}_2\text{H}$ ), este radical não contribui para a degradação dos compostos orgânicos, além disto, podem ocorrer reações em série de consumo interfere na eficiência do processo, pois radicais hidroxilas reagem entre si, e deixam de degradar os poluentes (PARK *et al.*, 2006).

#### 4.5.2 Efeito da $[\text{Fe}^{2+}]$ no processo FFa

O efeito da concentração do ferro foi avaliada na faixa de 0 à  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ , mantendo-se constante a  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ g L}^{-1}$ , pH inicial de 3 e tempo de reação de 120 min, conforme apresentado na Figura 4.18.



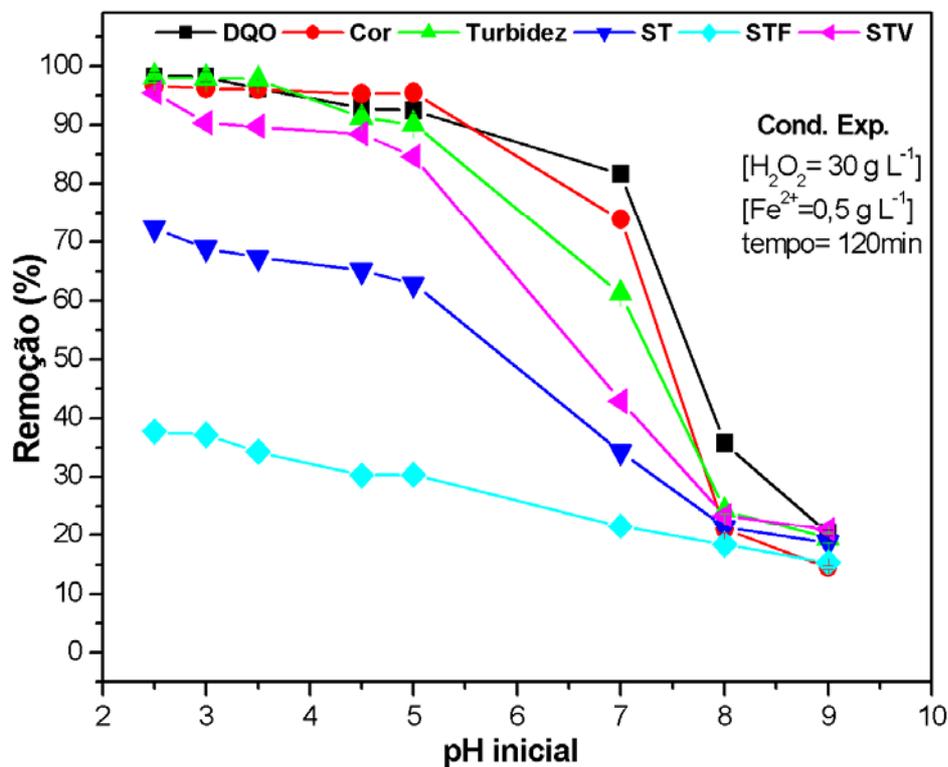
**Figura 4.18** Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, turbidez, ST, STF e STV do processo foto-Fenton com irradiação artificial em função da  $[\text{Fe}^{2+}]$ , nas condições experimentais:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ g L}^{-1}$ , pH inicial de 3 e tempo de reação de 120 min.

Na Figura 4.18, verifica-se que para a concentração de ferro de  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  apresentando as melhores taxas de remoção dos  $\text{P}_{\text{FQ}}$  analisados, obtendo cerca de

98,4% de remoção da DQO e da cor, 99% da turbidez, 68% dos ST, 38% dos STF e 88% dos STV. Em  $[\text{Fe}^{2+}]$  acima de  $0,6 \text{ gL}^{-1}$  os parâmetros da DQO, cor e turbidez permanece constante em relação à taxa de remoção, já para os parâmetros ST, STF e STV ocorre um pequeno aumento na taxa de remoção (ver Figura 4.18).

#### 4.5.3 Efeito do pH inicial no processo FFA

A Figura 4.19 apresenta os resultados obtidos para os testes realizados variando o pH inicial do efluente com valores entre 2,5 à 9, mantendo-se constante a  $[\text{H}_2\text{O}_2]= 30 \text{ gL}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]= 0,5 \text{ gL}^{-1}$  e tempo de 120 min.



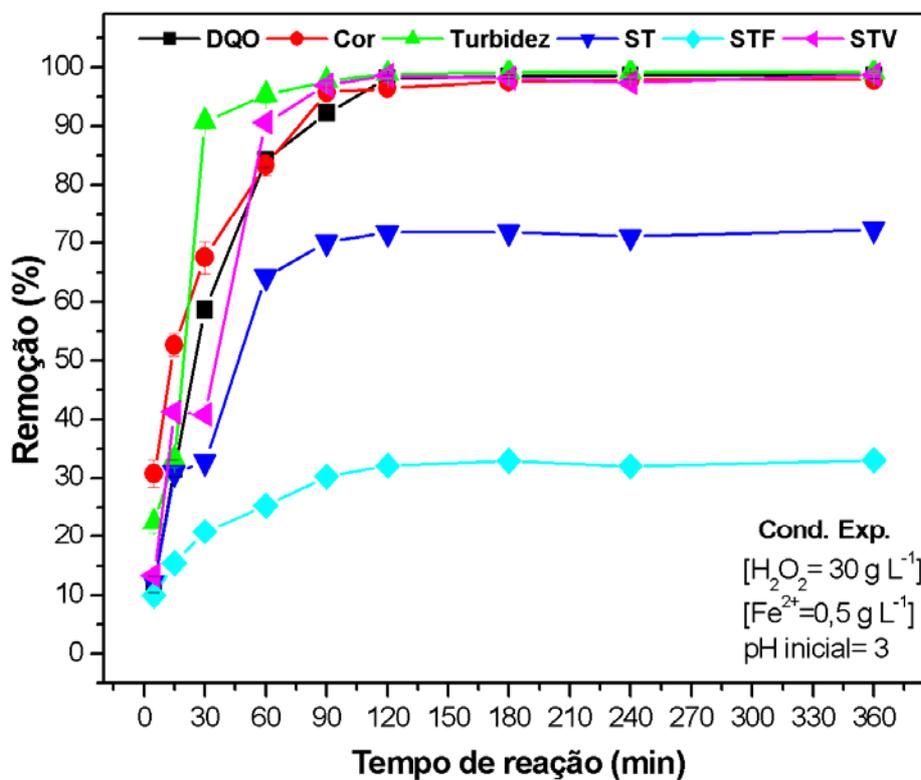
**Figura 4.19** Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, turbidez, ST, STF e STV do processo foto-Fenton com irradiação artificial em função do pH inicial da solução, nas condições experimentais:  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$  e tempo de reação de 120 min.

Baseado na remoção dos  $\text{P}_{\text{FQ}}$  analisados, pode-se notar que os melhores resultados foram em pH inicial no valor de 2,5 à 3,5, obtendo remoção da DQO, cor, turbidez, ST, STF e STV de 98,2%, 96,2%, 98%, 72%, 38% e 93%, respectivamente.

Verifica-se que em pH inicial no valor de 5 o processo ainda mantém boa eficiência na remoção dos  $P_{FQ}$  analisados (ver Figura 4.19).

#### 4.5.3 Efeito do tempo de reação no processo FFa

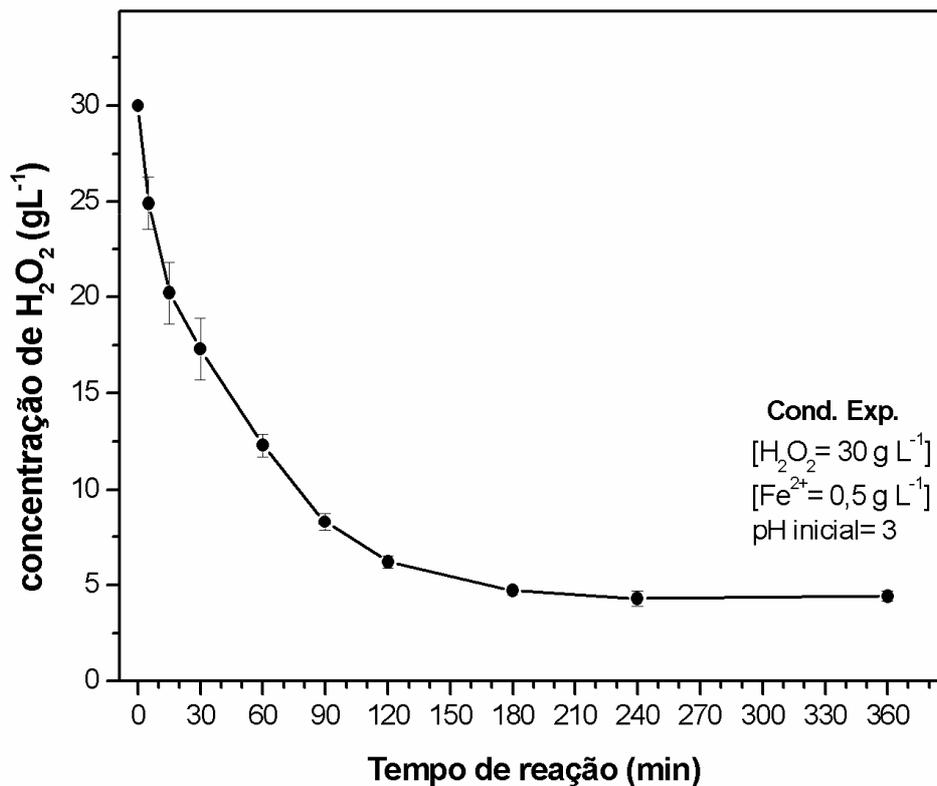
Para avaliar o melhor tempo de reação do processo foto-Fenton com irradiação artificial, foram realizados testes experimentais variando o tempo de reação de 5 à 360 min, mantendo-se constante a  $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$  e pH inicial 3, conforme apresentado na Figura 4.20.



**Figura 4.20** Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, Turbidez, ST, STF e STV do processo foto-Fenton com irradiação artificial em função do tempo de reação, nas condições experimentais:  $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$  e pH inicial de 3.

Verificou-se que em tempo de reação a partir de 120 min, a eficiência do processo se manteve praticamente constante, obtendo em 120 min uma taxa de remoção de 98% da DQO, 96% da cor, 99% da turbidez, 72% dos ST, 32% dos STF e 98,5% dos STV (ver Figura 4.20).

A Figura 4.21 apresenta o monitoramento do peróxido de hidrogênio em função do tempo de reação, as condições experimentais foram concentração de ferro de  $0,5 \text{ gL}^{-1}$ , concentração de peróxido de hidrogênio de  $30 \text{ gL}^{-1}$  e pH inicial 3. Observa-se que em tempo de reação de 120 min, a concentração de peróxido de hidrogênio é de  $6 \text{ gL}^{-1}$ . Verifica-se que em tempo de 180 min à 360 min, a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  permanece constante em aproximadamente  $4,5 \text{ gL}^{-1}$ , conforme apresentado na Figura 4.21.



**Figura 4.21** Monitoramento da [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] em função do tempo de reação, para o processo foto-Fenton com irradiação artificial, nas condições experimentais: [ $\text{H}_2\text{O}_2$ ] =  $30 \text{ gL}^{-1}$  [ $\text{Fe}^{2+}$ ] =  $0,5 \text{ gL}^{-1}$ , e pH inicial de 3.

Para ambos os processos foto-Fenton o comportamento da concentração de peróxido de hidrogênio em função do tempo de reação foram semelhantes, verificando com isso que o melhor tempo de reação é de 120 min, pois a partir deste tempo não há mais degradação da matéria orgânica. Sugere-se que este fato ocorra devido a baixa concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na reação, após o tempo de 120 min.

#### 4.6 Comparação dos processos FFs e FFa em função do tempo de reação

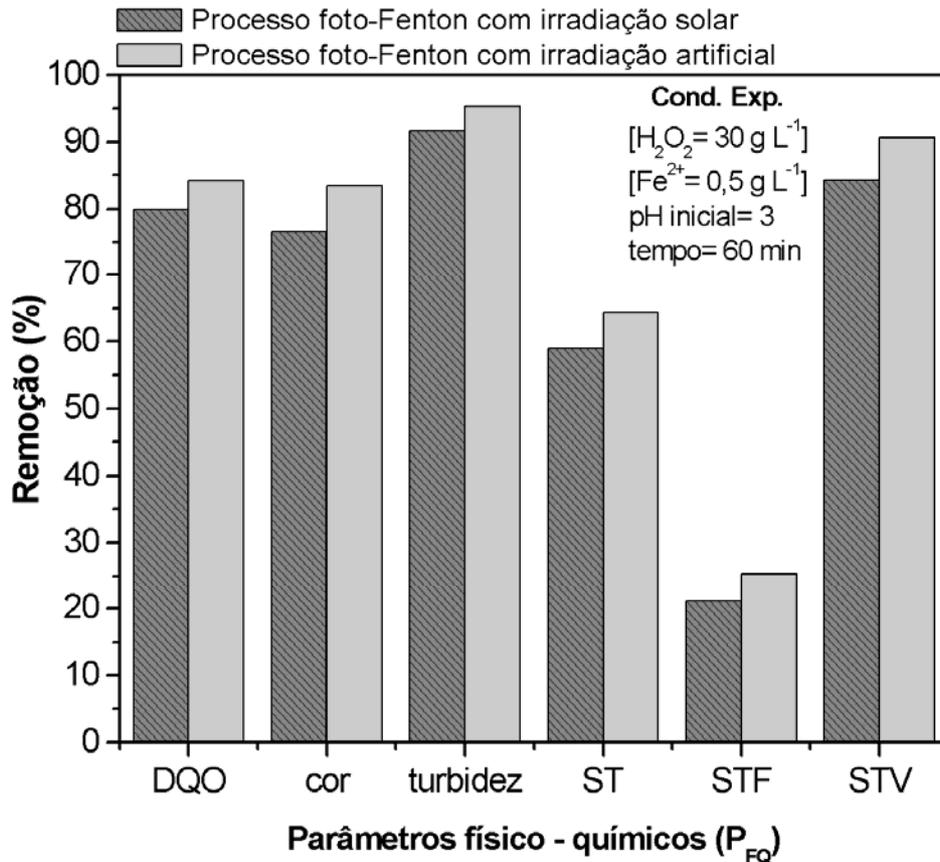
Neste item será comparada a eficiência de remoção dos poluentes pelos processos foto-Fenton com irradiação solar e artificial em relação à remoção dos  $P_{FQ}$ : DQO, cor, turbidez, ST, STF e STV, foram adotados para ambos os processos as seguintes condições experimentais:  $[H_2O_2]= 30 \text{ gL}^{-1}$ ,  $[Fe^{2+}]= 0,5 \text{ gL}^{-1}$  e pH inicial de 3, em tempos de reação de 60, 120 e 180 min. A taxa de remoção dos  $P_{FQ}$  está apresentada na Tabela 4.20.

**Tabela 4.20** Comparação dos processos foto-Fenton com irradiação solar e artificial na remoção dos parâmetros: DQO, cor, turbidez, ST, STF e STV, em tempo de reação de 60, 120 e 180 minutos.

Parâmetros	(%) de remoção dos parâmetros físico-químicos					
	Processo foto-Fenton com irradiação Tempo de 60 min		Processo foto-Fenton com irradiação Tempo de 120 min.		Processo foto-Fenton com irradiação Tempo de 180 min.	
	Solar	Artificial	Solar	Artificial	Solar	Artificial
DQO	80	84,2	95,6	98,1	97,7	98,4
Cor	76,5	83,4	95,9	96,4	97,9	97,6
Turbidez	91,6	95,3	96,8	98,8	97	99,1
ST	58,9	64,3	64,5	71,8	64,8	71,9
STF	21,2	25,3	28,3	32,1	30,4	33
STV	84,3	90,6	88,9	98,5	88	98,1

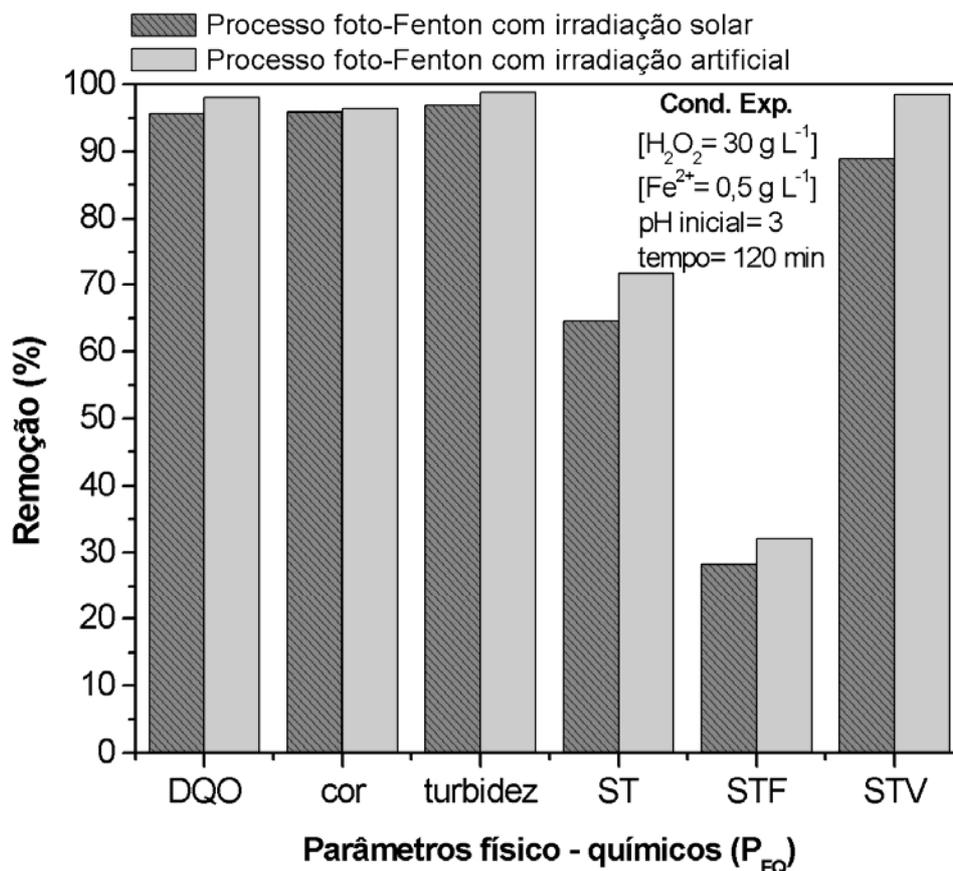
Observa-se que houve uma pequena variação na remoção dos  $P_{FQ}$  nos tempos de 120 a 180 min. Entretanto em termos de aplicação industrial o tempo de 120 min seria a melhor escolha, e o fato econômico deve ser considerado na escolha do processo de tratamento. Verifica-se também que os valores obtidos (%) para ambos os tempos (120 e 180 min) e ambos os processos (solar e artificial) estão dentro do erro experimental de aproximadamente 5%.

A Figura 4.22 apresenta a comparação dos processos FFs e FFa em tempo de reação de 60 min, a da taxa de remoção dos  $P_{FQ}$  em ambos os processos são semelhantes, dentro de um erro experimental de 5%, conforme apresentado na Figura 4.22.



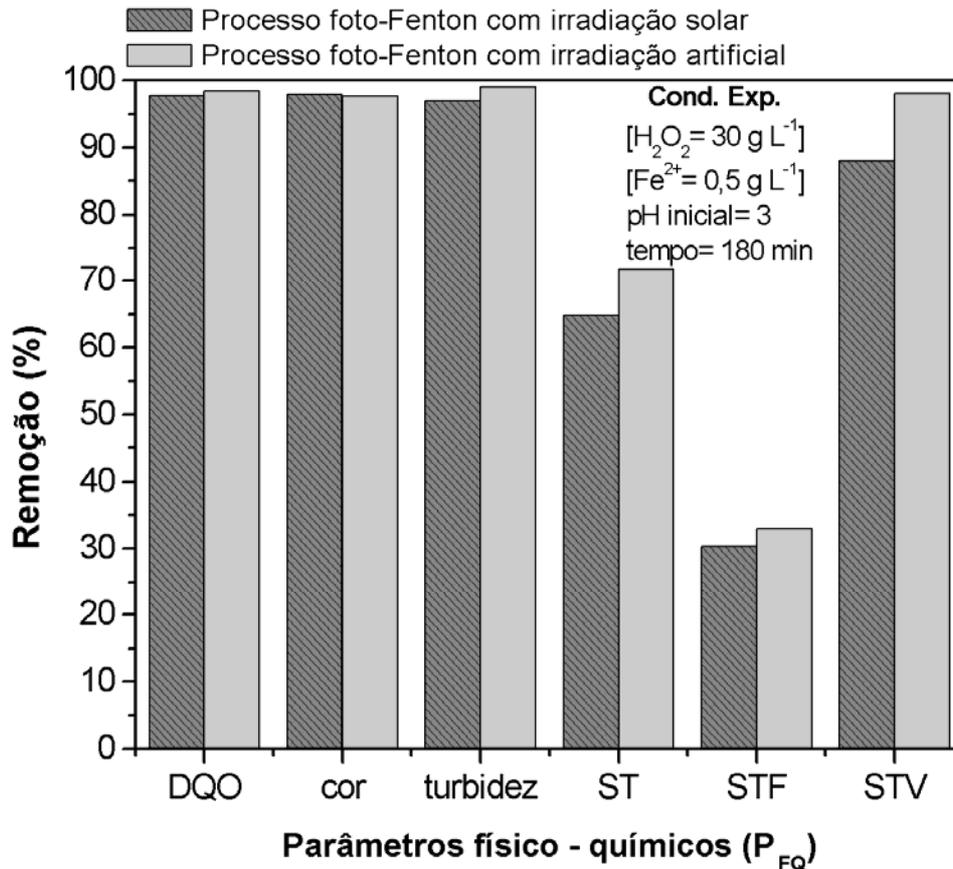
**Figura 4.22** Comparação dos processos foto-Fenton com irradiação solar e foto-Fenton com irradiação artificial em função da remoção dos parâmetros da DQO, Cor, Turbidez, ST, STF e STV, nas condições experimentais de:  $[H_2O_2] = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ , pH inicial de 3 e em tempo de reação de 60 min.

Para um tempo de reação de 120 min, os processos foto-Fenton obtiveram uma ótima eficiência na remoção dos  $P_{FQ}$ . O processo foto-Fenton com irradiação artificial teve uma eficiência um pouco melhor do que com o processo foto-Fenton com irradiação solar, no entanto, para os parâmetros da DQO, cor, turbidez e STF a diferença da taxa de remoção foi pouco significativa entre ambos os processos, estando dentro do erro experimental de aproximadamente 5%, conforme apresentado na Figura 4.23



**Figura 4.23** Comparação dos processos foto-Fenton com irradiação solar e foto-Fenton com irradiação artificial em função da remoção dos parâmetros da DQO, Cor, Turbidez, ST, STF e STV, nas condições experimentais de:  $[H_2O_2] = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ , pH inicial de 3 e em tempo de reação de 120 min.

Em tempo de reação de 180 min a remoção dos  $P_{FQ}$  não apresentou valores significativos, quando comparado com o tempo de 120 min. A taxa de remoção da DQO, cor e turbidez, foi de aproximadamente 98% para os processos foto-Fenton, conforme apresentado na Tabela 4.20 e na Figura 4.24.



**Figura 4.24** Comparação dos processos foto-Fenton com irradiação solar e foto-Fenton com irradiação artificial em função da remoção dos parâmetros da DQO, Cor, Turbidez, ST, STF e STV, nas condições experimentais de:  $[H_2O_2] = 30 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ , pH inicial de 3 e em tempo de reação de 180 min.

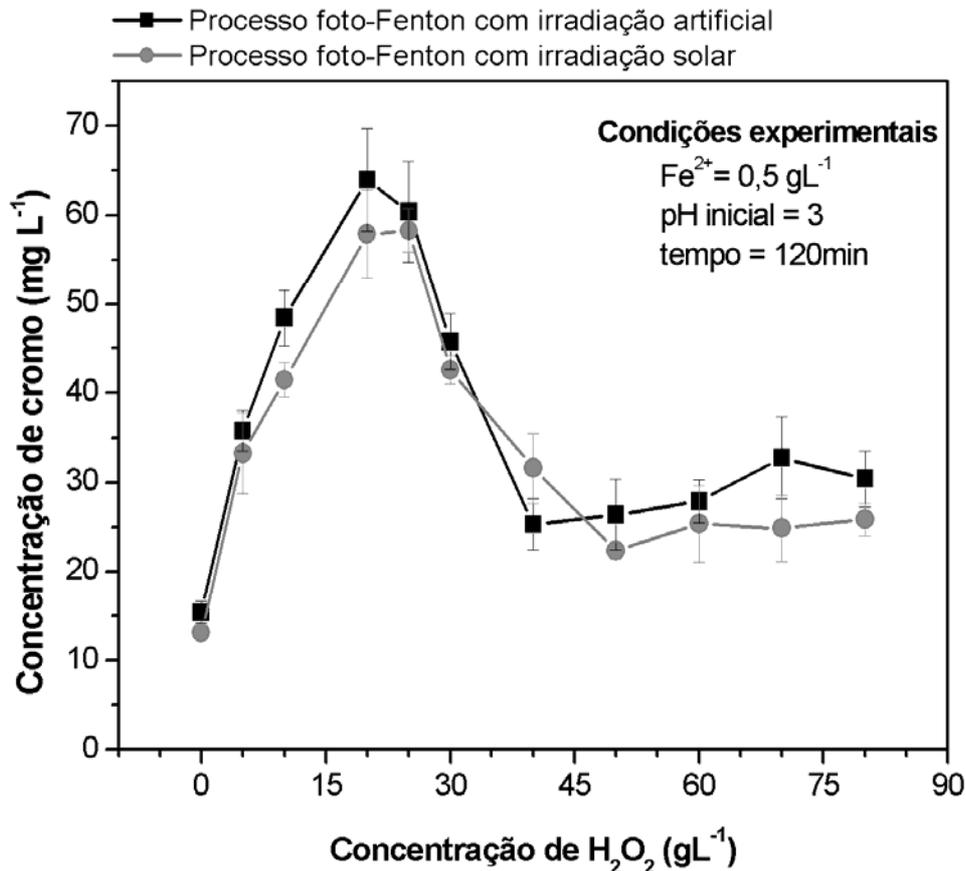
Comparando os processos foto-Fenton em função dos tempos de reação de 60, 120 e 180 min, verifica-se que o melhor tempo de reação é de 120 min, pois em tempos de reação acima deste, a taxa de remoção dos parâmetros físico-químicos (DQO, cor, turbidez, ST, STF e STV) se mantém praticamente constante. Ambos os processos foto-Fenton apresentam ótima eficiência de remoção dos  $P_{FQ}$ . A grande vantagem do processo foto-Fenton com irradiação solar, é que este não necessita de fonte de irradiação artificial para realizar o tratamento do efluente, diminuindo assim o custo final do processo.

#### 4.6.1 Concentração do cromo em função da $[H_2O_2]$

Após determinados nas etapas do planejamento experimental completo  $3^3$  e nos testes experimentais as melhores condições dos processos foto-Fenton com irradiação artificial e solar, em relação à taxa de remoção dos parâmetros da DQO,

cor, turbidez, ST, STF e STV, foi verificado a concentração do cromo contida no efluente.

As condições experimentais foram:  $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e tempo de reação de 120 min, variando a  $[H_2O_2]$  de 0 à  $80 \text{ gL}^{-1}$ , conforme apresentado na Figura 4.25.



**Figura 4.25** Concentração do cromo em função da  $[H_2O_2]$ , nos processos foto-Fenton com irradiação artificial e solar, nas condições experimentais:  $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e tempo de reação de 120 min.

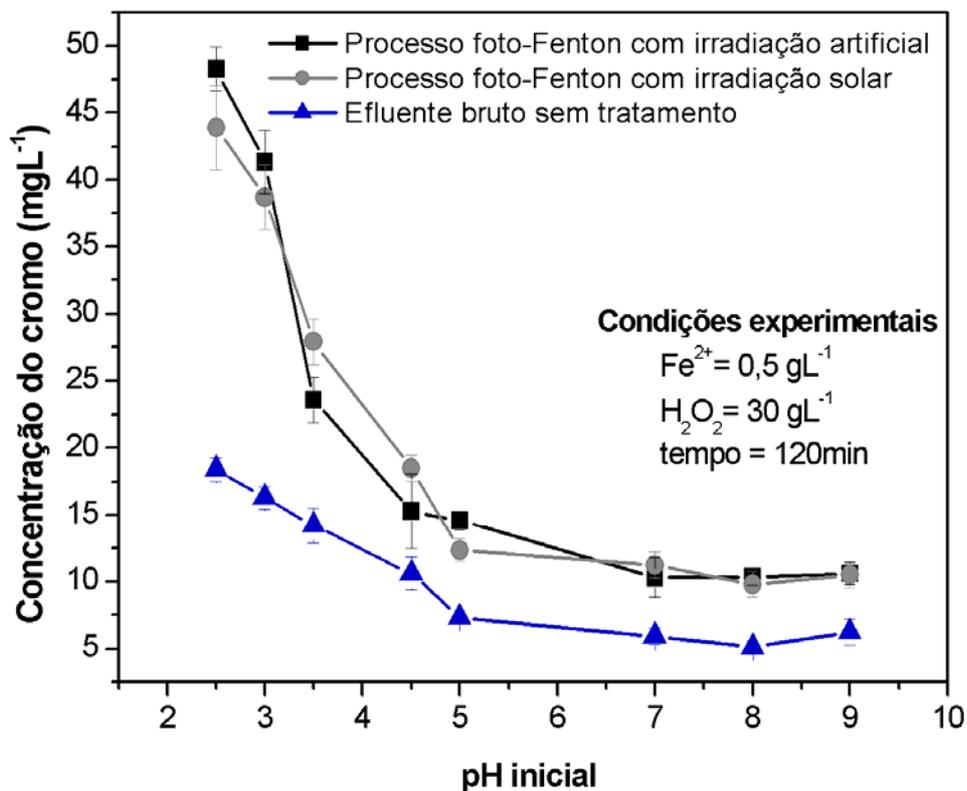
A concentração inicial do cromo no efluente sem tratamento é de  $5,13 \text{ mgL}^{-1}$  (pH do efluente bruto 8,3). Com a aplicação dos processos foto-Fenton verifica-se uma variação na concentração do cromo em função da concentração de peróxido de hidrogênio.

Uma hipótese para o aumento da concentração do cromo na solução, é o desprendimento do metal das partículas sólidas contidas no efluente (pedaços de couro e lodo). Pois o oxidante ( $H_2O_2$ ) degrada a matéria orgânica, como conseqüência disto, todo o cromo vai para a solução, aumentando com isso a concentração final do cromo. Nota-se que em concentração de peróxido de

hidrogênio acima de  $50 \text{ gL}^{-1}$  a concentração do Cr permanece praticamente constante. Verifica-se que o processo foto-Fenton com irradiação artificial e solar não removeu a concentração de cromo, contido em efluente de curtume.

#### 4.6.2 Concentração do cromo em função do pH inicial

Para avaliar o efeito do pH inicial em função da concentração do cromo, foram realizados experimentos com as condições experimentais:  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$  e tempo de reação de 120 min, variando o pH inicial de 2,5 à 9, conforme apresentado na Figura 4.26.



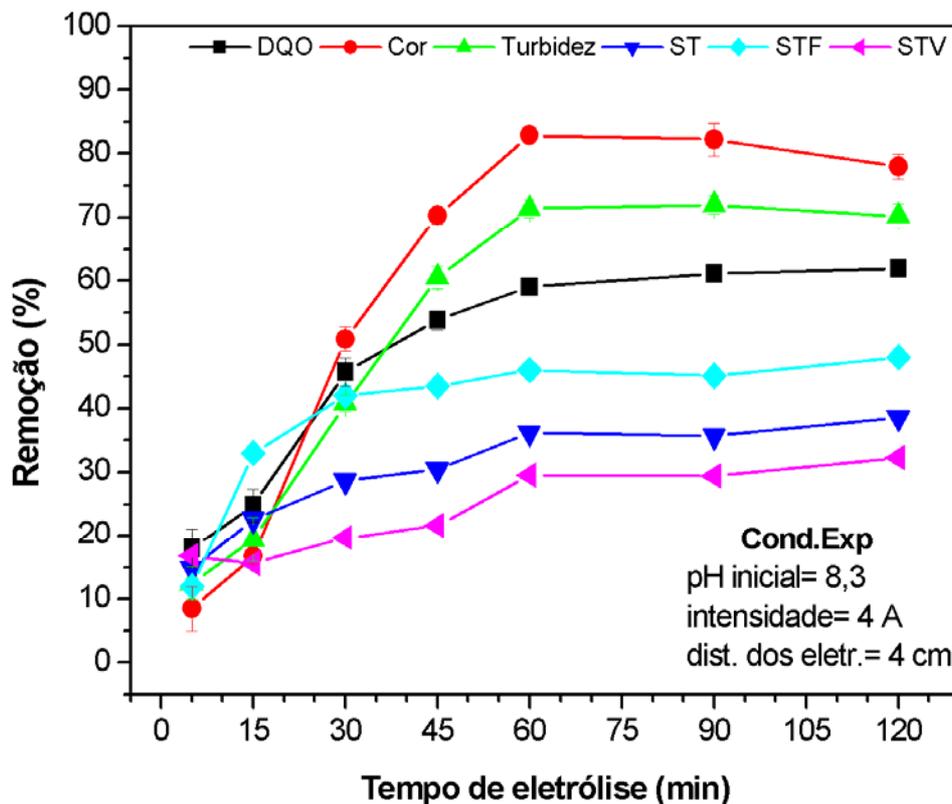
**Figura 4.26** Concentração do cromo em função do pH inicial, nos processos foto-Fenton com irradiação artificial e solar, nas condições experimentais:  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$  e tempo de reação de 120 min.

Verifica-se que o efluente bruto (sem tratamento) variou a concentração do cromo de  $18$  a  $6 \text{ mgL}^{-1}$  (ver Figura 4.26). O cromo é liberado das partículas em meio ácido, e vai para a solução (efluente). A aplicação dos processos oxidativos (foto-Fenton) ajuda a desprender os íons de cromo dos sólidos, aumentando com isso a

concentração do Cr na solução. Nota-se que os processos foto-Fenton com irradiação artificial e solar apresentam resultados semelhantes, em relação à concentração do cromo.

#### 4.7 Tratamento do efluente utilizando o processo da eletrofloculação

No tratamento do efluente utilizando o processo da eletrofloculação com eletrodos de alumínio, foram realizados testes experimentais, mantendo-se constante a intensidade de corrente no valor de 4,0 A, distância entre os eletrodos de 4 cm e pH inicial no valor de 8,3 (efluente bruto), o tempo de eletrólise variou de 5 a 120 min. Os  $P_{FQ}$  utilizados para avaliar a eficiência do processo da EF foram a DQO, cor, turbidez, ST, STF e STV, conforme apresentado na Figura 4.27.



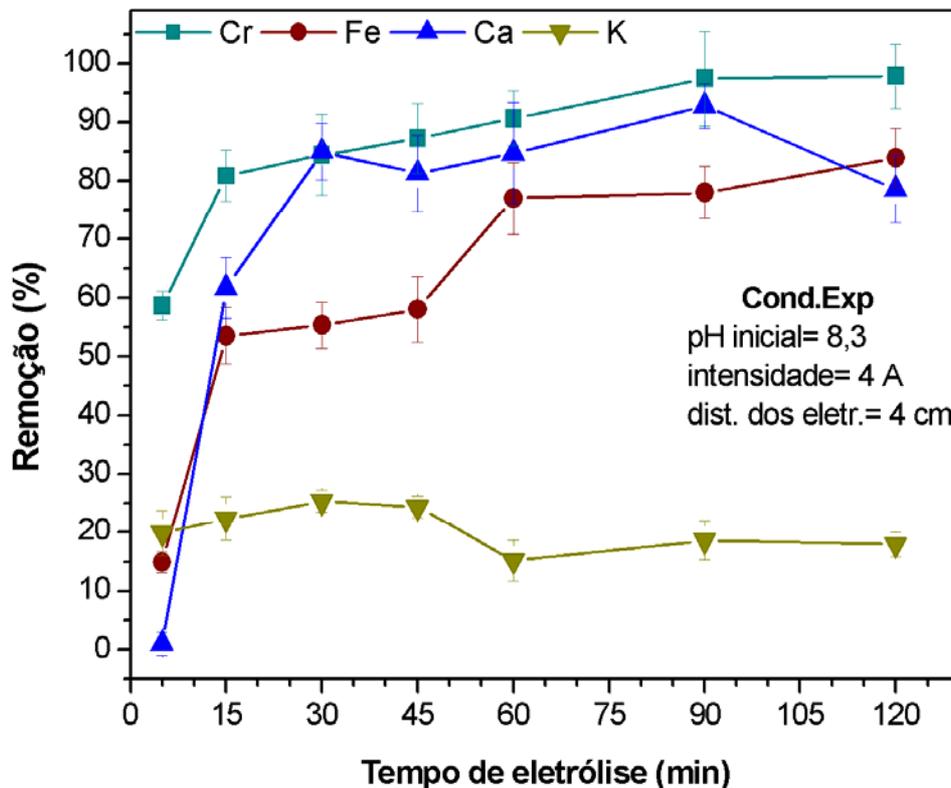
**Figura 4.27** Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, Turbidez, ST, STF e STV do processo da eletrofloculação em função do tempo de eletrólise, nas condições experimentais: pH inicial de 8,3, intensidade de 4A e distância dos eletrodos de 4 cm.

Verifica-se que em tempo de eletrólise acima de 60 min a eficiência do processo em relação à taxa de remoção dos parâmetros físico-químicos se mantém

praticamente constante, apresentando uma remoção da DQO, cor, turbidez, ST, STF e STV de 61, 82, 71, 36, 46 e 30%, respectivamente (ver Figura 4.27).

Nas mesmas condições experimentais de processo, foi avaliada a taxa de remoção do cromo (Cr), ferro (Fe), cálcio (Ca) e potássio (K).

Observa-se que na medida em que se aumenta o tempo de eletrólise, ocorre um aumento na taxa de remoção do cromo e do ferro, alcançando em 120 min, uma remoção de 97,8 e 84%, respectivamente. A melhor taxa de remoção do cálcio foi em tempo de 90 min, obtendo uma remoção de 92% e para o potássio foi em tempo de 30 min, obtendo uma remoção 25%, conforme apresentado na Figura 4.28.



**Figura 4.28** Remoção dos elementos cromo (Cr), ferro (Fe), cálcio (Ca), potássio (K) em função do tempo de eletrólise para o processo de eletrofloculação, nas condições experimentais: pH inicial de 8,3, intensidade de 4 A e distância dos eletrodos de 4 cm.

Na Tabela 4.21 estão apresentados os valores dos parâmetros físico-químicos da DQO, cor, turbidez, ST, STF, STV e das concentrações dos metais cromo ferro, cálcio e potássio.

**Tabela 4.21** Valores dos parâmetros físico-químicos e das concentrações dos metais em função do tempo de eletrólise do processo da eletrofloculação nas condições experimentais: pH inicial de 8,3, intensidade de 4A e distância dos eletrodos de 4 cm.

Parâmetros	Tempo de eletrólise (min)							Efluente Bruto
	5	15	30	45	60	90	120	
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	9740	8932	6450	5476	4858	4621	4526	11878
Cor (PtCO)	15409	14028	8268	5001	2880	2998	3705	16840
Turbidez (NTU)	2104	1938	1424	950	688	673	717	2405
ST (mg L <sup>-1</sup> )	20794	18890	17401	16987	15571	15693	14985	24406
STF (mg L <sup>-1</sup> )	8643	6581	5697	5549	5304	5392	5107	9822
STV (mg L <sup>-1</sup> )	12151	12311	11713	11436	10269	10298	9875	14587
Cromo (mg L <sup>-1</sup> )	2,12	0,98	0,81	0,65	0,48	0,13	0,11	5,13
Fe (mg L <sup>-1</sup> )	1,43	0,78	0,75	0,84	0,38	0,37	0,26	1,68
Ca (mg L <sup>-1</sup> )	3,7	1,43	0,56	0,7	0,57	0,27	0,8	3,74
K (mg L <sup>-1</sup> )	3,22	3,12	3,01	3,04	3,41	3,27	3,3	4,02

De acordo com as Legislações Ambientais que estabelecem as condições e padrões de lançamentos de efluentes, todos os parâmetros analisados no tratamento do efluente pelo processo da eletrofloculação estão fora dos limites estabelecidos, exceto a concentração do cromo, que em 60 min de tratamento obteve concentração do cromo de 0,48 mgL<sup>-1</sup>, no qual o limite estabelecido pela CONAMA 357/05, CONSEMA 186/06-RS e SSMA 01/89 – RS, é de 0,5 mgL<sup>-1</sup>. A concentração de ferro obtida na caracterização inicial do efluente bruto está em conformidade com as Legislações vigentes.

#### 4.8 Tratamento do efluente pelos processos integrados

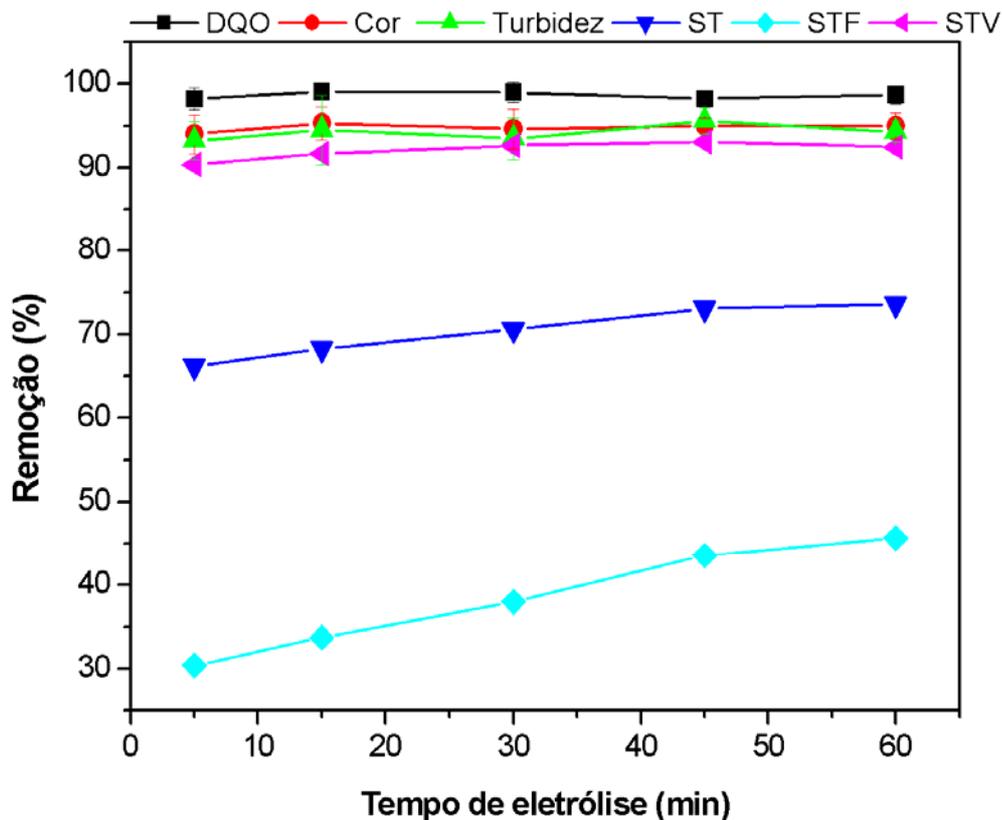
Para todos os experimentos dos processos integrados as condições experimentais do processo foto-Fenton com irradiação solar e artificial foram fixadas em [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 30 gL<sup>-1</sup>, [Fe<sup>2+</sup>]= 0,5 gL<sup>-1</sup>, pH inicial de 3 e tempo de reação de 120 min, estas condições foram adotadas devido a ótima eficiência que os processos obtiveram na remoção dos P<sub>FQ</sub>. Nos experimentos realizados com o processo da eletrofloculação manteve-se constante a intensidade de corrente no valor de 4 A, distância dos eletrodos de 4 cm e pH inicial no valor de 8,3.

Em todos os processos integrados foram avaliados a taxa de remoção dos parâmetros físico-químicos da DQO, cor, turbidez, ST, STF e STV e das concentrações dos metais: Cr, Fe, Ca e K.

#### 4.8.1 Integração dos Processos FFs e EF

Nesta seção estão apresentados os resultados do processo integrado foto-Fenton com irradiação solar (pré-tratamento) e eletrofloculação (pós-tratamento) em tempo de eletrólise de 5, 15, 30, 45 e 60 min.

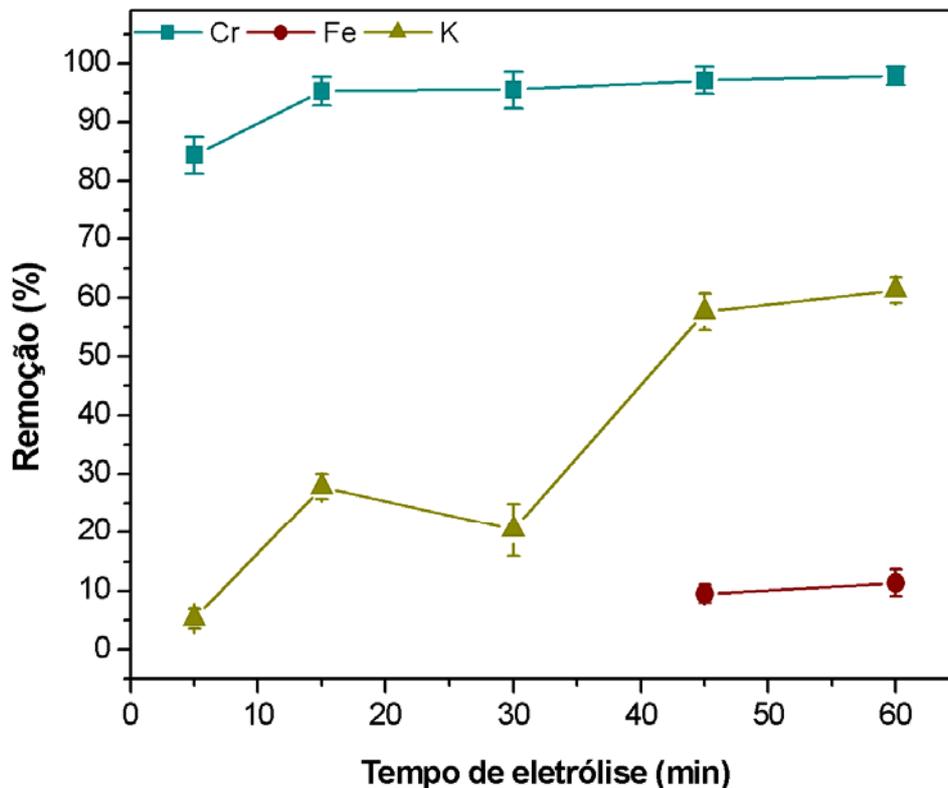
Verifica-se que em tempo de eletrólise de 5 min, a taxa de remoção dos parâmetros da DQO, cor, turbidez e STV se mantêm praticamente constante, obtendo uma remoção de 98, 94, 93 e 90%, respectivamente. Para os ST e os STF ótimos resultados foram alcançados, obtendo uma taxa de remoção de 73 e 43%, respectivamente, conforme apresentado na Figura 4.29.



**Figura 4.29** Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, Turbidez, ST, STF e STV em função do tempo de eletrólise na integração dos processos foto-Fenton com irradiação solar ( $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e  $t = 120 \text{ min}$ ) e eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) (FFs  $\rightarrow$  EF).

A Figura 4.30 apresenta a taxa de remoção do cromo, ferro e potássio na aplicação do processo integrado FFs→EF.

Em tempo de eletrólise acima de 15 min a taxa de remoção do cromo se mantém praticamente constante, obtendo uma remoção de 95,3% em relação a concentração inicial (efluente bruto). A concentração do ferro em tempo de eletrólise de 5, 15, 30 min é maior do que a concentração inicial (efluente bruto), este aumento se deve ao fato que o processo foto-Fenton utiliza o ferro como catalisador. No entanto, em tempos de eletrólise de 45 ocorre uma remoção de 10% em relação à concentração inicial (efluente bruto) do ferro, conforme apresentado na Figura 4.30.



**Figura 4.30** Remoção dos elementos cromo (Cr), ferro (Fe) e potássio (K) em função do tempo de eletrólise na integração dos processos foto-Fenton com irradiação solar ( $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e  $t = 120 \text{ min}$ ) e eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) (FFs → EF).

Verifica-se que em 15 min de processo a DQO atingiu uma concentração de  $107 \text{ mgL}^{-1}$ , o ferro de  $3,16 \text{ mgL}^{-1}$  e o cromo de  $0,24 \text{ mgL}^{-1}$  (ver Tabela 4.22). Estes parâmetros atingiram aos padrões de lançamento estabelecido pelas Legislações Ambientais (CONAMA 357/05, CONSEMA 186/06-RS e SSMA 01/89 – RS), que

estipula uma concentração máxima de despejo da DQO de  $330 \text{ mg L}^{-1}$  e do cromo de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ . A concentração de potássio em 60 min de processo foi de  $1,25 \text{ mg L}^{-1}$ , obtendo uma remoção de 61% em relação a concentração inicial do efluente bruto, conforme apresentado na Tabela 4.22.

**Tabela 4.22** Valores dos parâmetros físico-químicos e das concentrações dos metais em função do tempo de eletrólise na integração dos processos foto-Fenton com irradiação solar ( $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ g L}^{-1}$ , pH inicial de 3 e  $t = 120 \text{ min}$ ) e eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) (FFs  $\rightarrow$  EF).

Parâmetros	Efluente Bruto	(FFs)	Tempo de eletrólise (min)					Legislação Ambiental
			5	15	30	45	60	
DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )	11878	522	214	107	119	214	154	330
Cor (PtCO)	16840	690	1010	791	909	842	842	Não alterar
Turbidez (NTU)	2405	77	164	162	156	106	137	100
ST ( $\text{mg L}^{-1}$ )	24406	8664	8231	7723	7160	6549	6432	500
STF ( $\text{mg L}^{-1}$ )	9822	7042	6832	6509	6080	5540	5332	N.e
STV ( $\text{mg L}^{-1}$ )	14587	1619	1399	1214	1080	1009	1100	N.e
Cromo ( $\text{mg L}^{-1}$ )	5,13	N.d	0,8	0,24	0,23	0,15	0,11	0,5
Fe ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1,68	N.d	4,91	3,16	2,99	1,52	1,49	15
K ( $\text{mg L}^{-1}$ )	3,23	N.d	3,06	2,33	2,57	1,37	1,25	N.e

(FFs)= processo foto-Fenton com irradiação solar (pré-tratamento)

N.d= não determinado

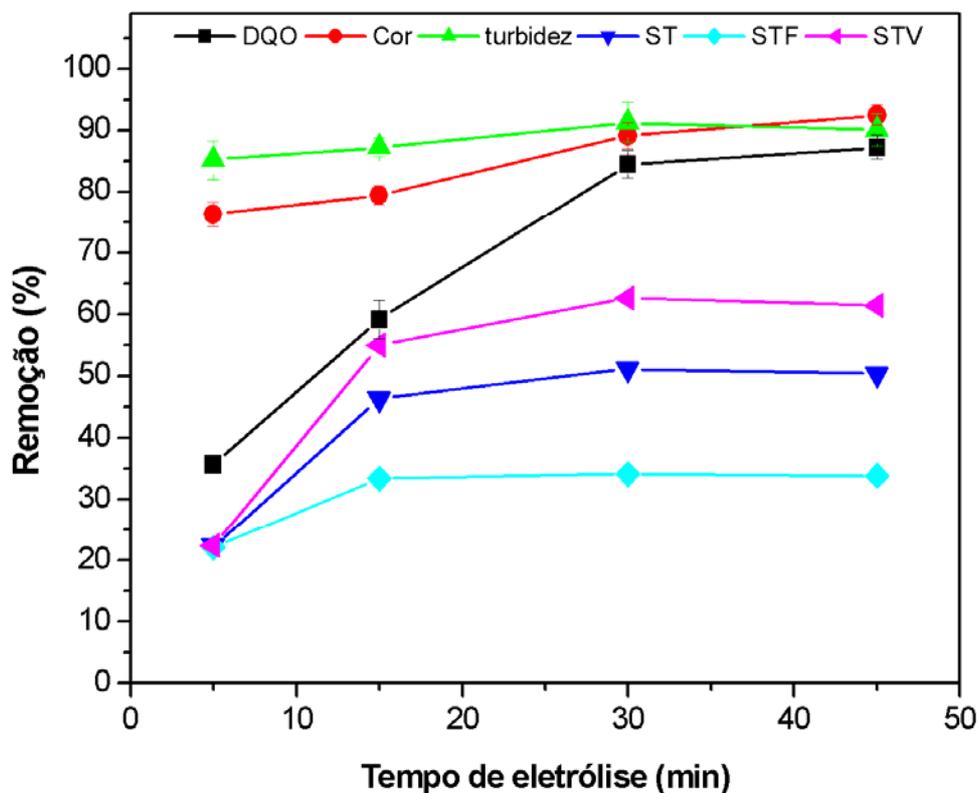
N.e= não especificado

Verifica-se que a cor e a turbidez aumentaram, em relação ao efluente tratado pelo processo foto-Fenton com irradiação solar (pré-tratamento). Com a integração dos processos FFs $\rightarrow$ EF é possível reduzir a concentração inicial da DQO, do cromo e do ferro, a fim de atender as Legislações Ambientais vigentes, justificando com isso a aplicação desta técnica no efluente de curtume. Outro fator que corrobora para a aplicação deste, é que o processo foto-Fenton com irradiação solar não utiliza energia elétrica no tratamento do efluente, diminuindo com isso, o custo final do processo integrado.

#### 4.8.2. Integração dos processos da EF e FFs

Nesta seção estão apresentados os resultados do processo integrado da eletrofloculação (pré-tratamento) e foto-Fenton com irradiação solar (pós-tratamento) em tempo de eletrólise de 5, 15, 30 e 45 min.

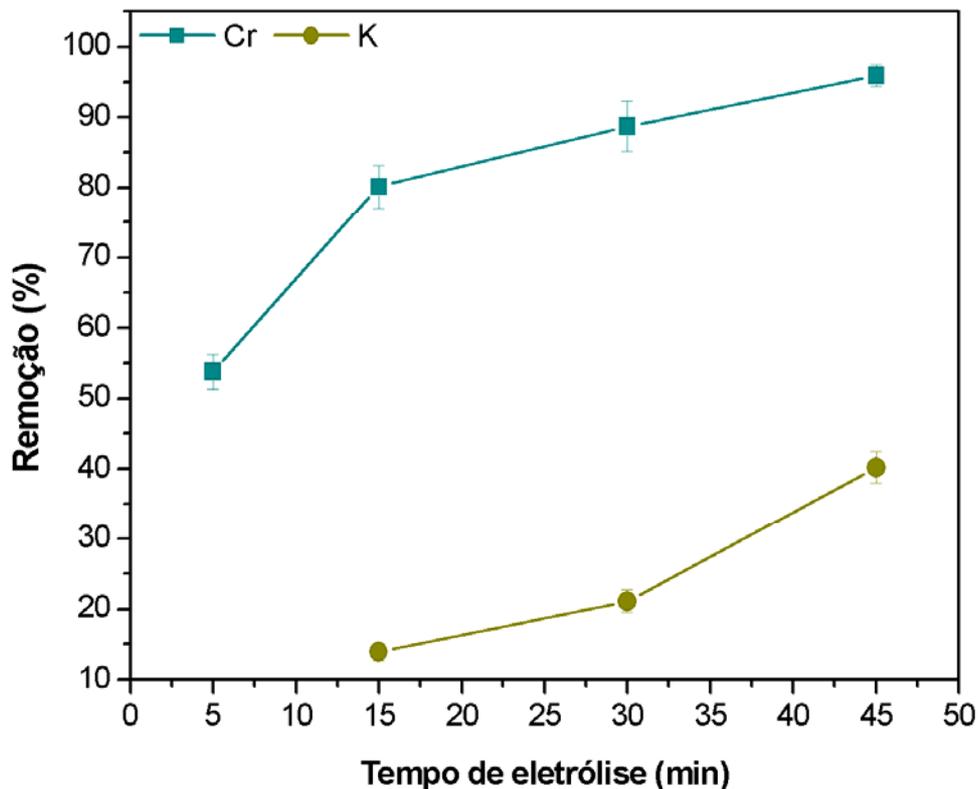
O processo integrado EF→FFs não apresentou boa eficiência na remoção dos parâmetros físico-químicos, em tempo de eletrólise de 45 min. Obtendo uma remoção de apenas 87, 92, 90, 50, 34 e 60% da DQO, cor, turbidez, ST, STF e STV, respectivamente, conforme apresentado na Figura 4.31.



**Figura 4.31** Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, Turbidez, ST, STF e STV em função do tempo de eletrólise na integração dos processos da eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) e foto-Fenton com irradiação solar ( $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e  $t = 120 \text{ min}$ ) (EF → FFs)

Quando comparados a eficiência do processo integrado EF→FFs e do processo individual foto-Fenton com irradiação solar, verifica-se que o FFs se torna mais eficiente em relação à taxa de remoção dos parâmetros físico-químicos, obtendo remoção de 96% para a DQO, cor e turbidez, 65% para os ST e 89% para os STV.

Para o processo integrado EF→FFs também foi avaliado a taxa de remoção do cromo e do potássio. Verifica-se que ambos os elementos (Cr e K) atingiram melhores resultados em tempo de eletrólise de 45 min, obtendo uma remoção de 95,9% do cromo e de 40% para o potássio, conforme apresentado na Figura 4.32.



**Figura 4.32** Remoção dos elementos cromo (Cr), ferro (Fe) e potássio (K) em função do tempo de eletrólise na integração dos processos da eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) e foto-Fenton com irradiação solar ( $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e  $t = 120 \text{ min}$ ) (EF → FFs)

Devido ao excesso de matéria orgânica contido inicialmente no efluente, o processo integrado utilizando a eletrofloculação como pré-tratamento, demora 45 min para que o cromo alcance-se o valor estabelecido pelas Legislações Ambientais (CONAMA 357/05, CONSEMA 186/06-RS e SSMA 01/89 – RS) (ver Tabela 4.23). Uma hipótese para justificar o tempo de 45 min para a remoção do cromo (abaixo de  $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ ) é a elevada concentração de matéria orgânica.

Para o processo integrado FFs→EF o tempo necessário para a remoção do cromo foi de 15 min, tendo com isso uma economia no custo do processo em relação a energia elétrica e consumo dos eletrodos.

A Tabela 4.23 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos e das concentrações dos metais Cr, Fe e K, tratados pelo processo integrado da eletrofloculação (pré-tratamento) e foto-Fenton com irradiação solar (pós-tratamento), comparando estes valores com o efluente bruto e a legislação ambiental.

**Tabela 4.23** Valores dos parâmetros físico-químicos e das concentrações dos metais em função do tempo de eletrólise na integração dos processos da eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) e foto-Fenton com irradiação solar ( $[Fe^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ ,  $[H_2O_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e  $t = 120 \text{ min}$ ) (EF → FFs).

Parâmetros	Efluente Bruto	Tempo de eletrólise (min)				Legislação Ambiental
		5	15	30	45	
DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )	11878	7638	4846	1841	1509	330
Cor (PtCO)	16840	3991	3452	1819	1263	Não alterar
Turbidez (NTU)	2405	355	305	209	238	100
ST ( $\text{mg L}^{-1}$ )	24406	18966	13108	11912	12107	500
STF ( $\text{mg L}^{-1}$ )	9822	7651	6541	6473	6492	N.e
STV ( $\text{mg L}^{-1}$ )	14587	11314	6566	5439	5615	N.e
Cromo ( $\text{mg L}^{-1}$ )	5,13	2,37	1,02	0,58	0,21	0,5
Fe ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1,68	104,05	80,37	47,16	16,53	15
K ( $\text{mg L}^{-1}$ )	3,23	4,63	2,78	2,55	1,93	N.e

**N.e**= não especificado

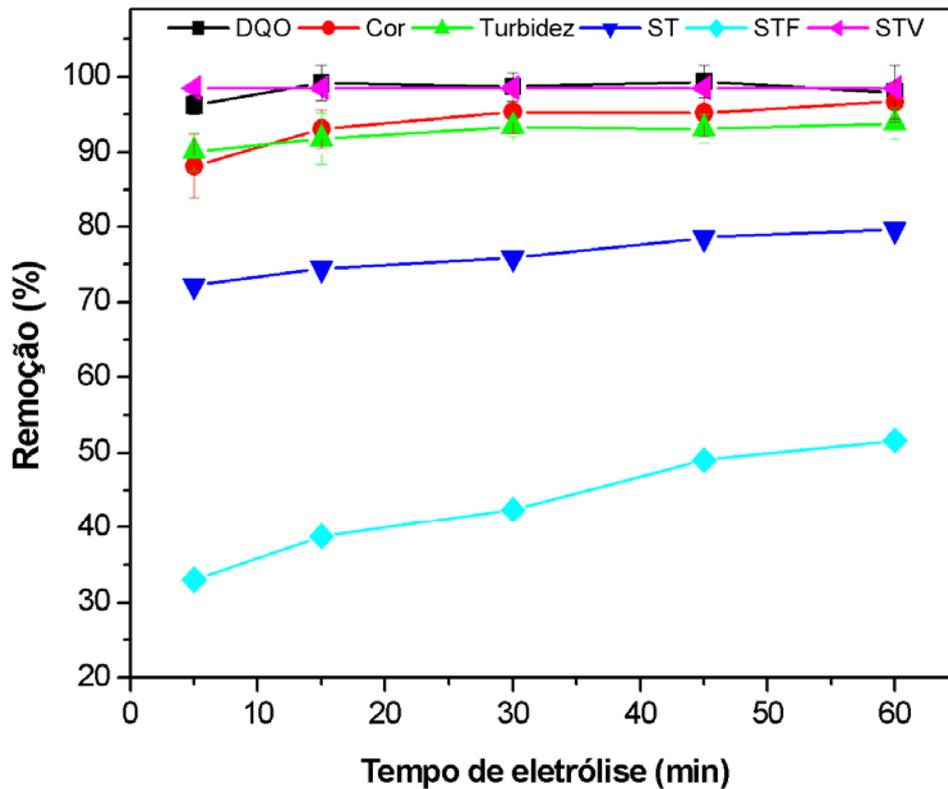
Além do processo integrado EF→FFs não obter a eficiência desejada, outro fator limitante é a concentração elevada de íons de ferro deixada no efluente após a aplicação do processo FFs.

#### 4.8.3. Integração dos processos FFa e EF

Nesta seção serão apresentados os resultados do processo integrado foto-Fenton com irradiação artificial (pré-tratamento) e a eletrofloculação (pós-tratamento). Os tempos de eletrólises avaliados foram de 5, 15, 30, 45 e 60 min. Os parâmetros físico-químicos analisados após o tratamento foram DQO, cor, turbidez, ST, STF e STV.

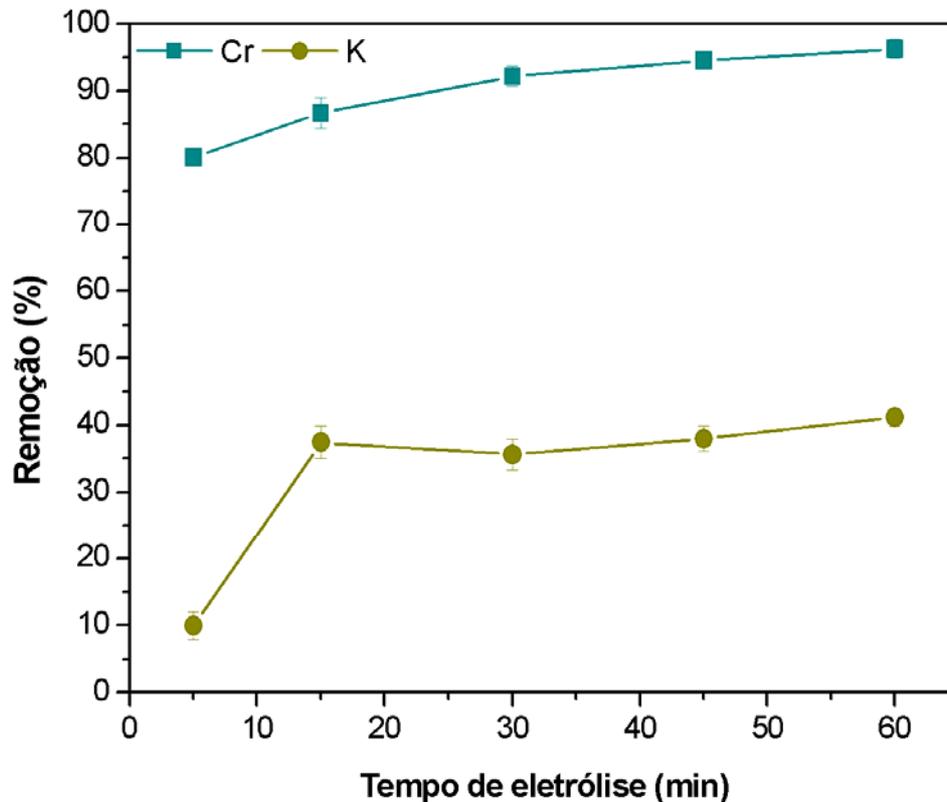
Verifica-se que a taxa de remoção da DQO, cor, turbidez e dos STV se mantiveram constante, obtendo uma remoção de 99% para a DQO e STV, 95% da

cor e 93% da turbidez. Observa-se que para os ST e STF a taxa de remoção aumenta na medida em que se aumenta o tempo de eletrólise, atingindo em 60 min, uma remoção de 80% e 51%, respectivamente, conforme apresentado na Figura 4.33.



**Figura 4.33** Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, Turbidez, ST, STF e STV em função do tempo de eletrólise na integração dos processos foto-Fenton com irradiação artificial ( $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e  $t = 120 \text{ min}$ ) e eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) (FFa  $\rightarrow$  EF).

No processo integrado FFa $\rightarrow$ EF também foi avaliado a taxa de remoção do cromo e do potássio. Em tempo de eletrólise de 60 min, obteve-se uma remoção de 96,3% do cromo e 41,2% do potássio, conforme apresentado na Figura 4.34.



**Figura 4.34** Remoção dos elementos cromo (Cr), ferro (Fe) e potássio (K) em função do tempo de eletrólise na integração dos processos foto-Fenton com irradiação artificial ( $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e  $t = 120 \text{ min}$ ) e eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) (FFa  $\rightarrow$  EF).

A Tabela 4.24 apresenta os valores dos  $P_{\text{FQ}}$  e das concentrações dos metais. Em tempo de eletrólise acima de 15 min a DQO atingiu os padrões de lançamento de efluente estabelecido pelas Legislações Ambientais (CONAMA 357/05, CONSEMA 186/06-RS e SSMA 01/89 – RS), quanto que, para o processo integrado FFs $\rightarrow$ EF o tempo necessário para que isso ocorresse foi de apenas 5 minutos. Para o processo FFa $\rightarrow$ EF foram necessários 30 min de tratamento para o cromo alcançar os padrões de lançamento, obtendo uma concentração final de  $0,40 \text{ mgL}^{-1}$ , sendo que para o processo FFs $\rightarrow$ EF este tempo foi de 15 min, com concentração final de  $0,24 \text{ mg L}^{-1}$ . A cor e a turbidez aumentaram seus valores em relação ao processo foto-Fenton com irradiação artificial, conforme apresentado na Tabela 4.24.

**Tabela 4.24** Valores dos parâmetros físico-químicos e das concentrações dos metais em função do tempo de eletrólise na integração dos processos foto-Fenton com irradiação artificial ( $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e  $t=120 \text{ min}$ ) e eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) (FFa  $\rightarrow$  EF).

Parâmetros	Efluente Bruto	(FFa)	Tempo de eletrólise (min)					Legislação Ambiental
			5	15	30	45	60	
DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )	11878	225	439	95	154	71	238	330
Cor (PtCO)	16840	606	1987	1162	775	808	556	Não alterar
Turbidez (NTU)	2405	29	238	197	159	166	147	100
ST ( $\text{mg L}^{-1}$ )	24406	6882	6786	6230	5880	5224	4968	500
STF ( $\text{mg L}^{-1}$ )	9822	6669	6572	6010	5658	5009	4750	N.e
STV ( $\text{mg L}^{-1}$ )	14587	218	214	220	222	215	218	N.e
Cromo ( $\text{mg L}^{-1}$ )	5,13	N.d	1,02	0,68	0,40	0,28	0,19	0,5
Fe ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1,68	N.d	38,60	20,84	2,25	2,19	1,95	15
K ( $\text{mg L}^{-1}$ )	3,23	N.d	2,91	2,02	2,08	2,00	1,90	N.e

(FFa)= processo foto-Fenton com irradiação artificial (pré-tratamento)

N.d= não determinado

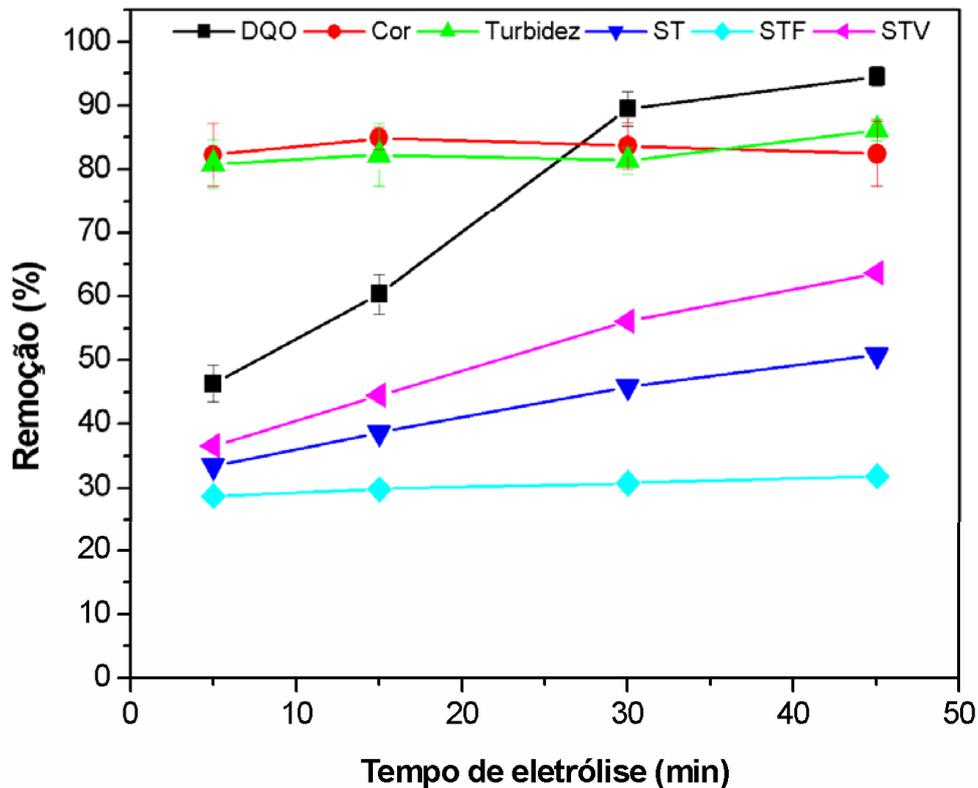
N.e= não especificado

Além do processo integrado FFa $\rightarrow$ EF necessitar de um tempo de eletrólise maior em relação ao processo FFs $\rightarrow$ EF para alcançar os valores da concentração de cromo e da DQO permitidos pelas Legislações, este processo (FFa $\rightarrow$ EF) ainda utiliza irradiação artificial, encarecendo significativamente o custo final do processo de tratamento do efluente de curtume.

#### 4.8.4. Integração dos processos da EF e FFa

Nesta seção serão apresentados os resultados do processo integrado da eletrofloculação (pré-tratamento) e o foto-Fenton com irradiação artificial (pós-tratamento). Os tempos de eletrólises avaliados foram de 5, 15, 30 e 45.

A Figura 4.35 apresenta a remoção dos parâmetros físico-químicos avaliados no tratamento do efluente. Em tempo de eletrólise de 45 min, obteve-se uma remoção de 94, 82, 86, 50, 32 e 63%, da DQO, cor, turbidez, ST, STF e STV, respectivamente, conforme apresentado na Figura 4.35.

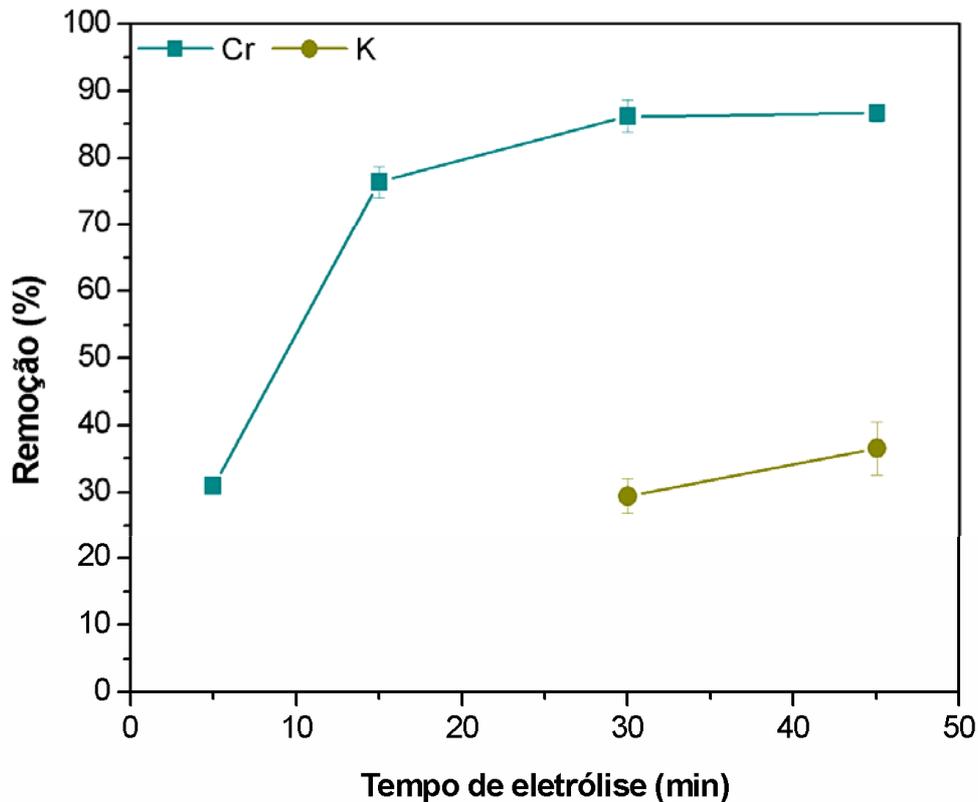


**Figura 4.35** Remoção dos parâmetros da DQO, Cor, Turbidez, ST, STF e STV em função do tempo de eletrólise na integração dos processos da eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) e foto-Fenton com irradiação artificial ( $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e  $t = 120 \text{ min}$ ) (EF  $\rightarrow$  FFa).

Verifica-se que a taxa de remoção dos sólidos (ST, STF e STV) aumenta, na medida em que se aumenta o tempo de eletrólise (ver Figura 4.35).

A remoção do cromo e do potássio em tempo de eletrólise de 45 min foi de 86,7 e 36,5%, respectivamente, conforme apresentado na Figura 4.36. Dentre os processos integrados avaliados neste trabalho, este processo (EF $\rightarrow$ FFa) foi o que apresentou uma menor eficiência na remoção dos parâmetros físico-químico e nas concentrações dos metais.

A Figura 4.36 apresenta a remoção do cromo e do potássio em tempo de eletrólise variando de 5 a 45 min.



**Figura 4.36** Remoção dos elementos cromo (Cr), ferro (Fe) e potássio (K) em função do tempo de eletrólise na integração dos processos da eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) e foto-Fenton com irradiação artificial ( $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e  $t = 120 \text{ min}$ ) (EF  $\rightarrow$  FFa).

A concentração do cromo obtida em 45 min de processo integrado (EF $\rightarrow$ FFa) não foi suficiente para atingir os padrões estabelecidos pelas Legislações Ambientais. Assim como a concentração do ferro, que variou de 290,16 á 135,49  $\text{mgL}^{-1}$ , este aumento da concentração em relação ao efluente bruto, se deve ao fato do processo EF $\rightarrow$ FFa utilizar o processo foto-Fenton após a técnica da eletrofloculação, ocorrendo com isso um aumento excessivo da concentração de ferro.

Na Tabela 4.25 estão apresentados os valores dos  $P_{\text{FQ}}$  e das concentrações dos metais, obtidos após a aplicação do processo integrado (EF $\rightarrow$ FFa) em tempos de eletrólises de 5, 15, 30 e 45 min.

Verifica-se que após o tratamento do efluente, nenhum dos parâmetros avaliados neste trabalho atendeu aos padrões de lançamento do efluente em corpos

receptores, estabelecidos pelas legislações ambientais, conforme apresentado na Tabela 4.25.

**Tabela 4.25** Valores dos parâmetros físico-químicos e das concentrações dos metais em função do tempo de eletrólise na integração dos processos da eletrofloculação (intensidade de 4 A, distância entre eletrodos de 4 cm e pH inicial 8,3) e foto-Fenton com irradiação artificial ( $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e  $t = 120 \text{ min}$ ) (EF  $\rightarrow$  FFa).

Parâmetros	Efluente Bruto	Tempo de eletrólise (min)				Legislação Ambiental
		5	15	30	45	
DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )	11878	6378	4704	1247	641	330
Cor (PtCO)	16840	2981	2543	2745	2947	Não alterar
Turbidez (NTU)	2405	459	426	447	332	100
ST ( $\text{mg L}^{-1}$ )	24406	16256	14987	13205	12009	500
STF ( $\text{mg L}^{-1}$ )	9822	7003	6895	6797	6699	N.e
STV ( $\text{mg L}^{-1}$ )	14587	9253	8092	6408	5311	N.e
Cromo ( $\text{mg L}^{-1}$ )	5,13	3,54	1,21	0,71	0,68	0,5
Fe ( $\text{mg L}^{-1}$ )	1,68	290,16	206,26	164,5	135,49	15
K ( $\text{mg L}^{-1}$ )	3,23	7,02	4,90	2,28	2,05	N.e

**N.e**= não especificado

Em considerações, podemos relatar que os processos integrados utilizando a eletrofloculação como pré-tratamento apresentam baixa eficiência na remoção dos poluentes orgânicos e inorgânicos.

#### 4.9 Comparação dos processos integrados e individuais aplicados no tratamento do efluente

Nesta seção, serão apresentados os resultados dos processos foto-Fenton com irradiação artificial, foto-Fenton com irradiação solar e eletrofloculação em suas melhores condições experimentais. Estes resultados foram comparados com valores estabelecidos pela legislação ambiental, que estabelece padrões para lançamento de efluentes em corpos receptores. Deste mesmo modo, também foram comparados a eficiência dos processos integrados (FFs $\rightarrow$ EF, EF $\rightarrow$ FFs, FFa $\rightarrow$ EF, EF $\rightarrow$ FFa) e da eletrofloculação, comparando com as legislações ambientais CONAMA 357/05 e CONSEMA 128/06-RS.

#### 4.9.1 Avaliação dos processos foto-Fenton com irradiação solar e artificial e eletrofloculação no tratamento do efluente

Os processos foto-Fenton com irradiação solar, foto-Fenton com irradiação artificial e eletrofloculação, foram comparados em relação à redução da concentração da DQO, ST, STF e STV, e dos valores da cor e turbidez. Estes valores obtidos em cada processo foram comparados com os valores estabelecidos pela Legislação Ambiental CONSEMA 128/06-RS e CONAMA 357/05. Os processos foto-Fenton foram realizados nas seguintes condições experimentais: concentração de peróxido de hidrogênio de  $30 \text{ gL}^{-1}$ , concentração de Ferro de  $0,5 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e tempo de reação de 120 minutos. Para o processo da eletrofloculação as condições experimentais foram: intensidade de corrente de 4 A, distância dos eletrodos de 4 cm, pH inicial de 8,3 e tempo de eletrólise de 120 min. A Tabela 4.26 apresenta os valores dos parâmetros DQO, cor, turbidez, ST, STF e STV obtidos no tratamento do efluente pelos processos FFs, FFa e EF, comparados com as Legislações Ambientais

**Tabela 4.26** Valores dos parâmetros físico-químicos obtidos nos processos FFs, FFa e EF, comparado com a Legislação Ambiental.

Processo de Tratamento	Valores dos parâmetros físico-químicos					
	DQO ( $\text{mgL}^{-1}$ )	Cor (PtCO)	Turbidez (NTU)	ST ( $\text{mgL}^{-1}$ )	STF ( $\text{mgL}^{-1}$ )	STV ( $\text{mgL}^{-1}$ )
FFs	522 ± 33	690 ± 54	77 ± 12	8664 ± 129	7042 ± 202	1619 ± 97
FFa	225 ± 18	606 ± 19	29 ± 5	6882 ± 105	6669 ± 195	218 ± 32
EF	4526 ± 259	3705 ± 356	717 ± 21	14985 ± 548	5107 ± 231	9875 ± 296
Efluente Bruto	11878 ± 132	16840 ± 61	2405 ± 75	24406 ± 284	9822 ± 390	14587 ± 332
Legislações Ambientais						
	DQO ( $\text{mgL}^{-1}$ )	Cor (PtCO)	Turbidez (NTU)	ST ( $\text{mgL}^{-1}$ )	STF ( $\text{mgL}^{-1}$ )	STV ( $\text{mgL}^{-1}$ )
CONSEMA 128/06-RS	330	Não deve alterar a cor	Não deve alterar a cor	125	N.e	N.e
CONAMA 357/05	N.e	Não deve alterar a cor	100	500	N.e	N.e

**N.e**= não especificado

Verifica-se que o processo foto-Fenton com irradiação artificial aplicado individualmente apresentou as melhores taxas de remoção dos parâmetros físico-químico em relação aos processos foto-Fenton com irradiação solar e eletrofloculação (ver tabela 4.26). Observa-se que os valores da DQO, cor e turbidez, atingiram os padrões de lançamento de efluente estabelecido pela CONSEMA 128/06-RS. O processo foto-Fenton com irradiação solar também apresentou valores dos parâmetros cor e turbidez que pudessem ser descartados em corpos receptores, de acordo com a Legislação CONAMA 357/05. O processo da eletrofloculação não obteve eficiência satisfatória na redução dos valores dos  $P_{FQ}$ , e nenhum dos parâmetros, atenderam as legislações ambientais vigentes (ver Tabela 4.26).

#### 4.9.2 Comparação dos processos integrados e da eletrofloculação no tratamento do efluente

Nesta seção foi comparada a eficiência dos processos integrados e a técnica da eletrofloculação, na redução do cromo, potássio e ferro.

A Tabela 4.27 apresenta a redução da concentração do cromo para cada processo integrado. As legislações ambientais do CONAMA 357/05 e do CONSEMA 128/06-RS estabelecem o valor máximo de  $0,5 \text{ mgL}^{-1}\text{Cr}$  para o lançamento do efluente em corpos hídricos.

**Tabela 4.27** Valores da concentração do cromo obtidos no tratamento do efluente de curtume pelos processos integrados.

Tempo de eletrólise (min)	EF	Processos integrados			
		FFs→EF	FFa→EF	EF→FFs	EF→FFa
5	$2,12 \pm 0,09$	$0,8 \pm 0,05$	$1,02 \pm 0,06$	$2,37 \pm 0,6$	$3,54 \pm 0,22$
15	$0,98 \pm 0,17$	$0,24 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,03$	$1,02 \pm 0,07$	$1,21 \pm 0,1$
30	$0,81 \pm 0,06$	$0,23 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,05$	$0,58 \pm 0,01$	$0,71 \pm 0,09$
45	$0,65 \pm 0,05$	$0,15 \pm 0,006$	$0,28 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,04$
60	$0,48 \pm 0,03$	$0,11 \pm 0,001$	$0,19 \pm 0,01$		
90	$0,13 \pm 0,01$				
120	$0,11 \pm 0,02$				

Verifica-se que em tempo de eletrólise de 15 min, apenas o processo integrado FFs→EF obteve concentração do cromo abaixo de  $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ . (limite estabelecido pelas legislações ambientais), obtendo uma concentração de  $0,24 \text{ mgL}^{-1} \text{Cr}$ . O processo da eletrofloculação demorou 60 min para remover a concentração do cromo abaixo de  $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ . Os processos integrados que utilizaram a eletrofloculação como pré-tratamento (EF→FFs, EF→FFa) não apresentaram boa eficiência na redução do cromo. O processo EF→FFs necessitou de 45 min para alcançar padrão de lançamento, e o processo EF→FFa não alcançou padrão em nenhum dos tempos de eletrólise avaliados, (ver Tabela 4.27).

O melhor processo integrado aplicado no efluente de curtume na remoção do cromo foi o FFs→EF, pois além de obter uma melhor eficiência em menor tempo, este processo, utiliza irradiação solar, favorecendo com isso a aplicação em escala industrial e diminuindo o custo final do tratamento do efluente.

Os processos integrados apresentaram uma eficiência satisfatória na redução da concentração do potássio. Assim como, para a redução do cromo, o processo integrado FFs→EF foi o que apresentou uma melhor eficiência dentre os outros processos, atingindo em 45 min uma concentração de  $1,37 \text{ mgL}^{-1} \text{K}$ , conforme apresentado na Tabela 4.28.

**Tabela 4.28** Valores da concentração do potássio obtidos no tratamento do efluente de curtume pelos processos integrados.

Tempo de eletrólise (min)	EF	Processos integrados			
		FFs→EF	FFa→EF	EF→FFs	EF→FFa
5	$3,22 \pm 0,23$	$3,06 \pm 0,31$	$2,91 \pm 0,16$	$4,63 \pm 0,38$	$7,02 \pm 0,28$
15	$3,12 \pm 0,18$	$2,33 \pm 0,24$	$2,02 \pm 0,3$	$2,78 \pm 0,16$	$4,90 \pm 0,19$
30	$3,01 \pm 0,17$	$2,57 \pm 0,11$	$2,08 \pm 0,25$	$2,55 \pm 0,2$	$2,28 \pm 0,39$
45	$3,04 \pm 0,05$	$1,37 \pm 0,21$	$2,00 \pm 0,11$	$1,93 \pm 0,14$	$2,05 \pm 0,14$
60	$3,41 \pm 0,24$	$1,25 \pm 0,015$	$1,90 \pm 0,12$		
90	$3,27 \pm 0,03$				
120	$3,3 \pm 0,31$				

Verifica-se que a eficiência do processo da eletrofloculação não reduziu a concentração de potássio, já que a concentração inicial do efluente bruto é de 4,02 mgL<sup>-1</sup>K. Para o potássio as legislações CONAMA 357/05 e do CONSEMA 128/06-RS não estipulam valores de concentração para descarte em corpos hídricos.

A Tabela 4.29 apresenta os valores das concentrações do ferro. De acordo com a legislação CONAMA 357/05 o limite máximo para lançamento do efluente contendo ferro dissolvido é de 15 mgL<sup>-1</sup>Fe, para a CONSEMA 128/05 o limite é de 10 mgL<sup>-1</sup>Fe. Os processos integrados EF→FFs e EF→FFa não atingiram o padrão estabelecido pelas legislações, o aumento da concentração de ferro nestes processos se deve ao fato de utilizar o processo foto-Fenton após o processo da eletrofloculação.

Para os processos integrados FFs→EF e FFa→EF foram aplicados tempo de eletrólise de 5 à 60 minutos e a concentração variou de 4,91 à 1,49 mgL<sup>-1</sup>Fe e 38,6 à 1,95 mgL<sup>-1</sup>Fe, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 4.29

**Tabela 4.29** Valores da concentração do ferro obtidos no tratamento do efluente de curtume pelos processos integrados.

Tempo de eletrólise (min)	EF	Processos integrados			
		FFs→EF	FFa→EF	EF→FFs	EF→FFa
5	1,43 ± 0,22	4,91 ± 0,87	38,6 ± 0,78	104,05 ± 2,35	290,16 ± 7,35
15	0,78 ± 0,1	3,16 ± 0,21	20,84 ± 0,37	80,37 ± 5,21	206,26 ± 12,68
30	0,75 ± 0,08	2,99 ± 0,05	2,25 ± 0,09	47,16 ± 0,29	164,5 ± 8,12
45	0,84 ± 0,12	1,52 ± 0,10	2,19 ± 0,1	16,53 ± 2,3	135,49 ± 11,45
60	0,38 ± 0,01	1,49 ± 0,006	1,95 ± 0,12		
90	0,37 ± 0,03				
120	0,26 ± 0,002				

Apesar da concentração inicial de ferro do efluente bruto de curtume ser abaixo dos valores estabelecidos pelas legislações ambientais, os processos integrados FFs→EF e FFa→EF utilizam uma concentração de 0,5 g L<sup>-1</sup>Fe nos processos foto-Fenton, tendo o ferro a função de acelerar a reação do processo

oxidativo. No entanto, a eletrofloculação aplicada como pós-tratamento do processo foto-Fenton, consegue remover em 15 min a concentração elevada de ferro no processo FFs→EF e em 30 min no processo FFa→EF, podendo com isso ser descartado em corpos hídricos, segundo as legislações ambientais da CONAMA 357/05 e CONSEMA 128/06-RS.

A comparação dos processos integrados FFs→EF e FFa→EF em relação a redução dos parâmetros físico-químico da DQO, cor, turbidez, ST, STF e STV, evidenciaram que o processo FFs→EF apresenta uma elevada eficiência na redução da DQO, pois em apenas 5 min de tratamento integrado a concentração atingiu o valor de 214 mg L<sup>-1</sup>, atendendo assim o valor estabelecido pela legislação CONSEMA 128/06-RS. Para o processo integrado FFa→EF o tempo para que a DQO alcance os limites de descarte foi de 15 min, atingindo um valor de 95 mg L<sup>-1</sup>.

#### 4.10 Análise de custo dos processos foto-Fenton solar, eletrofloculação e do processo integrado

Nesta seção será apresentada a análise de custo dos processos FFs, EF e do processo integrado FFs→EF, aplicados no tratamento do efluente. Para a análise de custo do processo da EF foram utilizadas as Equações (2.27) e (2.28), previamente apresentadas na seção 2.5.2.

Para a análise de custo do processo foto-Fenton com irradiação solar, foram considerados os custos com os reagentes Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para o processo da eletrofloculação foram considerados o consumo de energia elétrica, o desgaste com os eletrodos de alumínio e o custo de energia elétrica estabelecido pela Companhia Paranaense de Energia Elétrica (COPEL), conforme apresentado na Tabela 4.30.

**Tabela 4.30** Valores dos reagentes (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), do alumínio e da energia elétrica, utilizadas nos processos de tratamento do efluente

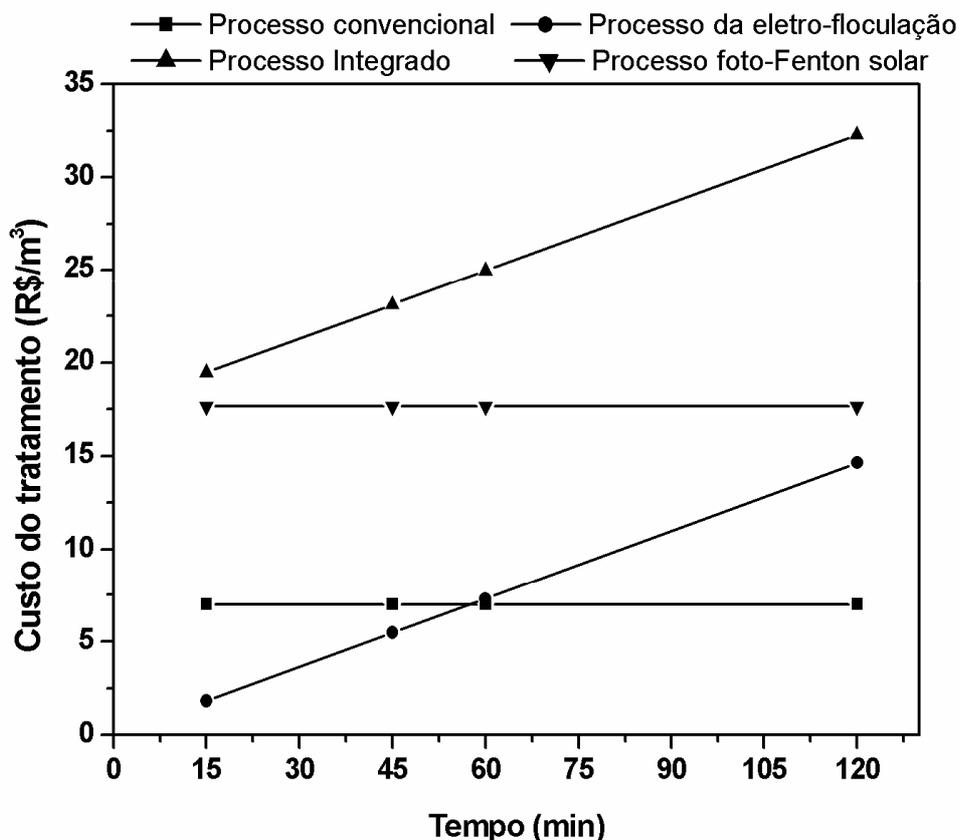
<b>Materiais e/ou reagentes</b>	<b>Valores (R\$)</b>
Sulfato de ferro hepta-hidratado (Fe <sup>2+</sup> )	0,722 /kg
Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	2,28 /kg
Energia elétrica	0,33 kw/h
Alumínio	8,00 /kg

As condições das variáveis de processo FFs foram:  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ gL}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ gL}^{-1}$ , pH inicial de 3 e tempo de reação de 120 min. Para o processo da EF as condições experimentais foram: intensidade de corrente de 4 A, distância entre os eletrodos de 4 cm, pH inicial no valor de 8,3, tensão aplicada de 10 à 12 V, e tempo de eletrólise de 15, 45, 60 e 120 min.

O processo da eletrofloculação apresentou um custo de R\$ 7,32  $\text{h/m}^3$  de efluente tratado. Para o processo foto-Fenton com irradiação solar este custo foi de R\$ 17,65  $\text{m}^3$ . Para avaliar o custo do processo integrado FFs→EF foi somado o custo dos processos FFs (tempo de 120 min) e EF (tempo de 15 min), obtendo um valor de R\$ 19,47 por  $\text{m}^3$  de efluente tratado, conforme apresentado na Tabela 4.31.

De acordo com Espinoza-Quiñones *et al.*, (2009b), o custo para se tratar um efluente de curtume pelo processo convencional é de aproximadamente R\$ 7,00/  $\text{m}^3$ .

A Figura 4.37 apresenta o custo do processo integrado (FFs→EF), e dos processos da eletrofloculação, foto-Fenton solar e convencional.



**Figura 4.37** Custo do tratamento do efluente de curtume pelos processos da eletrofloculação, foto-Fenton com irradiação solar, convencional e pelo processo integrado (FFs→EF)

Na Tabela 4.31 é apresentado o resultado da análise de custo e da eficiência dos processos empregados no tratamento do efluente de curtume.

**Tabela 4.31** Análise de custo (m<sup>3</sup>/efluente tratado) e da eficiência dos processos EF, FFs e FFs→EF aplicados no tratamento do efluente de curtume.

Processo	EF (t=15); FFs (t=120 min); FFs → EF (t= 120 min + 15 min)									Custo do processo (R\$)
	DQO	cor	Turbidez	ST	STF	STV	Cr	K	Fe	
EF	8932	14028	1938	18890	6581	12311	0,98	3,12	0,78	1,83
FFs	8492	8857	1618	18572	8771	9802	NRA	NRA	NRA	17,65
FFs→EF	107	791	162	7723	6509	1214	0,24	2,33	3,16	19,47
Processo	EF (t=45); FFs (t=120 min); FFs → EF (t= 120 min + 45 min)									Custo do processo (R\$)
	DQO	cor	Turbidez	ST	STF	STV	Cr	K	Fe	
EF	5476	5001	950	16987	5549	11436	0,65	3,04	0,84	5,49
FFs	NRE	NRE	NRE	NRE	NRE	NRE	NRE	NRE	NRE	17,65
FFs→EF	214	842	106	6549	5540	1009	0,15	1,25	1,52	23,14
Processo	EF (t=60); FFs (t=120 min); FFs → EF (t= 120 min + 60 min)									Custo do processo (R\$)
	DQO	cor	Turbidez	ST	STF	STV	Cr	K	Fe	
EF	4858	2880	688	15571	5304	10269	0,48	3,41	0,38	7,32
FFs	2340	3957	216	10030	7739	2290	NRA	NRA	NRA	17,65
FFs→EF	154	842	137	6432	5332	1100	0,11	1,25	1,68	24,97
Processo	EF (t=120); FFs (t=120 min)									Custo do processo (R\$)
	DQO	cor	Turbidez	ST	STF	STV	Cr	K	Fe	
EF	4526	3705	717	14985	5107	9875	0,11	3,3	0,26	14,64
FFs	522	690	77	8664	7042	1619	NRA	NRA	NRA	17,65
FFs→EF	NRE	NRE	NRE	NRE	NRE	NRE	NRE	NRE	NRE	32,29
LEGISLAÇÕES AMBIENTAIS										
	DQO	cor	Turbidez	ST	STF	STV	Cr	K	Fe	
<b>CONAMA 357/05</b>	NE	Cor natural	100	500	NE	NE	0,5	NE	15	
<b>CONSEMA 128/06-RS</b>	330	Cor natural	NE	125	NE	NE	0,5	NE	10	
<b>Efluente Bruto</b>	11878	16840	2405	24406	9822	14587	5,13	4,02	1,68	

NE: Não especificado

ND: Não detectado

NRE: Não realizado o experimento

NRA: Não realizado análise

Verifica-se que o processo integrado FFs→EF consegue alcançar os valores da DQO e do cromo estabelecidos pelas Legislações CONAMA 357/05 e CONSEMA 128/06-RS, podendo este efluente de curtume ser descartados em corpos hídricos.

#### 4.10.1 Custo da disposição do lodo gerado nos processos

Nesta seção foram avaliados o volume de lodo gerado ( $\text{kg/m}^3$ ) nos processos EF, FFs e FFs→EF e o custo da disposição deste lodo. De acordo com a informação concedida pela indústria fornecedora do efluente, o custo para dispor este lodo em aterro industrial (UTRESA – RS) é de R\$ 90/ $\text{m}^3$ . Em 1 litro de efluente bruto, a massa seca de lodo é de 2,37 gramas, tendo assim uma densidade de 2,37 g/L. Com isso o valor para disposição deste lodo no aterro industrial da UTRESA é de R\$ 37,97/Kg de lodo de curtume. De acordo com a indústria fornecedora do efluente, seu processo convencional de tratamento gera uma massa seca de lodo de aproximadamente 2,1  $\text{kg/m}^3$ .

Na Tabela 4.32 está apresentada a quantidade de lodo gerado em cada processo e o custo para a disposição em aterro industrial (UTRESA – RS).

**Tabela 4.32** Volume, valor e custo final para a disposição do lodo em aterro industrial

Processo de Tratamento	Massa de lodo gerado ( $\text{kg/m}^3$ )	Valor de lodo para disposição (R\$/kg)	Custo final para disposição do lodo (R\$)
EF	1,590	37,97	60,37
FFs	0,930	37,97	35,31
FFs→EF	0,970	37,97	36,83
Convencional	*2,1	37,97	79,73

(\*) Valor fornecido pela indústria de curtume.

Quando comparados os processos EF, FFs, FFs→EF e o convencional, em relação ao volume de lodo gerado e ao custo final da disposição deste em aterro industrial, o processo convencional é o que gera o maior volume de lodo, encarecendo assim, o custo final do tratamento do efluente de curtume. Os processos FFs e FFs→EF apresentaram volumes de lodo semelhantes (ver Tabela 4.32), em consequência disto, o custo final na disposição do lodo para ambos os processos apresentam valores similares.

#### 4.10.2 Custo final dos processos para tratar 1 m<sup>3</sup> de efluente de curtume

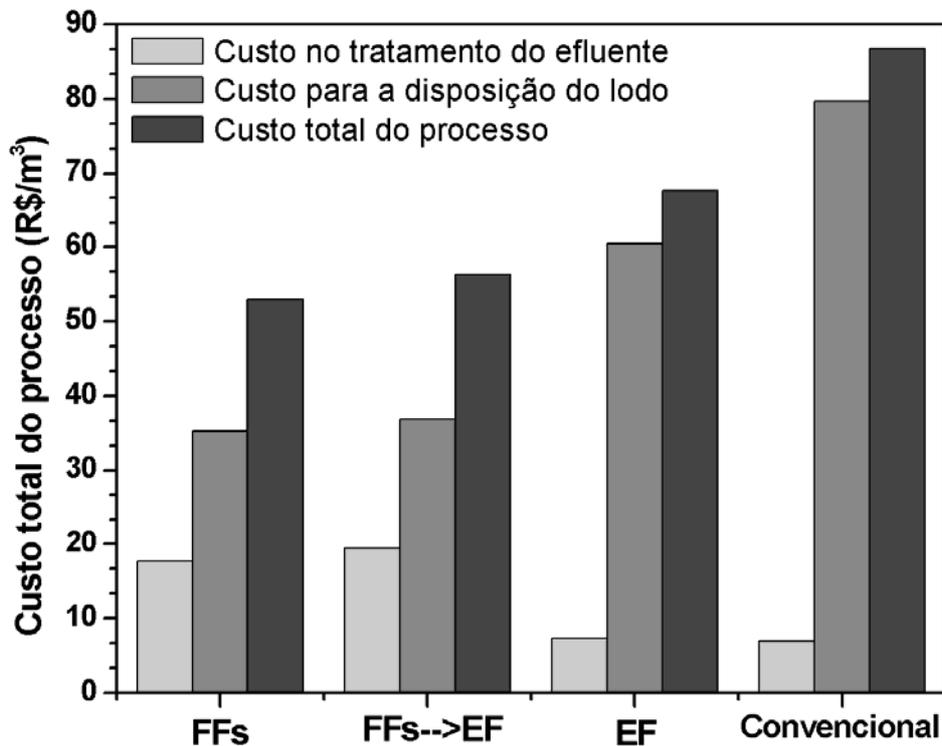
Nesta seção foi avaliado o custo final dos processos EF, FFs, FFs→EF e convencional, para o tratamento de 1 m<sup>3</sup> do efluente de curtume. Para esta análise, foram considerados os custos no tratamento do efluente e da disposição final do lodo gerado pelos processos, em aterro industrial (UTRESA-RS), conforme apresentado na Tabela 4.33.

**Tabela 4.33** Custo final dos processos aplicados no tratamento do efluente de curtume

Processo de tratamento	Custo no tratamento do efluente (R\$/m <sup>3</sup> )	Custo final para disposição do lodo (R\$/m <sup>3</sup> )	Custo final dos processos (R\$/m <sup>3</sup> )
EF	7,32	60,37	67,69
FFs	17,65	35,31	52,96
FFs→EF	19,47	36,83	56,30
Convencional	7,00	79,73	86,73

O processo convencional, apresenta um maior custo, devido ao volume de lodo gerado no tratamento do efluente. O processo da EF também apresenta um elevado custo, devido a valores agregados em seu processo de tratamento, como, consumo da energia elétrica e desgaste dos eletrodos de alumínio, além de gerar uma grande massa de lodo. Os processos FFs e FFs→EF apresentaram um custo mais baixo de 21 e 17 % em relação ao processo da EF, e de 39 e 35% em relação ao processo convencional, respectivamente.

O processo foto-Fenton com irradiação solar tem um custo de R\$ 52,96/m<sup>3</sup> de efluente tratado, para o processo FFs→EF este custo é de R\$ 56,30/m<sup>3</sup>. A diferença para o processo FFs e o FFs→EF é de apenas R\$ 3,34/m<sup>3</sup> de efluente de curtume tratado, conforme apresentado na Figura 4.38.



**Figura 4.38** Custo total do tratamento do efluente de curtume pelos processos foto-Fenton com irradiação solar, eletrofloculação, convencional e pelo processo integrado (FFs→EF)

Verifica-se que o custo para o tratamento do efluente de curtume pelo processo convencional é relativamente baixo, comparando com os demais processos. No entanto, o que encarece o custo final do tratamento é o grande volume de lodo gerado após o tratamento convencional (ver Figura 4.38).

O processo FFs apresenta o menor custo no tratamento do efluente, no entanto não é eficiente na remoção dos metais. O processo integrado (FFs→EF) além de apresentar o custo semelhante ao processo FFs, apresenta ótima eficiência na remoção dos poluentes orgânicos e inorgânicos.

## 5. CONCLUSÕES

Considerando os objetivos proposto inicialmente neste trabalho e os resultados obtidos, foi possível apresentar as seguintes conclusões:

O planejamento experimental completo 3<sup>3</sup> e as análises estatísticas aplicadas nos dados experimentais verificaram as condições ótimas das variáveis dos processos foto-Fenton. O pH inicial para se obter a melhor eficiência dos processos com relação a redução dos P<sub>FQ</sub> é em meio ácido, ou seja, pH entre 2,5 e 5. Verifica-se também que em concentrações elevadas do reagente peróxido de hidrogênio (oxidante), ocorre uma perda na eficiência do processo. O excesso da concentração do catalisador também prejudica a reação, pois a opacidade provocada pelo ferro, diminui a incidência da irradiação no reator.

Os processos foto-Fenton com irradiação solar e artificial apresentaram ótima eficiência na redução dos parâmetros físico-químicos, porém não atingiram os valores estabelecidos pelas legislações ambientais da CONAMA 357/05 e CONSEMA 128/06 que estabelecem valores para o lançamento de efluentes indústrias em corpos hídricos, exceto para a concentração da DQO no processo FFa.

Observou-se que os processos foto-Fenton não reduziram a concentração de cromo. A concentração do cromo após os processos foto-Fenton foi maior que a concentração inicial do efluente bruto. Este fato se deve ao pH ácido (2,2) após os processos e a oxidação das partículas sólidas, que liberam o cromo impregnado nestas partículas.

O processo da eletrofloculação apresentou boa eficiência na redução do cromo, ferro e cálcio, no entanto, necessitou de um tempo de eletrólise de 60 min para que a concentração do cromo fosse reduzida a um valor de 0,48 mg L<sup>-1</sup>, atendo aos valores máximos permitidos pelas legislações vigentes. No tempo de tratamento avaliado de 120 min, o processo da EF não atingiu os limites de concentração necessários, ou seja, não atingiu a remoção dos parâmetros físico-químicos da DQO, cor, turbidez, ST, STF e STV, não podendo desta forma, ser descartado em corpos receptores.

Quando avaliado a eficiência na redução dos parâmetros físico-químicos e das concentrações dos metais no tratamento do efluente pelos processos integrados EF→FFs e EF→FFa verificou-se que os processos não obtiveram eficiência significativa em relação aos valores estabelecidos pelas legislações ambientais,

exceto o cromo. O aumento da concentração do ferro no efluente também pode ser observado, pois o processo foto-Fenton foi utilizado como pós-tratamento da eletrofloculação.

A integração dos processos FFs→EF e FFa→EF reduziram as concentrações da DQO, cromo e ferro a níveis permitidos pelas legislações ambientais. O processo integrado FFs→EF teve uma melhor eficiência em um menor tempo de eletrólise, quando comparado com o processo FFa→EF.

Neste trabalho também foi avaliado a massa de lodo gerado nos processos da eletrofloculação, foto-Fenton com irradiação solar, convencional e do processo integrado (FFs→EF) e o custo da disposição adequada deste resíduo em aterro industrial. Verificou-se que o processo convencional gera uma maior massa de lodo em seu tratamento. O processo da eletrofloculação além de não atingir os limites máximos estabelecido pelas legislações em relação aos parâmetros físico-químico, gera também uma enorme massa de lodo em seu tratamento. Os processos foto-Fenton com irradiação solar e o processo integrado (FFs→EF) geram uma massa de lodo bem menor, comparado aos outros processos (eletrofloculação e convencional).

Analisando o custo do tratamento do efluente pelos processos da eletrofloculação, foto-Fenton com irradiação solar, convencional e do processo integrado (FFs→EF) aplicados no tratamento de 1 m<sup>3</sup> do efluente do curtume, verificou-se que o processo integrado tem um custo mais elevado que os processos da eletrofloculação, foto-Fenton com irradiação solar e convencional. No entanto, quando agregado o valor da disposição do lodo gerado nos processos, e com isso avaliado o custo total do tratamento (custo do tratamento do efluente + disposição do lodo) verifica-se que o processo convencional se torna extremamente mais caro. E os processos foto-Fenton com irradiação solar e o processo integrado (FFs→EF) apresentam os menores custos de tratamento.

Finalmente, podemos afirmar que o melhor processo para se aplicar no tratamento do efluente de curtume é o foto-Fenton solar integrado com o processo da eletrofloculação (FFs→EF), pois o FFs remove a elevada carga de matéria orgânica e a técnica da eletrofloculação aplicada como pós-tratamento consegue reduzir a concentração da DQO, cromo e ferro em apenas 15 min, atingindo aos padrões de lançamento estabelecidos pelas legislações CONAMA 357/05 e CONSEMA 128/06.

## **6. SUGESTÕES**

Pelos ótimos resultados obtidos na integração dos processos foto-Fenton e eletrofloculação na remoção dos poluentes contidos no efluente de curtume, sugere-se que seja estudado a aplicação simultânea destes processos em um reator eletroquímico, denominando assim o processo eletro-Fenton.

## REFERÊNCIAS

- APHA (American Public Health Association); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21<sup>a</sup> Ed. Washington – DC: APHA, 2005.
- BARROS NETO, BENÍCIO, SCARMINIO, IEDA SPACINO, BRUNS, ROY EDWARD. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. – 3<sup>o</sup> Ed. – Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2007
- BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; SEGARRA, V. O processamento de peles . In: BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; GARCIA, P.A (Ed). **Problemas ambientais com solução catalíticas: I. o cromo no processamento de peles**. Madrid: Ciência y Tecnologia para El Desarrollo, cap. 4, p. 37-63, 2001.
- BAUER, R.; FALLMANN, H. **The photo-Fenton oxidation – A cheap and efficient wastewater treatment method**. *Res. Chem. Intermediate*, v. 23, p. 341-354, 1997.
- BDNS Setorial. **Panorama do Setor de Couro no Brasil**. Rio de Janeiro, n. 16, p.57-84, set. 2002.
- BENSADOK K.; BENAMMAR S.; LAPICQUE F.; NEZZAL G. **Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminum plate electrodes**, *Journal of Hazardous Materials*, v.152, p. 423–430, 2008.
- BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1<sup>a</sup> Ed., 1979. 751 p.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.
- BRASIL. Secretaria da Saúde e Meio Ambiente do Rio Grande do Sul (SSMA). Norma técnica N° 01 / 1989

- BRASIL. Secretaria do Meio Ambiente. **Conselho Estadual do meio Ambiente (CONSEMA) Resolução do CONSEMA nº 128/2006**. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul
- CARREIRA, M. F. **Sistemas de Tratamento de Efluentes Têxteis – uma análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na península Ibérica**. Florianópolis : Universidade Federal de Santa Catarina, 2006. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção).
- CASSANO, A. E.; MOLINARI, R.; ROMANO, M.; DRIOLI, E. **Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes**. *Journal of Membrane Science*, v. 181, p. 111-126, 2001.
- CERQUEIRA, A. A. **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis**. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006. 111 p. Dissertação (Mestrado).
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; PRADO, J.; ESPLUGAS, S. **Tratamiento d águas y águas residuales mediante utilización de processos de oxidación avanzada**. *Química Industrial*. p.28-32, 1996.
- CHEN, G. **Electrochemical technologies in wastewater treatment**. *Separation and purification Technology*, nº. 38, p. 11-41, 2004.
- CLAAS, I. C.; MAIA, R. A. M. **Manual Básico de resíduos industriais de curtume**. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994. 664 p.
- COSTA, A. C. M.; MOREIRA, S.; LOPES, R. T.; JESUS, E. F. O., **Analysis of mineral water from Brazil using total reflection X-ray fluorescence by synchrotron radiation**. *Spectrochimica Acta*. part B p. 2199-2204, 2003.
- CRESPILHO, F. N., REZENDE, M.O.O. **Eletroflotação: Princípios e Aplicações**, Editora Rima, São Carlos, 1ª Ed., 96 p, 2004.
- CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. **Tratamento de efluente de indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação**. *Química Nova*, v. 27, nº. 3, p. 387-392, 2004.

- DANTAS, T. L. P.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. **Fenton and Photo-Fenton oxidation of tannery wastewater**. *Acta Scientiarum Technology*, v. 25, p. 91-95, 2003.
- DECRETO Nº 8 468 / 1976 do Estado de São Paulo.
- DI IACONI, C.; LOPEZ, A.; RAMADORI, R.; PINTO, A. C.; PASSINO, R. **Combinaded chemical and biological degradation of tannery wastewater by periodic submerged filter (SBBR)**. *Water Research*, v. 36, p. 2205-2214, 2002.
- DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.
- DROSTE, R. L., **Theory and practice of water and wastewater treatment**. John Wiley & Sons, Inc. USA, 789 p. 1997.
- DURÀN N.; MORAIS, S. G.; FREIRE, R. S. **Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonization processes**. *Chemosphere*, v. 40, p. 369-373, 2001.
- EPA. **Advanced Photochemical Oxidation Processes Handbook**. Cincinnati: Enviromental Protection Agency, Center for Environmental Research Information, 1998.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; FORNARI, M. M. T.; MÓDENES, A. N.; PALÁCIO, S. M.; SILVA, F. G.; SZYMANSKI, N.; KROUMOV, A.D.; TRIGUEROS, D. E. G. **Pollutant removal from tannery effluent by Electrocoagulation**. *Chemical Engineering Journal*, v. 151, p. 59-65, 2009a.
- ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; FORNARI, M. M. T.; MÓDENES, A. N.; PALÁCIO, S. M.; TRIGUEROS, D. E. G.; BORBA, F. H.; KROUMOV, A. D. **Electrocoagulation efficiency of the tannery effluent treatment using aluminium electrodes**. *Water Science & Technology*, v. 60, p. 2173-2185, 2009b.
- FAO. **Relatório de comité de problemas de produtos básicos, Subgrupo sobre Cueros y Piele**s, Séptima Reunion, Roma, Jun., 2001.
- FENG, J.; SUN, Y.; ZHENG, Z.; ZHANG, J.; LI, S.; TIAN, Y. **Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation**. *Journal of Environmental Sciences*, v. 19, 1409–1415, 2007.

- FIGUEROA, S.; VÁZQUEZ, L.; ALVAREZ-GALLEGOS, A. **Decolorizing textile wastewater with Fenton's reagent electrogenerated with a solar photovoltaic cell.** *Water Research*, article in press, 2008.
- FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÀN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. G., **Novas Tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.** *Química Nova*, v.23, p. 504-511, 2000.
- GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S.M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. **Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte.** In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogénea, 2001.
- GARCIA, J. C.; SIMIONATO, J. I.; SILVA, A. E. C.; NOZAKI, J.; SOUZA, N. E. **Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide.** *Solar Energy*, article in press, 2008.
- GE, J.; QU, J.; LEI, P.; LIU, H. **New bipolar electrocoagulation – electroflotation process for the treatment of laundry wastewater.** *Separation and Purification Technology*, nº 36, p. 33-39, 2004.
- GOGATE, P.R.; PANDIT, A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions.** *Advances in Environmental Research*, v. 8, p. 501-551, 2004.
- GOLDER AK, SAMANTA AN, RAY S. **Removal of trivalent chromium by electrocoagulation,** *Separation and Purification Technology*, v. 53, p. 33–41, 2007.
- GOZZO, F. **Radical and non-radical chemistry of Fenton like systems in presence of organic substances.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 171, p. 1-22, 2005.
- HEIDMANN I.; CALMANO W. **Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 934–941, 2008.
- HOSNY, A. Y. **Separating oil from oil-water emulsion by electroflotation technique.** *Separation Technology*, n. 6, p. 9-17, 1996.

- HUANG, Y. H.; YI-FONG, H.; CHANG, P. S.; CHEN, C. Y. **Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton.** *Journal of Hazardous Materials*, p.154, 2008.
- INPE. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. <<http://www.dge.inpe.br/ozonio/indiceUVB/jan/12jan.htm>> Acesso em: Jan. de 2009
- JOST, P. T. **Tratamento de efluentes de curtume.** Confederação Nacional da indústria. 1996, p. 181.
- KAJITVICHYANUKUL, P.; LU, M.; JAMROENSAN, A. **Formaldehyde degradation in the presence of methanol by photo-Fenton process.** *Journal of Environmental Management*, v. 86, p. 545-553, 2008.
- KNITTEL, D.; SCHOLLMAYER, E. **Functional group analysis on oxidized surfaces of synthetic textile polymers.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p 83-91, 2008.
- KOBYA M, CIFTCI C, BAYRAMOGLU M, SENSOY MT. **Study on the treatment of waste metal cutting fluids using electrocoagulation.** *Separation and Purification Technology*, v. 60, p. 285–291, 2008.
- KOLTHOFF, I. M., MEDALIA, A. I. **Reactions of ferrous iron with hydrogen peroxide in absence of oxygen.** *Journal of American Chemistry Society*, p. 3777-3783, 1949.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. **Novas tendências para o tratamento de Efluentes têxteis.** *Química Nova*, v. 25, N. 1, p. 78-82, 2002.
- KURT, U.; APAYDIN, O. M.; GONULLU, M. T. **Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-fenton process.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 143, p. 33-40, 2007.
- LEAHY, J. G.; SHREVE, G. S. **The effect of organic carbon on the sequential reductive dehalogenation of tetrachloroethylene in landfill leachates.** *Water Research*, v. 34, nº. 8, p. 2390-2396, 2000

- MAKHOTKINA, O. S.; PREIST S.V.; PARKHOMCHUK, E. V. **Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photo-assisted reactions.** *Applied. Catalysis. B: Environmental*, 74, 134. 2008.
- MARTINS, M. A. **Impacto do lodo de curtume nos atributos biológicos e químicos do solo.** Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, 2005, 62p. Dissertação (Mestrado).
- MOLLAH, M.Y.A.; MORKOVSKY P.; GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. **Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation.** *Journal of Hazardous Materials*, v. B114, p. 199-210, 2004.
- MOLLAH, M.Y.A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R.; COCKE, D. L. **Electrocoagulation (EC): science and applications.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 84, p. 29-41, 2001.
- MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005, 227p, Tese (Doutorado).
- MOSTEFA, N. M.; TIR, M. **Coupling flocculation with electroflotation for waste oil/water emulsion treatment. Optimization of the operating conditions.** *Desalination*, v. 161, p. 115-121, 2004.
- MURUGANANTHAN, M.; RAJU, G. B.; PRABHAKAR, S. **Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation.** *Separation and Purification Technology*, v. 40, nº 1, p. 69-75, 2004.
- NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PARTERLINI, W. C. **Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate.** *Talanta*, v. 66, p. 86-91, 2005.
- NÚÑEZ L.; GARCIA-HORTAL J. A.; TORRADES F. **Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes.** *Dyes and Pigments*, v. 75, p. 647-652, 2007.

- OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; GOMES-NETO, J. A.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. **Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton.** *Química Nova*, v. 24, p. 188-193, 2001.
- PACHECO, J. R. **Estudo de certas potencialidades de processos oxidativos avançados para o tratamento de percolado de aterro sanitário.** Curitiba, Universidade Federal do Paraná (2004), Dissertação (Mestrado).
- PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, C. C.; BORBA, F. H.; SILVA, F. G. **Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays.** *Journal of Hazardous Materials*, article in press, 2009.
- PARANÁ, **Manual de controle de poluição hídrica em curtumes.** Secretaria de Estado de Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos (SEMA), Curitiba: IAP-GTZ , 1997.
- PARK, J. H., CHO, I. H., CHANG, S. W. **Comparasion of Fenton and Photo-Fenton processes for livestock wasterwater treatment.** *Journal of Environmental Science and Health B41*, p. 109-120, 2006.
- PERÉZ, M., TORRADES, F., DOMÈNECH, X., PERAL, J. **Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents.** *Water Research*, v. 36, p. 2703-2710, 2002.
- POLEZI, M. (2003) **Aplicação de processos oxidativos avançados (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso.** Universidade de Campinas – SP. Dissertação (Mestrado).
- POON, C. P. C., **Electroflotation for groundwater decontamination.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 550, p. 159-170, 1997.
- POULIOS I. & AETOPOULOU I. **Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO<sub>2</sub> suspensions.** *Environmental Technology*. v. 20. p 479-487, 1999.
- PRIMO, O.; RIVEIRO, M. J.; ORTIZ, I. **Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates.** *Journal of Hazardous Materials*. v.153, 2008.

- RAO, J. R.; CHANDRABABU, N. K.; MURALIDHARAN, C.; NAIR, B. U.; RAMASAMI, T.; RAO, P. G. **Recouping the wastewater: a way forward for cleaner leather processing**, *Journal of Cleaner Production*, article in press, 2006.
- REVISTA COUROBUSSINESS - Edição nº 40,v.8, Jan/Fev, 2007.
- RIVAS, F. J.; CARBAJO, M.; BELTRÁN, F.; GIMENO, O.; FRADES, J. **Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites**. *Journal of Hazardous Materials*. 15, 407, 2008.
- RODRIGUES-BARRETO M. **Degradação de espécies química de relevância ambiental utilizando-se processos oxidativos avançados**. Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba, 2001.
- SANTOS, M. R. G.; GOULART, M. O. F.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S. **The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater**. *Chemosphere*, nº.64, p. 393-399, 2006.
- SANZ, J.; DE LUIS, A. M.; ORTUELA, M.; VERONA, F. **Microwave and Fenton`s reagent oxidation of wastewater**. *Environmental Chemistry*, p. 45-50, 2003.
- SAUER, T. P.; CASARIL, L.; OBERZINER, A. L. B.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. **Advanced oxidation process applied to tannery wastewater containing Direct Black 38 – Elimination and degradation Kinetics**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 135, p. 274-279, 2006.
- SCHRANK, S. G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R.F.P.M.; SCHRODER, H. FR. **Applicability of Fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV reactions in the treatment of tannery wastewaters**. *Chemosphere*, v. 60, p. 644-655, 2005.
- SCHRANK, S. G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R.F.P.M.; SCHRODER, H. FR. **Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions**. *Chemosphere*, v. 56, p. 411-423, 2004.
- SCHRANK, S. G.; JOSE, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M. **Simultaneous photocatalytic Cr (VI) reduction and dye oxidation in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor**. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 147, p. 71-76, 2002.
- SENGIL, I. A.; KULAÇ, S.; OZACAR, M. **Treatment of tannery liming drum wastewater by electrocoagulation**. *Journal of Hazardous Materials*, Article in press, (2009).

- SHEN, F.; CHEN, X.; GAO, P.; CHEN, G. **Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater.** *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 987-993, 2003.
- SHEN, Y-S.; WANG, D-K. **Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 89, p. 267-277, 2002.
- SHOURONG, Z.; QINGGERO, H.; JUN, Z.; BINGKUN, W. **A study one dye photoremoval in TiO<sub>2</sub> suspension solution.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 108, p. 235-238, 1997.
- SILVA, R. L. B.; BARRA, C. M.; MONTEIRO, T. C. N.; BRILHANTE, O. M. **Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis consequências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro.** *Caderno Saúde Pública*, Rio de Janeiro. V.18, p.1599-1607, 2002
- SZPYRKOWICZ, L.; KELSALL, G.H.; KAUL, S.N.; FAVERI, M.F. **Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters.** *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 1579-1586, 2001.
- VANDEVIVERE, P.C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. **Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies.** *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, v.72, p.289-302, 1998.
- WISZNIOWSKI, J.; ROBERT, D.; SURMACZ-GORSKA, J.; MIKSCH, K.; MALATO, S.; WEBER, J. V. **Solar photocatalytic degradation of humic acids as a model of organic compounds of landfill leachate in pilot-plant experiments: influence of inorganic salts,** *Applied Catalysis, B*, v. 53, p. 127–137, 2004.
- XU, M. **Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process.** *Journal of Hazardous Materials*, v.148, p.103–109, 2007.