

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTU SENSU” EM ENGENHARIA
QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

**ESTUDO DO PROCESSO HÍBRIDO ELETRO-FENTON NA MELHORIA DA
EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE POLUENTES EM EFLUENTE DE
CERVEJARIA**

ISABELLA CRISTINA DALL' OGLIO

TOLEDO – PR - BRASIL

2019

ISABELLA CRISTINA DALL' OGLIO

**ESTUDO DO PROCESSO HÍBRIDO ELETRO-FENTON NA MELHORIA DA
EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE POLUENTES EM EFLUENTE DE
CERVEJARIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em **Monitoramento e Controle Ambiental.**

Orientador: Prof. Dr. Fernando R. Espinoza-Quiñones

Coorientadora: Prof. Dra. Aline Roberta de Pauli

TOLEDO – PR – BRASIL

2019

*À minha saudosa mãe e maior incentivadora,
Ana Inez Dall' Oglío (in memoriam), a melhor
mãe que eu poderia ter tido, exemplo de força e
perseverança.*

Dedico.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelo dom da vida, pela força para continuar e seguir em frente nas adversidades.

À minha amada mãe, Ana, que tristemente me deixou no início desta jornada, por ter me incentivado todos os dias e pela força que sei ainda tem me dado, mesmo não estando fisicamente presente. Mãe, você é a razão de tudo, não seria absolutamente nada sem ter sido educada e criada na luz de sua força, determinação, caráter e infinito amor, agradecer a você nunca é demais. Essa conquista é mais sua do que minha. Te amarei por todo sempre.

À minha família, por toda força que me deram ao longo desta jornada, essa conquista é tão minha quanto de vocês. Agradeço especialmente as minhas amadas primas Ângela, Rúbia, Júlia e Caroline e as tias Vercira, Regina e Dirlene, que me ajudaram em inúmeros momentos, amo vocês.

Ao meu afilhado, Pedro Ivo, por ter chegado a minha vida num período difícil, enchendo-a de alegria e inspiração para seguir em frente.

Ao meu pai, Vanderlei, minha madrastra, meus irmãos e sobrinhos pela presença e força nos últimos anos.

Ao meu orientador, o professor Dr. Fernando Espinoza Quiñones, pela orientação, dedicação, paciência, confiança e respeito ao longo destes anos. Obrigada por todo conhecimento compartilhado e pela idealização deste projeto.

À minha querida amiga e coorientadora, Dra. Aline Roberta de Pauli, por toda orientação, amizade e carinho ao longo destes anos trabalhando juntas. Sou extremamente grata por todas nossas conversas, por sua dedicação e paciência.

Aos professores do programa de pós-graduação em Engenharia Química, por toda ajuda, contribuições e ensinamentos.

Aos meus queridos amigos, Bruna Cristina, Bruna Lariane e Tiago, companheiros de graduação, pós-graduação e na vida, pela amizade e a força compartilhada e por estarem sempre ao meu lado todos estes anos. Amo vocês.

Aos colegas de pós-graduação, Caroline, Junior, João Paulo, Carina, Camila, Lara, Pablo, Claudia, Luana, Meline, Matheus, Fabrício, Marina e Jorge pelo companheirismo e amizade.

Aos meus amigos queridos e colegas Engenheiros Químicos, Yohana, César, Susana, Letícia, Lalesca e Valéria.

As acadêmicas de graduação em Engenharia Química, Izabela Rissardo e Bianca Riva, pela colaboração na parte experimental da pesquisa e amizade.

A todos os funcionários da UNIOESTE e todas as pessoas que neste período auxiliaram direta ou indiretamente na conclusão desta etapa.

A indústria cervejeira local por disponibilizar o efluente utilizado neste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
NOMENCLATURA	xiv
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Recursos hídricos e águas residuais	4
2.2. Legislações ambientais	5
2.3. Efluente de cervejaria	6
2.4. Processos convencionais para tratamento de efluentes de cervejaria	8
2.4.1. Coagulação e Floculação	8
2.4.2. Tratamentos biológicos.....	9
2.4.3. Filtração por Membrana.....	11
2.5. Tratamentos alternativos.....	11
2.5.1. Processos baseados na reação Fenton	12
2.5.2. Processos baseados na reação de eletrólise	17
2.5.3. Eletro-Fenton (EF)	25
2.6. Parâmetros físico-químicos e análise elementar de efluentes industriais... 30	
2.6.1. Cor.....	30
2.6.2. Sólidos.....	30
2.6.3. Turbidez	30
2.6.4. pH.....	31
2.6.5. Matéria orgânica	31
2.6.6. Fluorescência de Raios X por Reflexão Total – TXRF.....	32
2.7. Toxicidade de efluentes de indústria cervejeira	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1. Coleta e preservação do efluente de cervejaria	36

3.2. Caracterização do efluente de cervejaria	36
3.2.1. Cor.....	36
3.2.2. Turbidez	37
3.2.3. Demanda química de oxigênio (DQO)	37
3.2.4. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)	38
3.2.5. Carbono orgânico dissolvido (COD), carbono inorgânico dissolvido (CID) e nitrogênio total dissolvido (NTD)	38
3.2.6. Sólidos totais, fixos e voláteis	38
3.2.7. Nitrogênio amoniacal	39
3.2.8. Análises elementares	40
3.3. Determinação do peróxido de hidrogênio residual.....	41
3.3.1. Procedimento analítico	41
3.4. Testes preliminares	42
3.5. Tratamento do efluente de cervejaria por Fenton	43
3.5.1. Configuração experimental.....	43
3.5.2. Procedimento para Fenton	43
3.5.3. Planejamento experimental fatorial completo 3 ³ para Fenton	44
3.6. Tratamento do efluente de cervejaria por eletrocoagulação (EC)	46
3.6.1. Configuração experimental.....	46
3.6.2. Procedimento para a eletrocoagulação	47
3.6.3. Planejamento experimental fatorial completo 3 ³ para eletrocoagulação.....	47
3.7. Tratamento do efluente de cervejaria por eletro-Fenton.....	49
3.7.1. Configuração experimental.....	49
3.7.2. Procedimento para eletro-Fenton.....	49
3.7.3. Planejamento experimental completo 3 ³ para eletro-Fenton	50
3.7.4. Cinéticas de remoção de COD por eletro-Fenton	52
3.8. Avaliação da ecotoxicidade empregando <i>Artemia salina</i>	52

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1. Caracterização do efluente de cervejaria	54
4.2. Testes preliminares	57
4.2.1. Influência da densidade de corrente elétrica na produção de ferro por EC.....	57
4.3. Resultados do planejamento experimental para Fenton.....	58
4.4. Resultados do planejamento experimental para eletrocoagulação	67
4.5. Tratamento do efluente de cervejaria por eletro-Fenton.....	74
4.5.1. Testes preliminares para o processo eletro-Fenton.....	75
4.5.2. Resultados do planejamento experimental para eletro-Fenton	79
4.5.3. Cinéticas de remoção de poluentes por eletro-Fenton	87
4.6. Avaliação da toxicidade	94
4.7. Caracterização final do efluente de cervejaria	96
5. CONCLUSÃO	98
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Processo de produção de cerveja e geração de resíduos.....	7
Figura 2.2. Diagrama esquemático de um reator batelada de eletrocoagulação com dois eletrodos.	20
Figura 3.1. Procedimento de estudo para tratamento do efluente de cervejaria. .	35
Figura 3.2. Configuração experimental do processo Fenton.....	43
Figura 3.3. Configuração experimental para eletrocoagulação.	47
Figura 4.1. Influência do NaCl sobre a voltagem e condutividade elétrica do sistema.....	56
Figura 4.2. Avaliação do efeito da densidade de corrente elétrica durante a EC para a produção de ferro, com pH inicial igual a 3,0.....	58
Figura 4.3. Gráfico das médias marginais para a remoção de COD por Fenton.	61
Figura 4.4. Gráfico de Pareto representando os efeitos dos fatores para remoção de COD no planejamento experimental para Fenton.	62
Figura 4.5. a) Valores observados x preditos; b) Valores preditos x resíduos e c) Valores normais esperados x resíduos para a remoção para a remoção de COD no processo Fenton.....	65
Figura 4.6. Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento fatorial 3^3 para a remoção de COD quando (a) tempo fixo em 30 minutos; (b) concentração de ferro da forma Fe^{2+} fixa em 300 mgL^{-1} e (c) concentração de peróxido de hidrogênio fica em 9000 mgL^{-1}	66
Figura 4.7. Gráfico das médias marginas para a remoção de COD por eletrocoagulação.	69
Figura 4.8. Gráfico de Pareto representando os efeitos dos fatores para remoção de COD no planejamento experimental para eletrocoagulação.....	70
Figura 4.9. a) Valores observados x preditos; b) Valores preditos x resíduos e c) Valores normais esperados x resíduos para a remoção de COD na eletrocoagulação.	72
Figura 4.10. Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento fatorial 3^3 para a remoção de COD quando (a) pH inicial fixo em 5,0; (b) tempo fixo em 30 min e (c) densidade de corrente elétrica fixa em 50 Am^{-2} . ..	73

Figura 4.11. Comparação entre Fenton, EC e curva proposta para a remoção de COD por EF. Tempo de tratamento = 45 minutos e pH inicial = 3,0. Condição experimental para a reação Fenton: $[Fe^{2+}] = 300 \text{ mgL}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 9000 \text{ mgL}^{-1}$. Condição experimental para EC: $DCE = 50 \text{ Am}^{-2}$	76
Figura 4.12. Consumo de peróxido de hidrogênio e decaimento do carbono orgânico dissolvido no tratamento por Fenton em pH inicial igual a 3,0 e $[Fe^{2+}]$ igual a 300 mgL^{-1}	77
Figura 4.13. Consumo de peróxido de hidrogênio e produção de ferro nas condições de pH inicial do efluente igual a 3,0, DCE igual a 50 Am^{-2} e H_2O_2 inicial igual a 9000 mgL^{-1}	78
Figura 4.14. a) Eletro-Fenton com acréscimo de peróxido de hidrogênio a partir do tempo 0 minutos, quando não há ferro em solução e b) Eletro-Fenton realizado após 5 minutos de eletrocoagulação, quando há a quantidade de aproximadamente 150 mg L^{-1} de ferro em solução. Condições experimentais: DCE igual a 50 Am^{-2} e pH igual a 3,0.	79
Figura 4.15. Gráfico das médias marginais para remoção de COD por eletro-Fenton.....	82
Figura 4.16. Gráfico de Pareto representando os efeitos dos fatores para remoção de COD no planejamento experimental para eletro-Fenton.....	83
Figura 4.17. a) Valores observados x preditos; b) Valores preditos x resíduos e c) Valores normais esperados x resíduos para a remoção para a remoção de COD no processo eletro-Fenton.	85
Figura 4.18. Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento fatorial 3^3 para a remoção de COD quando (a) reposição de H_2O_2 fixa em 7200 mgL^{-1} ; (b) pH inicial fixo em 3,0 e (c) tempo de intervenção fixo em 5 minutos.	87
Figura 4.19. Cinéticas para a condição de pH inicial igual a 3,0.....	88
Figura 4.20. Cinéticas para a condição de pH inicial igual a 3,2.....	89
Figura 4.21. Cinéticas para a condição de pH inicial igual a 3,4.....	90
Figura 4.22. Cinética de remoção de COD, turbidez e NTD, na melhor condição experimental, com pH inicial de 3,2, DCE de 50 Am^{-2} , tempo de intervenção de 6 minutos, $[H_2O_2]$ inicial de 9000 mgL^{-1} , percentual de reposição discreta de 82,5%.	92

Figura 4.23. Comparação dos resultados finais obtidos para a remoção de COD por Fenton, EC e EF. Tempo de tratamento = 60 minutos e pH inicial = 3,2. Condição experimental para a reação Fenton: $[Fe^{2+}] = 300 \text{ mgL}^{-1}$ e $[H_2O_2]$ inicial = 9000 mgL^{-1} . Percentual de reposição de H_2O_2 para EF = 82,5%. Condição experimental para EC: DCE = 50 Am^{-2} 93

Figura 4.24. Cinética da quantidade de H_2O_2 residual na melhor condição, com pH inicial de 3,2, DCE de 50 Am^{-2} , tempo de intervenção de 6 minutos, $[H_2O_2]$ inicial de 9000 mgL^{-1} e percentual de reposição de 82,5%. 94

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Níveis das variáveis do planejamento experimental para Fenton.	44
Tabela 3.2. Condições experimentais do planejamento fatorial completo 3^3 para o processo Fenton.....	45
Tabela 3.3. Níveis das variáveis do planejamento experimental para a eletrocoagulação.	48
Tabela 3.4. Condições experimentais do planejamento fatorial completo 3^3 para a eletrocoagulação (continua).....	48
Tabela 3.5. Condições experimentais do planejamento fatorial completo 3^3 para a eletrocoagulação (continuação).....	49
Tabela 3.6. Níveis das variáveis do planejamento experimental para o EF.	50
Tabela 3.7. Condições experimentais do planejamento fatorial completo 3^3 para o processo EF.....	51
Tabela 4.1. Parâmetros de caracterização do efluente de cervejaria, seus valores e desvio padrão (dp).	54
Tabela 4.2. Condições experimentais, médias e desvio padrão das porcentagens de remoção de COD dos ensaios Fenton.	59
Tabela 4.3. Análise de variância (ANOVA) para a remoção de COD pelo processo Fenton.....	63
Tabela 4.4. Condições experimentais, médias e desvio padrão das porcentagens de remoção de COD dos ensaios de eletrocoagulação.	68
Tabela 4.5. Análise de variância (ANOVA) para a remoção de COD pela eletrocoagulação.	71
Tabela 4.6. Condições experimentais, médias e desvio padrão das porcentagens de remoção de COD dos ensaios de eletro-Fenton.	81
Tabela 4.7. Análise de variância (ANOVA) para a remoção de COD pelo processo eletro-Fenton (continua).....	83
Tabela 4.8. Análise de variância (ANOVA) para a remoção de COD pelo processo eletro-Fenton (continuação).....	84
Tabela 4.9. Condições experimentais para as cinéticas para remoção de COD por eletro-Fenton, utilizando as condições as melhores condições do planejamento experimental.	88

Tabela 4.10. Melhores resultados da cinética em torno da melhor condição para remoção de COD.	91
Tabela 4.11. Comportamento da toxicidade do efluente bruto e tratado por eletro-Fenton nas diferentes diluições e tempos de tratamento, empregando <i>Artemia salina</i>	95
Tabela 4.12. Parâmetros de caracterização final do efluente de cervejaria, pós tratamento por eletro-Fenton, seus valores e desvio padrão (dp).	96

NOMENCLATURA

ANOVA	Análise de variância
CID	Carbono inorgânico dissolvido
CL ₅₀	Concentração letal mediana
COD	Carbono orgânico dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DBOu	Demanda bioquímica máxima de oxigênio
DCE	Densidade de corrente elétrica
DQO	Demanda química de oxigênio
EC	Eletrocoagulação
EF	Eletro-Fenton
F	Constante de Faraday
I	Intensidade de corrente (A)
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
M	Metal
m _{el}	Massa do eletrodo consumida
MM	Massa molar do elemento predominante do eletrodo (g mol ⁻¹)
N	Número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do ânodo
NTD	Nitrogênio total dissolvido
ONU	Organização das Nações Unidas
PCF	Porcentagem de contribuição dos fatores
PEOA	Processos Eletroquímicos de Oxidação Avançados
PFR	Reator de leito fluidizado
POA	Processos Oxidativos Avançados
R ²	Coefficiente de correlação
R _{ajustado}	Coefficiente de correlação ajustado
T	Tempo de aplicação da corrente (s)
TXRF	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
UNT	Unidades Nefelométricas de Turbidez

DALL' OGLIO, Isabella Cristina. **Estudo do processo híbrido eletro-Fenton na melhoria da eficiência da remoção de poluentes em efluente de cervejaria.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2019. 112 p.

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi estudar o processo híbrido eletro-Fenton (EF), na remoção de poluentes em efluente de cervejaria, investigando os parâmetros operacionais para a melhoria da eficiência do processo. Para a realização do tratamento, primeiramente foram determinadas as melhores condições de operação para o processo Fenton e para a eletrocoagulação (EC), a fim de encontrar as melhores condições para a hibridização. Para o EF, construiu-se um reator com 6 eletrodos de ferro, tendo uma área efetiva de 300 cm^2 e um volume efetivo de efluente de 1,0 L. Foram propostos planejamentos experimentais 3^3 para os processos Fenton, EC e EF. A partir dos planejamentos propostos para Fenton e EC encontrou-se as concentrações de peróxido de hidrogênio e ferro necessárias para a realização da hibridização (9000 mgL^{-1} e 300 mgL^{-1} , respectivamente), assim como a densidade de corrente elétrica (DCE) necessária para gerar a concentração de ferro requerida (50 Am^{-2}). A partir de testes preliminares para a investigação do consumo de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) pelo processo EF, verificou-se a necessidade de realizar a reposição deste reagente ao longo do processo, de forma a manter as condições de tratamento. Utilizando-se o tempo de tratamento de 30 min e DCE em 50 Am^{-2} , realizou-se o planejamento para EF, variando-se os seguintes parâmetros: pH inicial, tempo de intervenção e % de reposição de H_2O_2 . A resposta aos tratamentos foi interpretada empregando a análise das superfícies de resposta, verificando-se pela análise de variância (ANOVA) que os modelos matemáticos se ajustaram bem aos dados experimentais. A partir da faixa onde encontrou-se a melhor condição de remoção carbono orgânico dissolvido (COD) obtida pelo EF, foram realizados experimentos cinéticos, encontrando-se por fim a melhor condição de tratamento, com pH inicial de 3,2, tempo de intervenção de 6 min e uma reposição de H_2O_2 de 82,5% em relação ao inicial, sendo observada

nesta condição, uma eficiência de remoção de COD de aproximadamente 90% e uma considerável redução da toxicidade, evidenciada pelo valor da CL₅₀ (71%).

Palavras chave: efluente de cervejaria, eletrocoagulação, Fenton, eletro-Fenton, planejamento experimental.

DALL' OGLIO, Isabella Cristina. **Study of the electro-Fenton hybrid process in improving the efficiency of the removal of pollutants in brewery wastewater.** Master Thesis in Chemical Engineering. West Parana State University. 2019. 112 p.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the electro-Fenton (EF) hybrid process in the removal of pollutants from brewery wastewater, investigating the operational parameters to improve process efficiency. In order to perform the treatment, the best operating conditions for the Fenton and electrocoagulation (EC) processes were first determined to find the best conditions for the hybridization. For EF, a reactor with 6 iron electrodes was constructed, providing an effective area of 300 cm² and a useful volume of wastewater of 1.0 L. Complete factorial experimental designs (CFED) were proposed for the Fenton, EC and EF processes. From the proposed experimental designs for Fenton and EC, the concentrations of hydrogen peroxide and iron required to perform the hybridization (9000 mgL⁻¹ and 300 mgL⁻¹, respectively), as well as the electric current density (ECD) necessary to generate the required iron concentration (50 Am⁻²), were determined. From preliminary tests for the investigation of the consumption of hydrogen peroxide (H₂O₂) by the process EF, it was verified the necessity to carry out the replacement of this reagent throughout the process, in order to maintain the treatment conditions. Using the treatment time of 30 min and DCE of 50 Am⁻², the CFED for EF was performed, with the following parameters being varied: initial pH, intervention time and % of H₂O₂ replacement. The response to the treatments was interpreted using the analysis of the response surfaces, and it was verified by the analysis of variance (ANOVA) that the mathematical models were well adjusted to the experimental data. From the range where the best dissolved organic carbon (DOC) removal condition obtained by the EF was found, kinetic experiments were performed, and the best treatment condition was finally found, with an initial pH of 3.2, intervention time and a H₂O₂ replacement of 82.5% over the initial, with a COD removal efficiency of approximately 90% and a considerable reduction in toxicity, evidenced by the LC₅₀ value (71%).

Key-words: brewery wastewater, electrocoagulation, Fenton, electro-Fenton, experimental design.

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

A produção global de cerveja cresceu em aproximadamente 37 milhões de quilolitros entre os anos de 2004 e 2014, sendo a China o país que apresentou o maior crescimento, seguida do Brasil e do Vietnã (MAINTINGUER *et al.*, 2017). Nesse contexto, a indústria cervejeira representa um segmento importante da economia de muitos países, sendo a cerveja a quinta bebida mais consumida no mundo. A produção de cerveja consome grandes quantidades de água, sendo gerados entre 3 e 10 litros de efluente para cada litro produzido (SIMATE *et al.*, 2011). Esses efluentes têm características altamente poluentes, sendo provenientes do processo produtivo, assim como das operações de aquecimento e resfriamento, limpeza e higienização (FAKOYA & VAN DER POLL, 2012). Como resultado de todo o processo produtivo, a composição dos efluentes originados em cervejarias pode sofrer variações (BAKARE *et al.*, 2017), mas geralmente contém altas concentrações de matéria orgânica e sólidos suspensos. Muitos componentes envolvidos na produção de cerveja, como açúcares, amido solúvel, etanol e ácidos graxos voláteis, podem ser tóxicos ou genotóxicos em ambientes aquáticos dependendo da concentração (DIZGE *et al.*, 2018). Desta forma, o descarte destes efluentes em corpos hídricos pode causar sérios danos ambientais, sendo necessário o tratamento desses efluentes para minimizar a poluição ambiental.

Os efluentes de cervejaria podem ser tratados por métodos químicos, físicos, biológicos ou uma combinação desses. Métodos eletroquímicos são adequados para tratamento de efluentes de cervejaria devido ao fato de não estarem sujeitos a falhas pela variação na concentração e/ou presença de substâncias tóxicas. Além disso, requererem pequenos tempos de retenção hidráulica (JAIYEOLA & BWAPWA, 2016), e são conhecidos como tecnologias verdes uma vez que utilizam elétrons como principal reagente (GHANBARI & MORADI, 2015). Processos oxidativos avançados (POA's) também têm sido utilizados como uma alternativa às técnicas de tratamento convencionais, por fornecerem elevada eficiência, mínimo tempo de tratamento e menor produção de lodo (THIRUGNANASAMBANDHAM & SIVAKUMAR, 2015).

A Eletrocoagulação (EC) é uma importante tecnologia que combina as vantagens da coagulação, flotação e adsorção em tratamentos de água e efluentes (DIZGE *et al.*, 2018) cujas características do processo dependem da natureza do eletrodo. A eletrocoagulação oferece muitas vantagens em relação aos processos tradicionais de tratamento, como facilidade de operação, custos baixos e baixa produção de lodo (SUNG *et al.*, 2012). Nas últimas décadas, a reação de Fenton foi eficientemente utilizada em processo de tratamento de efluentes para a remoção de contaminantes orgânicos. O processo Fenton apresenta-se como um dos POA's frequentemente utilizados, onde o íon ferroso (Fe^{2+}) é utilizado como catalisador e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como oxidante. Este processo possui a vantagem de obter boa performance e ser simples (WANG *et al.*, 2016).

Os processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOA's) baseados na reação química Fenton são métodos ecologicamente corretos que tem recebido muita atenção para tratamento de efluentes. O método PEOA mais popular é o processo eletro-Fenton (EF), que pode ter duas configurações. Na primeira, reagentes Fenton são adicionados externamente ao reator e eletrodos inertes com alta capacidade catalítica são usados e na segunda configuração, somente peróxido de hidrogênio é externamente adicionado e Fe^{2+} é provido por eletrodos de ferro (NIDHEESH & GANDHIMATHI, 2012). Comparado com o processo Fenton tradicional, o eletro-Fenton permite maior controle do processo e é considerado um processo de tratamento para águas residuárias promissor.

Poucas informações sobre a toxicidade de efluentes de cervejarias encontram-se disponíveis, evidenciando a necessidade do estudo toxicológico deste efluente. É importante acompanhar a toxicidade de efluentes tratados, para verificar a possibilidade de formação de possíveis compostos recalcitrantes e a eficiência dos processos na redução da toxicidade.

Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho foi estudar a capacidade de remoção de matéria orgânica em um efluente de cervejaria empregando o processo híbrido eletro-Fenton, a partir do pressuposto da combinação entre os processos Fenton e eletrocoagulação. Para isso, foram realizados planejamentos experimentais para os processos Fenton e eletrocoagulação a fim de encontrar as melhores condições de operação para realização da hibridização. Após a determinação de tais condições, um planejamento fatorial completo para o

processo eletro-Fenton foi proposto, encontrando a melhor condição para o tratamento do efluente de cervejaria. Além da avaliação de parâmetros físico-químicos e elementares, foram realizados bioensaios de toxicidade para maximizar a proteção ambiental com relação ao descarte desse efluente em corpos hídricos.

Para melhor entendimento e apresentação, este trabalho foi dividido em cinco capítulos. O Capítulo 1 traz uma breve introdução sobre o tema e os objetivos do trabalho, seguido por uma revisão bibliográfica sobre os variados tópicos envolvendo a temática da geração de efluentes de cervejaria, as técnicas de tratamento tradicionalmente empregadas e a técnica emergente do eletro-Fenton, apresentada no Capítulo 2. No Capítulo 3 são apresentadas as metodologias empregadas neste estudo, sendo abordados os materiais e métodos necessários na coleta, análises e tratamento do efluente de cervejaria. No Capítulo 4 são mostrados os resultados obtidos em testes preliminares, nos planejamentos experimentais avaliando a capacidade de remoção de carbono orgânico dissolvido, as melhores condições operacionais obtidas e também os resultados da cinética. Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas neste estudo.

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Recursos hídricos e águas residuais

Estima-se que 97,5% da água existente no mundo é salgada e não é adequada ao consumo direto ou irrigação de plantações. Dos 2,5% de água doce, grande parte se mostra de difícil acesso, pois está concentrada nas geleiras, 30% são águas subterrâneas (armazenadas em aquíferos) e 1% encontra-se nos rios (BRASIL, 2018). Dentro deste contexto, o Brasil é um país privilegiado, pois possui a maior reserva de água doce da Terra, estimada em 12% do total mundial (BRASIL, 2018).

A água relaciona-se com toda a vida existente por meio de sua interação com os demais elementos que compõem a sua bacia hidrográfica. Portanto, a água está em tudo, sendo essencial para todas as formas de vida. Desde que o homem passou a viver em sociedades e reconheceu a importância de controlar a disponibilidade de água potável, surgiram as primeiras tentativas da humanidade de modificar o ambiente natural (ZAMPIN & RIBEIRO, 2013).

No final do século XIX, o conceito atual de saneamento começou a ser implementado (SALGOT & FOLCH, 2018). Como relatado por Vieira & Barcellos (2011), o desenvolvimento das sociedades promove o aumento de problemas ambientais, sendo a poluição das águas uma consequência natural, que contribui com a redução de sua oferta para o planeta, e nesse caso, várias são as consequências desta poluição, resultando na diminuição da qualidade, bem como da quantidade de água disponível para uso.

A poluição vai existir toda vez que resíduos (sólidos, líquidos ou gasosos) produzidos por micro-organismos, ou lançados pelo homem na natureza, forem superiores à capacidade de absorção do meio ambiente, provocando alterações nas condições físicas existentes e afetando a sobrevivência das espécies (SANTOS, 2004). As atividades industriais, necessárias ao desenvolvimento socioeconômico, promovem uma quantidade grande de resíduos que, se não forem adequadamente tratados e descartados, poluem os recursos hídricos.

Diversas águas residuais podem causar danos a natureza e aos seres vivos. A presença de muitos contaminantes orgânicos na água apresenta uma séria ameaça à saúde pública, já que a maior parte deles é tóxica, mutagênica e potencialmente carcinogênica aos seres vivos. Muitos poluentes orgânicos são considerados tóxicos mesmo quando presente em concentrações muito baixas (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014).

Com isso, cada vez mais se dá atenção à necessidade da implantação de novas instalações industriais ou readequação daquelas já existentes, no intuito de minimizar o consumo hídrico, com o reuso de águas servidas ou efluentes industriais, bem como com a redução de despejos poluentes nos corpos de água, evidenciando a importância do emprego de processos de tratamento.

2.2. Legislações ambientais

No Brasil, nos anos da década de 1980, foi aprovada a legislação ambiental e os critérios de controle de sistemas hídricos e hidrelétricos. Nesse período, os países desenvolvidos enfatizaram a consideração dos impactos globais, da contaminação de aquíferos e da poluição difusa. No mesmo sentido, os anos da década de 1990 foram marcados pela ideia do desenvolvimento sustentável (VIEIRA & BARCELLOS, 2011).

Atualmente, a obrigatoriedade da preservação da qualidade da água em todo o território nacional acha-se estabelecida na Constituição Federal de 1988, como consequência do Artigo 225, que estabelece o preceito da proteção ao meio ambiente, embora inexista aí uma referência mais explícita aos recursos hídricos ou mesmo naturais (BRANCO, 1991).

Em março de 1992, a ONU redigiu um documento intitulado "Declaração Universal dos Direitos da Água". O texto contempla sobre a importância da água em que é considerado um patrimônio do planeta. Sendo essencial para vida, deve ser manipulada com racionalidade, precaução e parcimônia. O Brasil vem produzindo, desde o início do século passado, legislação e políticas que buscam paulatinamente consolidar uma forma de valorização de seus recursos hídricos.

A legislação ambiental brasileira é uma das mais completas do mundo, englobando parâmetros pré-estabelecidos físico-químicos e elementares, para descarte de efluentes em geral em corpos hídricos. Os efluentes industriais necessitam de uma atenção especial, pois seu descarte se torna muitas vezes complicado devido ao tipo de atividade industrial.

No Brasil, segundo a Resolução CONAMA n° 357 (BRASIL, 2005), o lançamento de despejos de efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderá ser feito, direta ou indiretamente, nos corpos d'água, desde que atendam às condições dispostas nesta resolução, e não venham a fazer com que os limites estabelecidos para as respectivas classes (água doce e salgada) sejam ultrapassados.

O lançamento do efluente não poderá alterar as características originais do corpo receptor, ou seja, não será permitido o despejo de efluentes que ocasionem alterações visíveis (BRASIL, 2005). Em 2011, a Resolução CONAMA n° 430 (BRASIL, 2011) complementou e alterou alguns parâmetros da Resolução n° 357.

2.3. Efluente de cervejaria

Como reportado por Arantes *et al.* (2017), a água contribui com 95% da composição da cerveja, e por essa razão, muitas cervejarias possuem poços artesianos e estão localizados em áreas amplas ao redor de rios. O efluente de cervejaria resulta de diferentes estágios da produção que geram resíduos contendo quantidades residuais de matérias-primas, incluindo sólidos, açúcares e leveduras, entre outros componentes.

Durante a produção a cerveja passa alternadamente por reações químicas e bioquímicas (brassagem, fervura, fermentação e maturação) e três separações sólido-líquido (separação do mosto, clarificação do mosto e clarificação da cerveja bruta) (FILLAUDEAU *et al.*, 2006). Dessa forma, o maior volume de efluente é gerado durante operações como filtração, descarga de equipamentos, lavagem e limpeza de tanques e *containers*, assim como de encanamentos e do próprio chão de fábrica (ARANTES *et al.*, 2017). O processo de produção de cerveja encontra-se ilustrado na Figura 2.1.

O efluente gerado em cervejarias está entre os maiores contribuintes para o aumento da poluição, devido a sua composição ter inúmeras espécies químicas orgânicas e inorgânicas. A composição do efluente gerado em cervejarias flutua significativamente como um resultado dos vários processos que ocorrem na cervejaria (SIMATE *et al.*, 2015). Em particular, este efluente possui altas concentrações de demanda química de oxigênio (DQO) e sólidos suspensos.

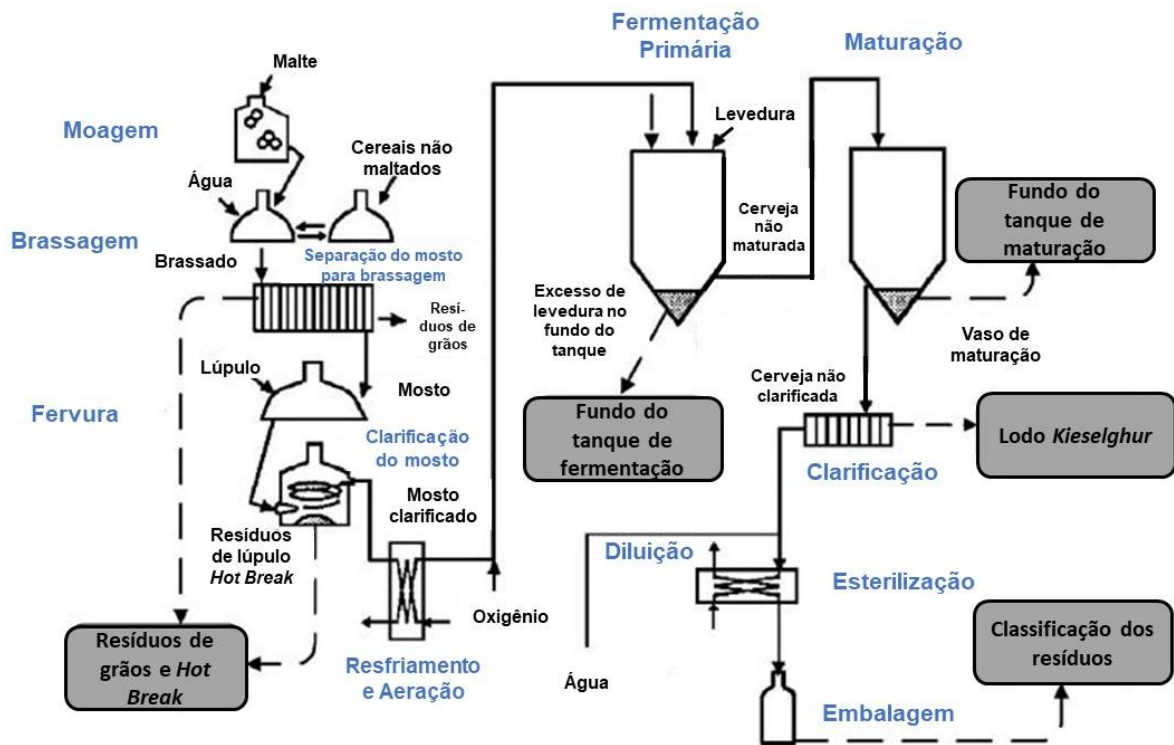


Figura 2.1. Processo de produção de cerveja e geração de resíduos.
 Fonte: Adaptado de Fillaudeau *et al.* (2006).

Como resultado da poluição ao meio ambiente e as águas, as indústrias cervejeiras necessitam tratar totalmente seu efluente. Para isso, deve-se selecionar um processo que seja eficiente para lidar com as flutuações de carga orgânica e outras características deste efluente, mantendo o custo capital e operacional tão baixo quanto possível (SIMATE *et al.*, 2015). Desta forma, vários tratamentos convencionais e alternativos vem estudados na busca de um tratamento eficiente para águas residuais de industrias cervejeiras.

2.4. Processos convencionais para tratamento de efluentes de cervejaria

Simate *et al.* (2015) reportam que entre os processos convencionais para tratamento de efluentes de cervejaria incluem-se, ajuste de pH, sedimentação para redução de sólidos suspensos usando clarificantes, seguido de tratamento biológico. Cada método tem suas vantagens e desvantagens, e a remoção de contaminantes utilizando essas tecnologias pode ser complexo e custosa, já que em muitos casos o tratamento completo destes efluentes requer varias etapas e utilização de métodos de purificação e polimento.

Em geral, o tratamento do efluente de cervejaria é realizado a partir de processo tradicionais aplicados a outros efluentes líquidos industriais, sendo que esses processos podem ser físico-químicos, tal como a coagulação, floculação e processos de separação por membrana, entre outros ou biológicos (processos aeróbios e anaeróbios), que serão descritos nos próximos tópicos. Geralmente pré-tratamentos tais como os processos físicos de filtração, flotação ou sedimentação; químicos como acidificação, desinfecção e adsorção e biológico (SIMATE *et al.*, 2015), são necessários.

2.4.1. Coagulação e Floculação

Os processos de coagulação e floculação são uma parte central e importante no tratamento de água e efluentes, onde a coagulação implica a etapa em que partículas são desestabilizadas (por um coagulante) e isso pode incluir a formação de pequenos agregados pelo movimento Browniano (coagulação pericinetica). A floculação é a etapa subsequente, em que grandes agregados (floculados) são formados pela ação do cisalhamento (GREGORY, 2006; SIMATE *et al.*, 2011). A movimentação Browniana é o movimento aleatório do coloide causado pelo bombardeamento das moléculas do meio da dispersão e este movimento tem um efeito desestabilizador sobre a dispersão coloidal, resultando na agregação (CLARK *et al.*, 1995; DROSTE, 1997).

A aplicação do processo de coagulação sobre o meio a ser tratado irá promover a desestabilização e agregação inicial da matéria coloidal ou substâncias dissolvidas, pela adição de produtos químicos (RICHTER & NETTO, 1991). Para

desestabilizar as impurezas faz se necessário alterar suas características físico-químicas, por meio do processo de coagulação, geralmente, realizado com sais de alumínio e ferro, que resultam em um fenômeno químico onde ocorrem reações do coagulante com a água, formando espécies hidrolisadas com a carga positiva e o surgimento do fenômeno físico que consiste no transporte das espécies hidrolisadas, para que haja contato com as impurezas presentes. (VALENZUELA, 2008).

A adição de eletrólitos à solução causa a desestabilização dos coloides hidrofóbicos. A introdução de um eletrólito estranho ao sistema coloidal provoca aumento da densidade de carga da camada difusa e a mesma diminui o seu tamanho, levando à coagulação das espécies envolvidas. Assim, quando a concentração iônica é relativamente elevada, ocorre aumento na concentração de íons da camada difusa, a qual, para permanecer eletricamente neutra tem seu volume reduzido, de forma que as interações de Van der Waals sejam dominantes diante das forças eletrostáticas repulsivas (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

O mecanismo de coagulação-floculação das impurezas que estão contidas nas águas residuais ou efluente industrial depende do tipo de coagulante utilizado, a fim de se obter água tratada para fins domésticos, industriais ou atender a legislação para o caso de lançamento. A coagulação resulta da ação individual ou combinada, de quatro mecanismos: compressão da camada difusa, adsorção-neutralização de cargas, varredura e adsorção-formação de pontes (DI BERNARDO, 2003).

2.4.2. Tratamentos biológicos

O tratamento biológico de águas residuais pode ser aeróbico (com suprimento de oxigênio) ou anaeróbico (sem oxigênio). Os processos biológicos para tratamento de resíduos baseiam-se na atividade de uma ampla gama de microorganismos, convertendo os poluentes orgânicos biodegradáveis nas águas residuais. De fato, os efluentes da cervejaria, por apresentarem alto teor orgânico e contaminantes microbianos, são geralmente tratados por métodos biológicos (SIMATE *et al.*, 2011).

2.4.2.1. Processo aeróbio

Em sistemas aeróbios, microrganismos aeróbios degradam nutrientes mais rapidamente e com maior eficiência que em processos anaeróbios. Existem três opções de tratamento aeróbio comumente usadas: empregando lodo ativado, onde a biodigestão é realizada por microrganismos como bactérias, fungos, protozoários, e outros microrganismos aeróbicos; biofilmes, onde os microrganismos crescem anexados a um suporte; e filtros biológicos, que empregam um material de suporte fixo, com biodigestão ocorrendo no fluxo de efluentes. Entre as desvantagens de métodos aeróbios incluem dificuldades na sua aplicação devido a variabilidade físico-química das águas residuais (em termos de demanda química de oxigênio - DQO, pH e nutrientes) e, no caso dos lodos, a proliferação de microrganismos que geram quantidades excessivas de lodo que precisam ser periodicamente tratados, resultando em custos consideráveis (ARANTES *et al.*, 2017).

2.4.2.2. Processo anaeróbio

Os sistemas anaeróbios evitam a necessidade de aeração, resultando na degradação da matéria orgânica a partir de lagoas ou reatores que tem baixo consumo energético e baixa geração de lodo. No entanto, esses processos são lentos e muitas vezes incapazes de reduzir a carga orgânica, exigindo o uso de um processo aeróbico subsequente. O sistema anaeróbio mais comum em cervejarias é o reator do tipo UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*, em português reator anaeróbio de manta de lodo), no qual o lodo anaeróbio está presente em forma granular e o afluente é bombeado de baixo para cima, em um tanque vertical. Os substratos residuais são processados por microrganismos que liberam o biogás, que se acumula na fase superior do reator, juntamente com lodo granular e efluente. No topo do reator há um separador trifásico que separa a biomassa do biogás e águas residuais (METCALF & EDDY, 2003; ARANTES *et al.*, 2017).

Outro tipo de reator aeróbio aplicado ao tratamento de efluentes de cervejaria é o PFR (reator de leito fluidizado) onde o efluente segue um fluxo

ascendente. Este reator é aplicável a águas residuais facilmente degradáveis. Velocidades altas de subida causam uma expansão do meio suporte, geralmente areia ou carvão ativado, no qual ativo biomassa anaeróbica é depositada e pelo contato entre o efluente de cervejaria e biomassa, sendo o biogás é produzido e coletado no topo do o reator (METCALF & EDDY, 2003; CHEN *et al.*, 2016; ARANTES *et al.*, 2017).

2.4.3. Filtração por Membrana

A filtração por membrana tem a vantagem de remover não apenas sólidos suspensos e compostos orgânicos, mas também contaminantes inorgânicos como os metais pesados (KURNIAWAN *et al.*, 2006). Ela pode ser dividida em quatro categorias, dependendo do tamanho efetivo do poro da membrana e do tamanho do poro da impureza a ser removida, sendo elas: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e hiperfiltração. Existem duas maneiras de operação na filtração com membrana: filtração em fluxo cruzado e filtração *dead end*. Na filtração *dead end*, toda alimentação escoar pela membrana (como permeado) para que as impurezas maiores que os poros fiquem retidas no módulo de filtração. Já a filtração em fluxo cruzado se dá com o escoamento da alimentação paralelo a superfície da membrana, com apenas uma proporção passando pela membrana. As impurezas retidas permanecem no retentado, que é recirculado (SIMATE *et al.*, 2011).

Normalmente, no tratamento de efluentes é utilizada a nanofiltração para remoção de matéria orgânica. Essa tecnologia foi utilizada por Braeken *et al.* (2004) na tentativa de tratar o efluente de cervejaria para reciclo, alcançando 70% de remoção de DQO em um efluente pré-tratado biologicamente. Normalmente o tratamento por filtração com membranas é utilizado após um pré-tratamento, o que acarreta em maiores custos de operação (BRAEKEN *et al.*, 2004; SIMATE *et al.*, 2011).

2.5. Tratamentos alternativos

Muitos poluentes orgânicos são considerados tóxicos mesmo quando estão presentes em concentrações baixas. Por este motivo, a remoção destes poluentes

de águas residuais é uma prioridade e, no caso em que tratamentos convencionais não apresentam a eficiência necessária para sua remoção, propõe-se o desenvolvimento e aplicação de tratamentos alternativos, podendo-se destacar alguns processos e técnicas de tratamentos.

2.5.1. Processos baseados na reação Fenton

Os processos oxidativos avançados (POA's) têm sido estudados como métodos de tratamento promissores no tratamento de efluentes, principalmente orgânicos, sendo baseados na geração *in situ* de radicais livres hidroxilas (OH[·]), que possuem um forte potencial de oxidação (WANG *et al.*, 2016). Por meio do tratamento por POA's, moléculas orgânicas complexas podem ser oxidadas pelos OH[·] para moléculas orgânicas menores ou completamente mineralizados para dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O) (GHATAK, 2014). Muitos métodos de tratamento para efluentes baseados na geração de hidroxilas podem ser chamados de POA's, entre eles encontram-se os métodos baseados na reação Fenton.

Os POA's são classificados de acordo com a fase reativa, como homogêneos ou heterogêneos. O processo mais utilizado é o chamado Fenton convencional, onde Fe²⁺ é usado como catalisador e peróxido de hidrogênio como oxidante. Este processo tem sido aplicado no tratamento de diversos tipos de efluentes, como por exemplo efluente de fábrica de azeite (BIANCO *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2016), têxtil (ARSLAN-ALATON, 2007; WANG *et al.*, 2016; BORBA *et al.*, 2018), com corantes (RAMIREZ *et al.*, 2005; KUŠIC *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2016) e efluente de indústria de papel e celulose (CATALKAYA *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2016).

Entre os demais processos que ocorrem por reação Fenton, destacam-se os processos Fenton-*like*, homogêneos ou heterogêneos. A diferença básica entre os processos homogêneos e heterogêneos envolve a posição em que a reação catalítica ocorre. No primeiro sistema, o processo catalítico pode ocorrer em toda a fase líquida, enquanto que no sistema heterogêneo o processo catalítico pode sempre ocorrer na superfície do catalisador (ZHANG *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2016).

Os processos Fenton-*like* heterogêneos podem ser realizados substituindo o Fe^{2+} no reagente Fenton por um catalisador sólido, enquanto os processos homogêneos ocorrem devido a combinação de H_2O_2 com outros íons metálicos ou ligantes íons-orgânicos de metais complexos (WANG *et al.*, 2016).

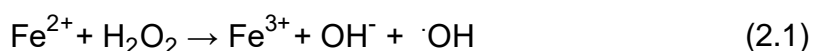
A combinação da reação Fenton com zona de radiação convencional na zona do visível e próxima ao ultravioleta acarreta uma melhor degradação de poluentes orgânicos (BABUPONNUSAMI E MUTHUKUMAR, 2014), sendo esse processo denominado foto-Fenton. No tratamento por foto-Fenton, os radicais OH^\cdot reagem de forma não seletiva com os poluentes orgânicos e podem oxidá-los (completa ou parcialmente), formando intermediários mais biodegradáveis (MÓDENES *et al.*, 2012; COLOMBO *et al.*, 2019). O processo foto-Fenton tem sido aplicado no tratamento de efluentes de curtume (MÓDENES *et al.*, 2012; BORBA *et al.*, 2013), lixiviado de aterro sanitário (HERMOSILLA *et al.*, 2009; COLOMBO *et al.*, 2019), poluentes farmacêuticos (MÉNDEZ-ARRIAGA *et al.*, 2010), entre outros.

Além dos processos citados, pode-se empregar a reação Fenton em conjunto com energia elétrica (eletro-Fenton, foto-eletro-Fenton), energia solar e micro-ondas (sono-foto-Fenton ou sono-eletro-Fenton). Neste trabalho, será abordado o emprego da reação Fenton e do eletro-Fenton na remoção de matéria orgânica de um efluente de cervejaria.

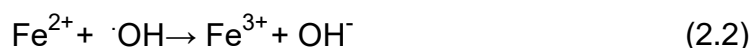
2.5.1.1. Reação Fenton

O processo Fenton foi documentado pela primeira vez a mais de um século atrás, por H.J.J. Fenton (1894), quando ele demonstrou a rápida e forte oxidação de ácido tartárico em condições ácidas empregando peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de uma pequena quantidade de Fe^{2+} , sendo que a mistura $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ficou conhecida como reagente Fenton (ALVAREZ-GALLEGOS & SILVA-MARTÍNEZ, 2017). H_2O_2 pode ser decomposto em água e oxigênio por rotas enzimáticas e não enzimáticas. A oxidação por H_2O_2 por si só não é eficiente apenas em altas concentrações de alguns compostos refratários, como compostos organoclorados e compostos inorgânicos (NEYENS & BAEYENS, 2003).

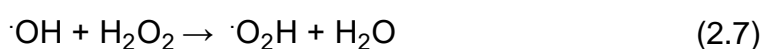
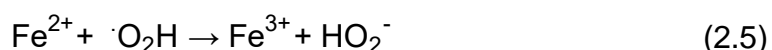
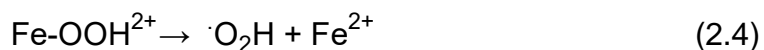
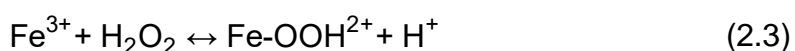
Segundo Babuponnusami & Muthukumar (2014), nas últimas décadas a importância das reações envolvendo radicais hidroxilas foi reconhecida. No passado recente, a reação Fenton foi utilizada eficientemente no tratamento de efluentes para a remoção de muitos compostos poluentes. O mecanismo tradicionalmente descrito do processo Fenton encontra-se representado nas Equações (2.1) a (2.11). A Equação (2.1) é reconhecida como reação Fenton e implica a oxidação do íon ferroso para férrico para decompor o peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila, em condições ácidas ($\text{pH} \leq 4$) (NEYENS & BAEYENS, 2003; MUNOZ *et al.*, 2014).



A geração de radicais envolve uma complexa sequência de reações em solução aquosa. Íons ferrosos são facilmente doadores de elétrons para radicais hidroxilas, dessa forma, a reação de decomposição do radical hidroxila pode ser representada pela Equação (2.2).

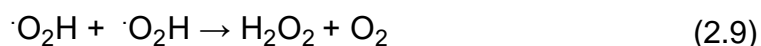


Os íons férricos formados podem catalisar H_2O_2 causando sua decomposição em água e oxigênio. Íons ferrosos e radicais também são formados nas reações, que estão representadas pelas Equações (2.3) a (2.7). A presença de Fe^{3+} bloqueia a continua geração de radicais hidroxilas, levando a decomposição lenta do H_2O_2 e a geração indesejada do radical hidroperoxila ($\cdot\text{O}_2\text{H}$) (LIU *et al.*, 2018). A reação que ocorre entre o peróxido de hidrogênio com íons férricos é conhecida como reação Fenton-*like*.



Pode-se observar a partir da Equação (2.7) que H₂O₂ pode atuar como um inibidor de radicais hidroxilas, assim como um iniciador (conforme Equação (2.1)). Dessa forma, é possível dizer que existem reações competindo com a reação Fenton, sendo tal fato possivelmente decorrente devido ao excesso de H₂O₂ e Fe²⁺.

Além da Equação (2.7), as reações representadas pelas Equações (2.8) a (2.10) também podem ocorrer durante o processo Fenton, sendo reações radical-radical, ou seja, reações competitivas que podem afetar negativamente o processo de oxidação (BAUTISTA *et al.*, 2008; BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014).



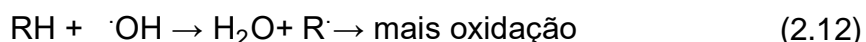
Na ausência ou presença de qualquer molécula orgânica para ser oxidada, a decomposição do peróxido de hidrogênio para oxigênio molecular e água ocorre de acordo com a Equação (2.11).



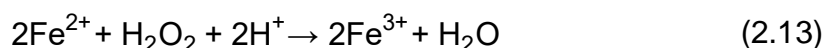
A aplicação do processo Fenton no tratamento de efluentes começou no fim de 1960 e a partir daí ficou demonstrado que o abatimento de poluentes orgânicos por este processo era dado em condições amigáveis ao meio ambiente. Desde então, o interesse principal foi mostrar que contaminantes orgânicos podem ser degradados pela abordagem convencional do processo Fenton: adicionando H₂O₂ comercial (a quantidade deve ser determinada a partir de uma série de experimentos planejados) a um reator de vidro (com volume entre 0,1 e 2 litros) contendo uma solução aquosa homogênea (agitação magnética) com moléculas orgânicas e Fe²⁺ em um pH adequado (ALVAREZ-GALLEGOS & SILVA-MARTÍNEZ, 2017).

Os radicais hidroxila podem oxidar os grupos orgânicos (RH) por meio da captação de prótons, que produzem radicais orgânicos (R[·]), que são altamente reativos e podem ser ainda mais oxidados (Equação (2.12)). Se as concentrações dos reagentes não forem limitantes, os compostos orgânicos podem ser

completamente degradados pela conversão completa em CO₂, água e, no caso de compostos orgânicos substituídos, sais inorgânicos, se o tratamento continuar.



Segundo Walling (1975), a química da reação Fenton pode ser simplificada explicando a dissociação da água, conforme a Equação (2.13). Essa equação sugere que a presença de H⁺ é necessária na decomposição de H₂O₂, indicando a necessidade de um meio ácido para produzir a quantidade máxima de radicais hidroxila. Estudos anteriores de Fenton mostraram que os níveis de pH ácido perto de 3 são geralmente ótimos para as oxidações de Fenton (LIN *et al.*, 1997; RIVAS *et al.*, 2001, MUNOZ *et al.*, 2014).



Embora o tratamento por Fenton tenha sido amplamente estudado e existem relatos de seu bom desempenho, como na degradação de fenol (YALFANI *et al.*, 2009) e no tratamento de efluente de serraria (MUNOZ *et al.*, 2014), este processo ainda apresenta desvantagens, como a faixa de pH ideal limitada para valores em torno de pH 3,0, o volume de lodo de ferro produzido e dificuldades na reciclagem do catalisador homogêneo (Fe²⁺) (WANG *et al.*, 2016).

O processo Fenton pode ser realizado sob as condições de temperatura ambiente e pressão atmosférica, no entanto, para que ele seja eficiente na remoção de poluentes, deve ser realizado nas condições de operação adequadas.

2.5.1.1.1. Parâmetros que afetam o processo Fenton

O processo Fenton é fortemente dependente do pH da solução, principalmente devido aos fatores de especiação do ferro e do peróxido de hidrogênio. Segundo Babuponnusami & Muthukumar (2014) e Wang *et al.* (2016) o pH ótimo para a realização da reação Fenton é por volta do pH 3,0. De acordo com Sedlak & Andren (1991), a produção de radicais hidroxilas na faixa de pH de 2,0-4,0 é maior. Em pH's maiores, menos radicais hidroxilas são gerados devido a presença de menos íons ferro livres, o que leva a redução do potencial de oxidação (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014). Acima do pH 4,0, H₂O₂ se

decompõe de uma maneira diferente, não contribuindo para a reação de oxidação (ZHANG *et al.*, 2005; UMAR *et al.*, 2010). A eficiência do processo, portanto, pode ser reduzida tanto por valores maiores de pH quanto em valores muito baixos.

Outro parâmetro importante na eficiência do processo empregando a reação Fenton, se trata da concentração de Fe^{2+} . Usualmente a taxa de degradação aumenta com o aumento da concentração de íon ferroso, no entanto, um aumento muito grande desse íon pode levar ao aumento de uma quantidade inutilizável de sais de ferro, que irá contribuir para aumentar o total de sólidos dissolvidos, o que não é indicado (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014). Da mesma forma, a concentração de peróxido de hidrogênio desempenha um papel crucial na eficiência global do processo de degradação.

Normalmente, tem sido observado que o percentual de degradação do poluente aumenta com o aumento da dosagem de peróxido (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014). A dosagem de peróxido deve ser determinada a partir de experimentos planejados. Assim como a dosagem insuficiente de peróxido não é indicada, pois a geração de radicais hidroxilas fica prejudicada, o excesso também não é encorajado, pois pode causar aumento na demanda química de oxigênio e este reagente em excesso pode ser prejudicial ao meio ambiente (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014; WANG *et al.*, 2016).

2.5.2. *Processos baseados na reação de eletrólise*

O processo eletroquímico apresenta grandes vantagens entre as tecnologias não convencionais de tratamento de resíduos e efluentes, uma vez que seu principal reagente, o elétron, é um reagente limpo. A eletroquímica traz vantagens como versatilidade, eficiência energética, facilidade de automação e uma excelente relação custo/benefício, em termos tecnológicos, econômicos e ambientais (SEIFRTOVÁ *et al.*, 2009).

Os processos eletroquímicos são adequados no tratamento de efluentes aquosos, já que a técnica não exige adições químicas e, de fato, os elétrons são os únicos reagentes adicionados ao processo para promover a reação. Esses

processos incluem, entre outras técnicas, a eletroxidação e eletrocoagulação (MOULI *et al.*, 2004).

Os tratamentos eletroquímicos de efluentes promovem a remoção ou a destruição de espécies poluentes, direta ou indiretamente, por meio de oxidação e/ou redução em células eletroquímicas. Este processo acontece quando há fornecimento de energia elétrica na célula e com isso ocorre a descarga de íons, havendo perda de carga pelos cátions e ânions presentes no sistema. Ao perderem cargas, os ânions cedem elétrons, sofrendo oxidação, e os cátions recebem elétrons, sofrendo redução. Essas reações acontecem entre os eletrodos mergulhados em uma solução condutora, onde se estabelece uma diferença de potencial elétrico. Nesse tipo de tratamento, as espécies poluentes podem ser removidas de gases, líquidos ou mesmo sólidos durante ou ao final de um processo industrial (LANZA, 2008; SEIFRTOVÁ *et al.*, 2009).

Em termos gerais, pode-se afirmar que a tecnologia eletroquímica oferece um meio eficiente de controle da poluição por meio de reações redox, seja por meio das reações diretas entre as espécies poluentes e as superfícies eletródicas, ou do sinergismo desses processos com o poder de espécies oxidantes ou redutoras geradas *in situ*. Deste modo, oferecem uma opção promissora para a prevenção e minimização dos problemas de poluição industrial, podendo ser conjugados ou mesmo substituir os tratamentos convencionais de efluentes e resíduos industriais (LANZA, 2008; SEIFRTOVÁ *et al.*, 2009).

Técnicas baseadas na tecnologia eletroquímica tem sido empregadas no tratamento de efluentes, sendo exemplos delas: eletrocoagulação (DE PAULI *et al.*, 2018; CHANGMAI *et al.*, 2019), eletroflotação (MAKUEI *et al.*, 2018; KOLESNIKOV *et al.*, 2019), eletroxidação (MOHD TAIB *et al.*, 2018), eletro-Fenton (BUFTIA *et al.*, 2018; MI *et al.*, 2019), foto eletro-Fenton (LIU *et al.*, 2018).

2.5.2.1. Eletrocoagulação (EC)

A eletrocoagulação (EC) é altamente utilizada no tratamento de efluentes, por ser um processo confiável e economicamente viável (EYVAZ, 2016), sendo proposta como uma técnica eficiente, já que o principal reagente é o elétron, um

reagente limpo. Ela acontece quando o ânodo de sacrifício sofre a oxidação liberando íons metálicos e o cátodo sofre a redução, ocorrendo à formação de íons hidroxilas, através da hidrólise da água. Os íons metálicos combinam-se com os íons hidroxila, formando os compostos hidróxidos metálicos, que favorecem a formação de flocos por desestabilização dos contaminantes ou partículas suspensas. A Figura 2.2 apresenta o processo da eletrocoagulação, utilizando dois eletrodos e mostrando as reações ocorrentes. Existem diversos trabalhos com variadas configurações de reatores de eletrocoagulação, alcançando na maioria dos casos a eficiente remoção de poluentes (MEAS *et al.*, 2010).

A utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluentes industriais foi reportado como eficiente por Meas *et al.* (2010), que afirmam que o processo pode ser aplicado a uma larga faixa de efluentes, sendo especialmente efetivo na remoção de contaminantes inorgânicos coloidais e patógenos, assim como demonstrando eficiência na remoção de fluoretos e compostos orgânicos. Por exemplo, Valero *et al.* (2011) demonstraram que a EC é eficiente no tratamento de efluentes de indústria de amêndoas. De Pauli *et al.* (2017) reportaram a eficiência da técnica na remoção de poluentes de lixiviado de aterro sanitário. Diversos trabalhos nos últimos anos estudaram a eletrocoagulação no tratamento de efluente com metais pesados (BARAKAT, 2010; HU *et al.*, 2017), tratamento de efluentes têxteis (PALÁCIO *et al.*, 2009; MANENTI *et al.*, 2014; LÓPEZ *et al.* 2014), efluentes com presença de arsênio (MOHORA *et al.*, 2013; SONG *et al.*, 2017), entre outros.

Nos últimos anos, novos trabalhos têm sido reportados, utilizando a eletrocoagulação no tratamento de efluentes de indústrias cervejeiras, como é o caso de Eyvaz (2016) que utilizou eletrodos de ferro e alumínio para estudar o tratamento com corrente alternada e Dizge *et al.* (2018) que empregou a eletrocoagulação e suas variações acopladas ao processo de filtração com membranas.

O processo de eletrocoagulação envolve cinco etapas: A dissolução do ânodo, a formação de íons OH^- e H_2 no cátodo, reações eletrolíticas na superfície do eletrodo, a adsorção de coagulantes nos poluentes coloidais e a remoção por sedimentação ou flotação (THIRUGNANASAMBANDHAM *et al.*, 2015; DE PAULI, 2018).

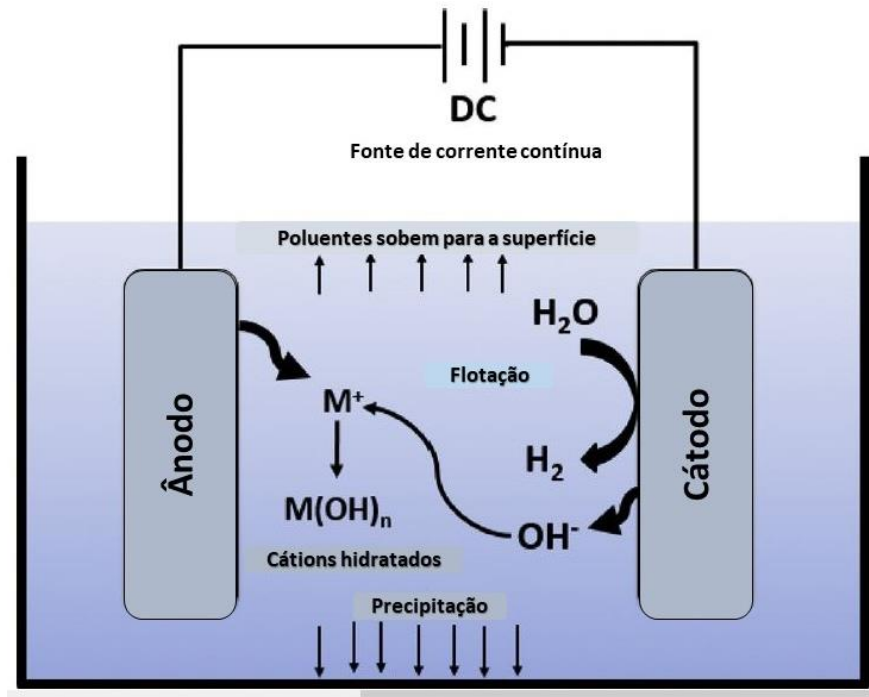


Figura 2.2. Diagrama esquemático de um reator batelada de eletrocoagulação com dois eletrodos.

Fonte: Adaptado de Moussa *et al.*, 2017.

No processo da EC, a fonte de alimentação de corrente direta é utilizada para gerar um campo elétrico pelo qual a transferência de íons ocorre entre as superfícies ativas dos eletrodos de placa imersos no reator eletrolítico. No entanto, o uso da fonte de alimentação pode levar a formação de um filme de óxido impermeável no cátodo, o que causa a passivação do eletrodo, provocando um aumento da resistência celular eletrolítica e diminuindo a transferência iônica (EYVAZ, 2016).

O mecanismo da EC é altamente dependente da química do meio aquoso, especialmente a condutividade. Além disso, outras características tais como pH, tamanho de partícula, e concentrações do constituinte químico influenciam também no processo. Para otimizar as eficiências da remoção, as características da água tais como pH, potencial de oxirredução e condutividade podem ser ajustados para contaminantes específicos (MOLLAH *et al.*, 2001; DE PAULI, 2018).

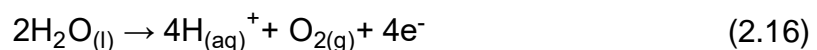
A quantidade de metal dissolvida ou depositada na eletrocoagulação é dependente da quantidade de eletricidade que passa pela solução eletrolítica. A relação entre a densidade de corrente (ou a corrente elétrica) e a quantidade de substância dissolvida é derivada da lei de Faraday (MOLLAH *et al.*, 2004).

$$m_{el} = \frac{i.t.MM}{F.n} \quad (2.14)$$

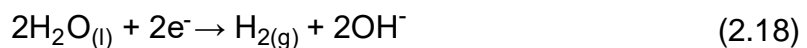
Sendo: m_{el} é a massa do eletrodo consumida; i a intensidade de corrente (A); t o tempo de aplicação da corrente (s); MM a massa molar do elemento predominante do eletrodo (g mol^{-1}); n o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do ânodo, e F a constante de Faraday (96500 C mol^{-1}).

2.5.2.1.1. Reações ocorrentes nos eletrodos

O reator de eletrocoagulação simples é composto de um cátodo e um ânodo, como pode ser exemplificado pela Figura 2.2. Quando a diferença de potencial é aplicada por meio da fonte de corrente, o material do ânodo sofre oxidação, enquanto o cátodo sofre redução. As equações que descrevem o processo eletroquímico da eletrocoagulação encontram-se a seguir (MOLLAH *et al.*, 2004). O metal constituinte do eletrodo será representado por M . As Equações (2.15) e (2.16) representam a reação que ocorre no ânodo.



As Equações (2.17) e (2.18) apresentam as reações que ocorrem no cátodo.



Se os eletrodos forem constituídos de ferro ou alumínio, os íons aquosos gerados Fe^{3+} ou Al^{3+} vão realizar reações espontâneas imediatamente para produzir os hidróxidos ou polihidróxidos correspondentes. Durante a eletrocoagulação utilizando eletrodos de ferro, ocorrem três etapas: a hidrólise, a polimerização e a precipitação. Durante essas etapas, três classes de produtos de diferentes espécies estão envolvidas: (a) hidróxidos de ferro com baixo peso

molecular ($\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{4+}$, etc; (b) polímero de ferro hidrolítico e (c) precipitados óxidos. Os íons Fe^{3+} podem sofrer hidratação dependendo do pH. Em pH's menores do que 5, podem coexistir quatro tipos diferentes de íon Fe^{3+} , enquanto na faixa de pH acima de 5 outras espécies mais complexas podem ser formadas (MAHESH *et al.*, 2016).

2.5.2.1.2. Reator de eletrocoagulação

Os reatores de eletrocoagulação com placas verticais paralelas possuem uma configuração que oferece várias vantagens práticas em relação a outras opções, uma vez que a densidade de corrente é facilmente mantida constante sobre toda a superfície do eletrodo e a incrustação do eletrodo é baixa, tornando a limpeza da placa mais fácil (GADD *et al.*, 2010; DE PAULI, 2018).

Quanto ao modo de ligação elétrica na fonte de corrente os eletrodos podem ser monopolares ou bipolares. Em uma configuração monopolar, eletrodos alternados são ligados aos terminais de polaridade oposta na fonte de alimentação e são ligados internamente um com o outro, sem contato com os eletrodos exteriores. Neste sistema, as duas faces da placa possuem a mesma polaridade. Já em uma conexão bipolar, apenas os eletrodos nas extremidades são conectados a fonte, e eletrodos de sacrifício são colocados no meio sem conexão elétrica. Cada face da placa possui uma polaridade diferente (KOBAYA & DEMIRBAS, 2015; DE PAULI, 2018).

2.5.2.1.3. Parâmetros da eletrocoagulação

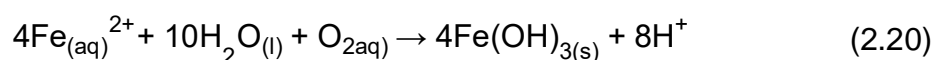
O fornecimento de corrente elétrica para o sistema de eletrocoagulação determina a quantidade íons liberados dos respectivos eletrodos. Para ferro, o valor é $1041 \text{ mg}(\text{Ah})^{-1}$. Um valor alto de corrente significa uma pequena unidade de eletrocoagulação. No entanto, quando uma corrente muito grande é usada, há uma alta chance de desperdício de energia elétrica. A densidade de corrente é a intensidade de corrente pela área do eletrodo e é um importante parâmetro de operação que determina a dosagem de coagulante (ALVER & ALTAS, 2017) e

constitui o único parâmetro operacional que pode ser diretamente controlado (BOUHEZILA *et al.*, 2011).

Para que o sistema de eletrocoagulação possa ser operado durante intervalos de tempo maiores, devem-se utilizar densidades de corrente menores. A seleção de densidade de corrente deve ser feita com outros parâmetros operacionais como pH, temperatura e vazão, para garantir uma alta eficiência atual (CHEN, 2004). A densidade de corrente pode ser determinada experimentalmente, se não houver quaisquer valores disponíveis.

Outro parâmetro importante para a realização de um processo de EC eficiente se trata do pH, uma vez que afeta a condutividade da solução, potencial zeta e a dissolução do eletrodo. No entanto, é difícil estabelecer um relacionamento claro entre o pH da solução e a eficiência da eletrocoagulação já que o pH da água tratada muda durante o processo de EC, portanto, é geralmente referido ao pH inicial da solução. Ânodos de alumínio e ferro comportam-se de uma maneira diferente durante a EC.

Ao contrário dos ânodos de alumínio, o ferro pode dissolver-se como cátions divalentes ou trivalentes, que são então hidrolisados para formar compostos de ferro insolúveis, dependendo do pH da solução e o potencial celular (Equações (2.19) e (2.20)).



Conforme reportado por Lakshmanan *et al.* (2009), a eletrólise do ferro leva à formação de Fe^{2+} , que então sofre oxidação na presença de oxigênio dissolvido e pH adequado para formar Fe^{3+} que é finalmente hidrolisado para formar $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{FeOOH}_{(s)}$ insolúvel. Durante a EC, a produção de ions hidroxila no cátodo eleva temporariamente o pH antes de ser consumido pelo Fe^{2+} gerado no ânodo, que acelera a taxa de oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} . O pH diminui então como conforme os íons OH^{-} são consumidos pelo ânodo.

Valores de pH em torno de 5-6 são bons para o desempenho da eletrocoagulação, devido ao fato de que a passivação do eletrodo é enfraquecida

pela condição de pH ácido (LU *et al.*, 2017). As espécies predominantes em condições altamente alcalinas para anodos de alumínio e ferro são Al(OH)_4^- e Fe(OH)_4^- , respectivamente. Estas espécies apresentam fraca atividade de coagulação, portanto, a eletrocoagulação torna-se mais eficiente em valores de pH mais baixos (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017). A variação do tamanho das bolhas formadas na eletroflotação também depende do pH. As bolhas de hidrogênio são menores em pH neutro, já as bolhas de oxigênio aumentam com o pH afetando a eficiência do processo (CHEN, 2004). Em faixas de pH baixos, a precipitação por floculação é dominante, enquanto em faixas de pH maiores que 6,5, predomina-se a adsorção (CHANGMAI *et al.*, 2019).

A condutividade da solução é um fator importante que afeta a eficiência e o consumo de energia da EC. Quanto maior a condutividade, menor é o consumo de energia, devido ao aumento da eficiência de remoção dos poluentes. A condutividade elétrica pode ser aumentada, adicionando ao sistema de tratamento compostos de sais. Em geral, usa-se o cloreto de sódio por ser um produto de baixo custo e não ser tóxico; porém, em altas concentrações deste sal, ocorre a liberação de grande quantidade dos íons cloro, podendo ocorrer a formação de compostos organoclorados de toxicidade considerável (CHEN, 2004; MOUSSA *et al.*, 2017).

Na realização de processos eletroquímicos, a adição de eletrólito é necessária pois evita os efeitos da migração e contribui para o aumento da condutividade elétrica. Os eletrólitos mais utilizados são os ânions cloreto, sulfato e nitrato e os cátions sódio, potássio e amônio. Em meios clorados tem-se o favorecimento do processo da EC, independentemente do material anódico utilizado devido ao poder corrosivo de cloretos, que promove a liberação da espécie coagulante.

Assim, as tensões requeridas para a eletrodissolução são consideravelmente menores na presença de cloretos do que aqueles necessários em eletrólitos à base de sulfato ou nitrato. No entanto, os eletrólitos a base de cloro são suscetíveis a reações de oxidação que produzem cloro, que se desproporciona em ácido hipocloroso e cloreto. Depois, o ácido hipocloroso é convertido em hipoclorito pelo equilíbrio ácido-base, dependendo do pH da solução tratada. Estas espécies de cloro ativo são altamente oxidantes e favorecem a oxidação química

da superfície anódica que produz a corrosão de pite (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017). Verificou-se também que a presença de íons cloro efetivamente contribui para a desinfecção da água (MOUSSA *et al.*, 2017).

O espaço entre os eletrodos está diretamente relacionado com a queda da eficiência do processo de EC, que pode ser minimizado diminuindo a distância entre o ânodo e o cátodo. No entanto, pode-se obter menor eficiência de remoção se a distância entre os eletrodos for muito pequena, impedindo diversos fenômenos necessários para a remoção de poluentes (como por exemplo a coagulação, floculação e precipitação) (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

Quando a condutividade elétrica do efluente a ser tratado for elevada, pode-se usar maior distância entre os eletrodos, já para casos em que a condutividade elétrica é baixa, distâncias menores devem ser utilizadas (CRESPILHO & REZENDE, 2004; DE PAULI, 2018).

Outro fator determinante na eliminação dos poluentes presentes, diz respeito ao tempo de eletrólise no qual a solução a ser tratada será exposta. Quando o tempo de eletrólise aumenta, a concentração de íons e seus flocos de hidróxidos aumentam na solução, levando a uma maior geração de lodo residual (KOBAYA *et al.*, 2006; MENESES *et al.*, 2012). Embora, comumente possa parecer que com a aplicação de um tratamento com maior tempo de eletrólise se atinja maior remoção de poluentes, em alguns casos (de acordo com as características da solução) em um determinado momento parte da matéria orgânica e inorgânica passível a remoção, e já coagulada, pode novamente se solubilizar, voltando a fazer parte da carga poluente presente no sistema (BOROSKI *et al.*, 2009). Desta forma, para processos onde não ocorra oxidação da matéria orgânica, o tempo de eletrólise deve ser acompanhado e investigado, para que se identifique o tempo ideal para que haja uma máxima redução da carga poluente.

2.5.3. Eletro-Fenton (EF)

Os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOA's), baseados na reação Fenton, se destacam como tecnologias emergentes para o tratamento e remediação de águas e águas residuais. Na última década, houve um

desenvolvimento significativo nos PEOA's, mostrando grande efetividade para a descontaminação de efluentes poluídos com, por exemplo, pesticidas tóxicos e persistentes, corantes orgânicos sintéticos, produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, e uma variedade de poluentes industriais (BRILLAS *et al.*, 2009).

O EF tem sido utilizado na última década para tratamento de efluentes de diversos tipos de indústrias. Ghoneim *et al.* (2011) reportaram a eficiência do processo na mineralização da concentração de corante amarelo *Sunset FCF* e Özcan & Özcan (2018) investigaram a eficiência do processo para a remoção do corante NBB (*naphthol blue black*) de águas residuais. Guan *et al.* (2018) utilizaram o processo no tratamento de efluente contendo metais. Umar *et al.* (2010), em seu estudo empregando o processo EF no tratamento de lixiviados de aterros sanitários, verificaram uma maior eficiência e menor custo comparando o processo EF com Fenton convencional.

O processo eletro-Fenton pode ter duas configurações distintas. Na primeira, reagentes Fenton são adicionados ao reator e eletrodos inertes com alta atividade catalítica são empregados como material anódico, enquanto em uma segunda configuração, apenas peróxido de hidrogênio é adicionado ao reator e Fe^{2+} é fornecido a partir de ânodos sacrificiais de ferro (ATMACA, 2009; ALVAREZ-GALLEGOS & SILVA-MARTINEZ, 2017).

Uma extensa pesquisa bibliográfica mostra que poucas informações estão disponíveis sobre o tratamento de efluentes de cervejarias usando o processo eletro-Fenton. Destaca-se o trabalho de Thirugnanasambandhama & Sivakumar (2015), que confirmaram a eficiência do processo na remoção de matéria orgânica no tratamento de efluente de indústria cervejeira.

2.5.3.1. Mecanismos do eletro-Fenton

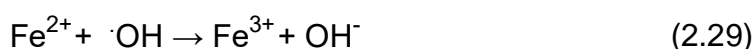
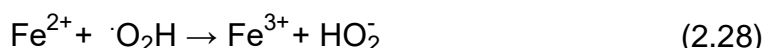
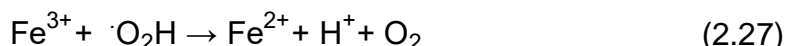
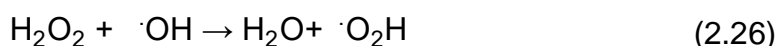
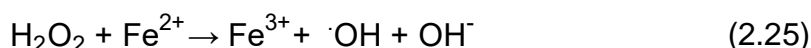
Comparado ao processo convencional de Fenton, o processo eletro-Fenton tem a vantagem de permitir um melhor controle do processo. Nesta abordagem, H_2O_2 é continuamente fornecido à solução contaminada. Além disso, a eletricidade como fonte de energia limpa é usada no processo, de modo que o processo global não cria poluentes secundários. Como o processo EF não utiliza reagentes nocivos,

é um método favorável ao meio ambiente para ser utilizado no tratamento de água e águas residuais (NIDHEESH & GANDHIMATHI, 2012).

Durante o processo EF para o tratamento de efluentes, o reagente Fenton é formado simultaneamente pela redução catódica de O_2 e Fe^{3+} . Além da redução do íon férrico, ocorre a formação de peróxido de hidrogênio. Durante a eletrólise, as reações catódicas acontecem. No entanto, pelo menos duas das seguintes reações (Equações (2.23) e (2.24)) simultâneas são esperadas (ALVAREZ-GALLEGOS & SILVA-MARTINEZ, 2017).



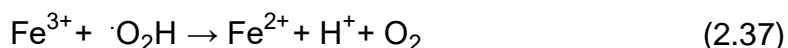
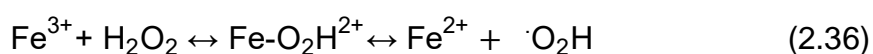
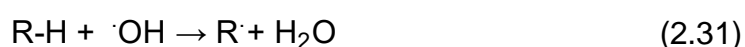
O principal mecanismo de qualquer processo que seja baseado em Fenton parte do fato do radical OH ser oxidado. Dessa forma, num sistema Fenton, o radical OH é produzido via uma reação Fenton homogênea (Equação (2.25)) e serve como a reação inicial de uma cadeia de reações Fenton (HE & ZHOU, 2017), como demonstrado a seguir.



Não importa se os reagentes Fenton são adicionados externamente ou gerados *in situ* pelo ânodo sacrificial, a Equação (2.25) produz o agente oxidante ativo $\cdot OH$. Em um sistema eletro-Fenton, a geração do radical OH também foi observada na oxidação anódica da água (Equação (2.30)).



As Equações (2.31) a (2.35) ilustram o mecanismo de degradação da matéria orgânica, onde RH denota os compostos orgânicos. Os radicais hidroxila reagem rapidamente com RH e começam uma cadeia de oxidação de radicais principalmente por abstrair um átomo de hidrogênio de ligações C-H, N-H ou OH ou então adicionando uma ligação insaturada como C=C ou anéis aromáticos (HE & ZHOU, 2017). Quanto as reações envolvendo as espécies de ferro, o ion férrico atua como um catalisador para decompor H₂O₂ em O₂ e H₂O, e uma concentração do ion ferroso pode ser regenerada (Equações (2.33) e (2.25)). Além disso, Fe²⁺ e Fe³⁺ atuam como coagulantes, melhorando ainda mais a eficiência de remoção de compostos orgânicos.



2.5.3.2. Parâmetros do processo EF

No EF, muitas reações podem ocorrer, úteis ou de interferência, o que pode ser controlado utilizando as condições operacionais adequadas, como pH inicial, concentração de H₂O₂ e de Fe²⁺, densidade de corrente elétrica e distancia entre os eletrodos. Levando-se em consideração que o eletro-Fenton pode ser considerado uma combinação dos processos Fenton e eletrocoagulação, muitos dos parâmetros que afetam estes dois processos influenciam na eficiência do EF.

O pH é um dos fatores mais importantes para o processo eletro-Fenton. Usualmente o processo Fenton é conduzido em meio ácido, sendo extensivamente relatado que o pH ótimo para o processo está em torno do pH 3,0 (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014; GUPTA & GARG, 2018). Devido à

regeneração do Fe^{2+} , através da reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 , o processo de Fenton se torna menos efetivo em pH menor do que 3,0. Em pH mais alto, a eficiência do processo EF diminui rapidamente, especialmente em pH's maiores do que 5,0 (NIDHEESH & GANDHIMATHI, 2012). Isto se deve principalmente ao fato de que o H_2O_2 é instável em solução básica. De acordo com Zhang *et al.* (2005), Zhu *et al.* (2011) e Gonhein *et al.* (2011) o pH ótimo para a realização do EF está entre 2,0 e 4,0 (NIDHEESH & GANDHIMATHI, 2012). O aumento do pH durante o processo eletro-Fenton se deve à eletrocoagulação.

A disponibilidade do Fe^{2+} é um pré-requisito essencial em um processo eletro-Fenton. Em alguns sistemas EF, do Fe^{2+} é eletrorregenerado a partir de do Fe^{3+} . Assim sendo, a concentração de Fe^{2+} ou Fe^{3+} tem um impacto significativo na eficiência global do tratamento. Geralmente a eficiência e taxa de degradação de um processo eletro-Fenton aumenta sob alta concentração de espécies de ferro, uma vez que Fe^{2+} promove a geração dos radicais hidroxila e também, uma maior concentração de espécies de ferro aumenta a força iônica da solução e, portanto, melhora a eficiência atual em um sistema EF.

No entanto, quando as espécies de ferro estão em excesso pode-se ter um efeito inverso, pois altas concentrações de Fe^{2+} ou Fe^{3+} levam a a formação de precipitado de ferro a valores de pH mais elevados e decaimento da eficiência. Portanto, a concentração ótima de íons ferrosos ou férricos deve ser avaliada para maximizar a eficiência de eletro-Fenton (HE & ZHOU, 2017).

A concentração de H_2O_2 desempenha um papel chave na eficiência do processo EF, pois influencia diretamente a quantidade máxima radicais hidroxilas presentes. Um aumento na dosagem de H_2O_2 geralmente melhora a eficiência global, devido ao aumento de $\cdot\text{OH}$. Uma concentração adequada de H_2O_2 precisa ser determinada para maximizar a eficiência em um sistema eletro-Fenton enquanto minimiza as desvantagens concomitantes (HE & ZHOU, 2017).

A densidade de corrente aplicada é a força motriz da transferência de elétrons em processo que utilizam a eletroquímica, como o eletro-Fenton. A taxa de degradação aumenta com a maior densidade de corrente resultando em menor tempo de reação, no entanto, a economia de tempo torna-se menos significativa quando a densidade de corrente é muito alta, pois maiores densidades de corrente

aumentam o consumo energético. A eficiência do processo pode diminuir sob alta densidade de corrente aplicada, uma vez que a maior densidade de corrente também acelera a ocorrência de reações colaterais (HE & ZHOU, 2017).

2.6. Parâmetros físico-químicos e análise elementar de efluentes industriais

2.6.1. Cor

A cor das águas residuais é usada para avaliar a condição dessas águas residuais, sendo medida por comparação com padrões, sendo que a unidade padrão é dada baseada na concentração de Pt-Co (platina-cobalto) em solução aquosa (APHA, 2005). Como as águas residuais sofrem decomposição anaeróbica, sua cor pode mudar, dependendo do tempo em que se encontram dispostas, em esgotos e corpos hídricos (VESILIND, 1990).

2.6.2. Sólidos

Se os sólidos são submetidos a uma alta temperatura (550°C), a fração orgânica é oxidada (volatilizada), deixando após a combustão apenas a fração inerte (não oxidada). Os sólidos voláteis representam uma estimativa da matéria orgânica nos sólidos, enquanto os sólidos não voláteis (fixos) representam a matéria inorgânica ou mineral (VON SPERLING, 2007).

2.6.3. Turbidez

A turbidez é causada por uma variedade de sólidos suspensos. A presença dessas partículas provoca a dispersão e absorção da luz, dando à água uma aparência nebulosa, esteticamente indesejável e potencialmente perigosa. Altas concentrações de turbidez podem incentivar o crescimento microbiano. Normalmente, águas residuais com a turbidez menor que 5 UNT (Unidades Nefelométricas de Turbidez) são aceitáveis. A turbidez pode causar a redução da eficiência dos tratamentos de cloração, pela proteção física aos microrganismos.

Além disto, as partículas suspensas transportam a matéria orgânica que podem provocar sabor e odor (VON SPERLING, 2017), assim como uma turbidez elevada pode suprimir a fotossíntese, afetando todo o ambiente aquático.

2.6.4. pH

O pH é a medida da concentração de íons hidrogênio na água. Pode fornecer indícios de poluição, metabolismo de comunidades ou impactos em um ecossistema aquático (ZUIN *et al.*, 2009). Organismos aquáticos são sensíveis a alterações de pH. Se o pH se encontra em um dos extremos (muito ácido ou muito alcalino), pode ser perigoso ao meio ambiente e aos organismos vivos. O pH inicial do efluente muitas vezes precisa ser corrigido antes do descarte e também antes deste efluente ser submetido a tratamentos, que funcionam mais eficientemente em determinados pH's (VON SPERLING, 2007).

2.6.5. Matéria orgânica

Em termos práticos, geralmente não é necessário classificar matéria orgânica em termos de proteínas, gorduras, carboidratos, etc. Além disso, há uma grande dificuldade em determinar as características, tratamento e eliminação de águas residuais no laboratório os vários componentes da matéria orgânica em águas residuais, em vista das múltiplas formas e compostos em que pode estar presente.

Como um resultado, métodos diretos ou indiretos podem ser adotados para a sua quantificação: métodos indiretos (medida do consumo de oxigênio, como a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), a demanda bioquímica máxima de oxigênio (DBOu) e a demanda química de oxigênio (DQO)) e métodos diretos (medem o carbono orgânico, como a medição de carbono orgânico total (COT)) (VON SPERLING, 2017).

2.6.5.1. Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO mede o consumo de oxigênio que ocorre como resultado da oxidação química da matéria orgânica, obtida através de um forte oxidante (dicromato de potássio) em meio ácido. O valor obtido é, portanto, uma indicação indireta do nível de matéria orgânica presente (VON SPERLING, 2007). A DQO é frequentemente utilizada na detecção de poluição em águas naturais e residuais (APHA,2005).

2.6.5.2. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

A demanda bioquímica de oxigênio representa a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar através de processos bioquímicos a matéria orgânica. Se trata de uma indicação indireta, portanto, do carbono orgânico biodegradável (VON SPERLING, 2007).

2.6.5.3. Carbono orgânico total (COT)

O carbono orgânico é medido diretamente, a partir de teste instrumental. O COT mede todo o carbono liberado na forma de CO₂ (VON SPERLING, 2007).

2.6.6. *Fluorescência de Raios X por Reflexão Total – TXRF*

Uma técnica analítica bem estabelecida é a de espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF), que possui um limite de detecção na ordem de microgramas por grama ou litro de amostra devido a diminuição do ruído de fundo e efeitos de matriz (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2015). A técnica TXRF é usada atualmente para determinar concentrações de elementos mais pesados, enquanto isqueiro elementos como Na, Mg e B são difíceis de quantificar devido aos seus baixos limites de detecção (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2015).

Líquidos e amostras sólidas digeridas podem ser analisadas diretamente por TXRF. Os ângulos de incidência e reflexão são de aproximadamente são 0,1°/90°.

Essa diferença na geometria causa uma reflexão total e o feixe de raios X atinge a amostra com um ângulo muito pequeno (GAMA *et al.*, 2017). As vantagens do TXRF incluem a capacidade de uso simultâneo para análise multielementar, análise quantitativa e qualitativa de amostras sólidas e líquidas, com mínima preparação, baixo volume de amostra necessário (μL ou μg), baixo ruído de fundo, calibração simples com o uso de padrões internos (IS), baixo limite de detecção (partes por bilhão - ppb), fácil operação, sem consumo de gás ou água resfriamento e análises relativamente curtas (entre 100 e 1000 s) (GUIMARÃES *et al.*, 2012; DE LA CALLE *et al.*, 2013; GAMA *et al.*, 2017). Neste trabalho, a análise elementar por TXRF foi utilizada na avaliação da concentração de ferro em solução durante os processos de eletrocoagulação e eletro-Fenton.

2.7. Toxicidade de efluentes de indústria cervejeira

Testes de toxicidade são amplamente empregados na verificação da qualidade do meio ambiente e de efluentes industriais, assim como de seu potencial poluidor para ambientes aquáticos (GARCIA *et al.*, 2013). Como as análises físico-químicas não possuem sensibilidade suficientemente alta para indicar o potencial tóxico de amostras, empregam-se organismos vivos na avaliação deste parâmetro.

A exposição a um agente tóxico pode ser aguda, quando a concentração letal do agente tóxico é liberada em um único evento e rapidamente absorvida ou crônica, quando o agente tóxico é liberado em eventos periodicamente repetidos, em concentrações subletais, durante um longo período de tempo. Os testes de toxicidade aguda avaliam uma resposta severa e rápida dos organismos aquáticos a um estímulo que se manifesta, em geral, num intervalo de 0 a 96 horas (MAGALHÃES & FERRÃO-FILHO, 2008). A concentração letal mediana (CL_{50}), se trata de um dos principais indicadores de letalidade em testes de toxicidade, correspondendo a concentração capaz de matar 50% dos indivíduos de uma população em teste (PALÁCIO *et al.*, 2012).

Entre os variados ensaios de toxicidade existentes, destaca-se o uso de cistos eclodidos de *Artemia salina* como organismo de resposta, pois são de baixo custo e facilmente encontrados no comércio, além de permanecerem viáveis por anos no estado seco (MEYER *et al.*, 1982). Além das características já citadas,

outras destacam-se, como sua ampla área de distribuição geográfica, cultura e manutenção relativamente simples, resistência a manipulação, ciclo de vida curto e existência de uma considerável quantidade de informações sobre a espécie (NUNES *et al.*, 2006).

Poucas informações sobre a toxicidade de efluentes de cervejarias encontram-se disponíveis, evidenciando a necessidade do estudo toxicológico deste efluente. É importante acompanhar a toxicidade de efluentes tratados, para verificar a possibilidade de formação de compostos recalcitrantes e a eficiência dos processos na redução da toxicidade.

Capítulo 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e as metodologias empregadas no desenvolvimento deste trabalho. A Figura 3.1 apresenta o procedimento realizado neste estudo.

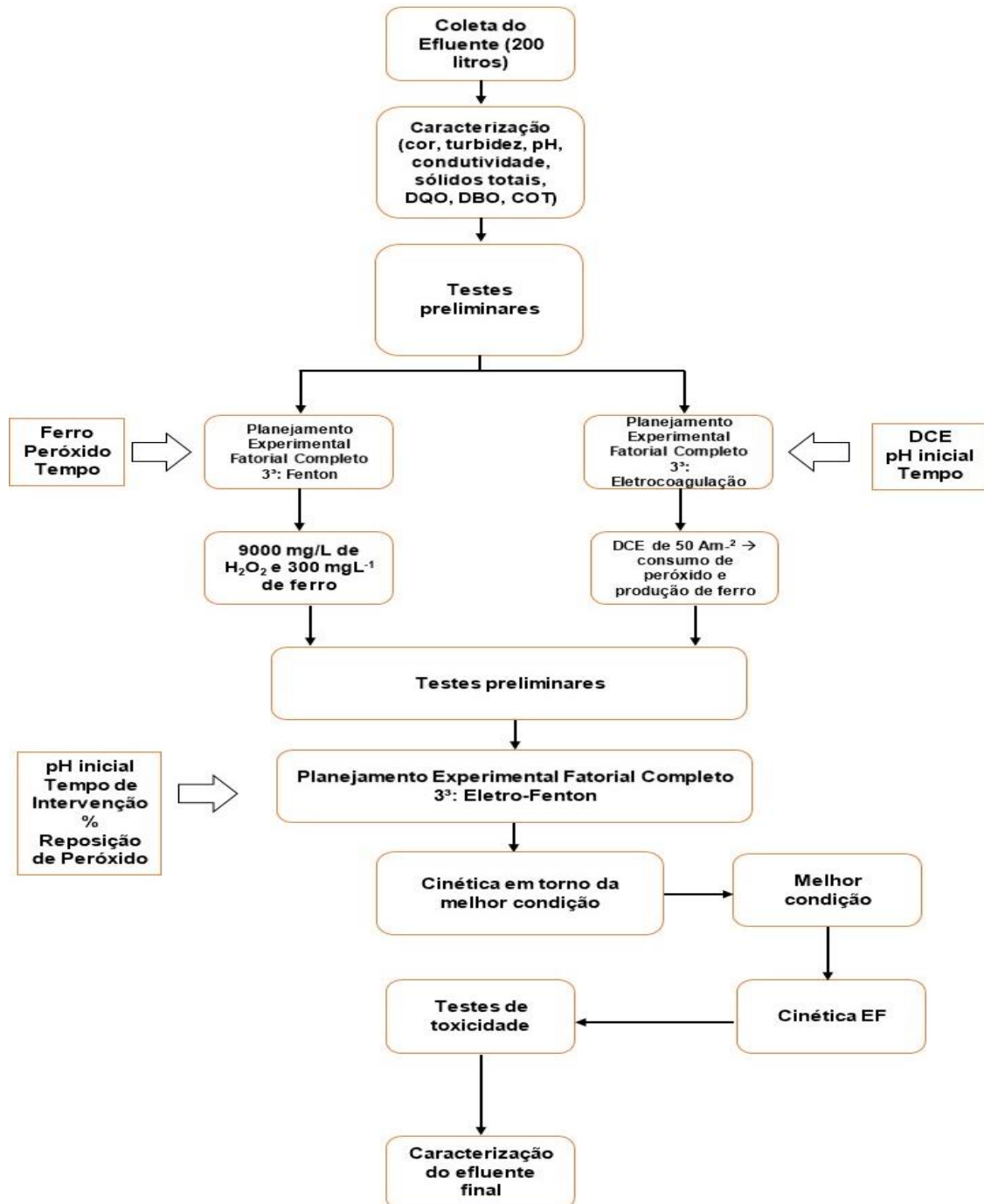


Figura 3.1. Procedimento de estudo para tratamento do efluente de cervejaria.

3.1. Coleta e preservação do efluente de cervejaria

O efluente utilizado foi coletado em uma indústria cervejeira da região Oeste do Paraná, proveniente da etapa final do processo produtivo. Foram coletados 200 litros de efluente em outubro de 2017, que foram preservados sob refrigeração a 4°C, conforme metodologia descrita no Standard Methods (APHA, 2005). Foram medidos, *in loco*, os seguintes parâmetros: temperatura, pH e condutividade elétrica utilizando um medidor multiparâmetros (Hanna, modelo HI 9828).

3.2. Caracterização do efluente de cervejaria

O efluente foi caracterizado quanto aos parâmetros físico-químicos: cor, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), carbono orgânico dissolvido (COD), carbono inorgânico dissolvido (CID), nitrogênio total dissolvido (NTD), sólidos totais, fixos e voláteis. Todas as metodologias utilizadas para a determinação dos parâmetros físico-químicos do efluente tratado e não tratado, seguiram os procedimentos descritos no Standard Methods for Examination of Water & Wastewater (APHA, 2005). A análise elementar foi realizada por fluorescência de raios X por reflexão total para verificar a presença de elementos químicos no efluente. Todas as análises foram realizadas em triplicatas, utilizando os valores médios para a reprodução dos resultados. As metodologias encontram-se descritas a seguir.

3.2.1. Cor

A cor foi avaliada no comprimento de onda de 455 nm utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (marca Shimadzu, modelo UV-1800). Foi utilizada uma curva padrão com concentrações conhecidas feita a partir de uma solução de hexacloroplatinato de potássio e cloreto cobaltoso hexahidratado, resultando em um padrão de cor APHA (2005) com concentração de 500 Pt-Co, marca Qhemis Hight Purity®. O padrão foi diluído para as concentrações de 5, 10, 20 30, 40, 50, 100, 200 e 500 Pt-Co para composição da curva padrão de Cor.

3.2.2. Turbidez

A determinação da turbidez foi realizada a partir do método nefelométrico, utilizando um turbidímetro marca Tecnal, modelo TB-1000, calibrado com padrões de 0,8 a 1000 UNT. Os resultados foram expressos em UNT (Unidade Nefelométrica de Turbidez).

3.2.3. Demanda química de oxigênio (DQO)

A DQO baseia-se na oxidação química da matéria orgânica por dicromato de potássio a temperaturas elevadas e em meio ácido contendo sulfato de mercúrio como catalisador. A análise de DQO foi realizada de acordo com o método do refluxo fechado. Primeiramente, foram preparadas as soluções, conforme descrito abaixo.

- a) Solução padrão: Pesou-se 0,8509 g de biftalato de potássio previamente seco em estufa a 100 °C que foram dissolvidos em água destilada e a solução transferida para um balão volumétrico de 1000 mL. O volume do balão foi aferido com água destilada e deionizada.
- b) Solução oxidante: Dissolveu-se 10,216 g de dicromato de potássio seco à 100 °C e 33,3 g de sulfato de mercúrio em 500 mL de água, após, foram adicionados 167 mL de ácido sulfúrico P.A. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL, e após esfriar, completou-se o volume do balão.
- c) Solução catalítica: Foram dissolvidos 10 g de sulfato de prata em 1000 mL de ácido sulfúrico concentrado.

3.2.3.1. Procedimento analítico

Em tubos de vidro adequados para digestão, foram adicionados 1,5 mL de solução oxidante, 2,5 mL da amostra e 3,5 mL da solução catalítica. Os tubos foram fechados, agitados e colocados em bloco digestor a 150 °C por duas horas. Após, foi realizada leitura em espectrômetro a 600 nm.

Para determinação da concentração, foi utilizada uma curva padrão, feita a partir da solução padrão de biftalato de potássio, com as concentrações conhecidas de 100, 200, 300, 400, 500, 550 e 600 mg O₂L⁻¹. Um padrão de DQO de concentração de 100 mg O₂L⁻¹ foi usado para aferir a curva de calibração.

3.2.4. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO)

As análises de DBO foram determinadas pelo método respirométrico utilizando o equipamento BOD Track II, marca Hach. Foram adicionadas às amostras 20 mL de inóculo, proveniente de um reator biológico. Após, as amostras foram incubadas a temperatura de 20 °C durante 5 dias, ao final do período foi registrado o consumo de oxigênio. Também foi medida a DBO do inóculo e descontado o valor da DBO medida das amostras.

3.2.5. Carbono orgânico dissolvido (COD), carbono inorgânico dissolvido (CID) e nitrogênio total dissolvido (NTD)

As medidas COD, CID e NTD foram realizadas utilizando um analisador de carbono orgânico por espectrometria NDIR (infravermelho não dispersivo) equipado com um mostrador OCT-L (Shimadzu, modelo TOC-L) e uma unidade de medição de nitrogênio total (TNM-L). O carbono orgânico foi obtido pela diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico. As amostras utilizadas foram previamente filtradas utilizando membrana para a remoção de particulados (0,45 µm) e diluídas a 20 mL com água destilada.

3.2.6. Sólidos totais, fixos e voláteis

Para análise de sólidos, utilizou-se o método gravimétrico. Para isso, cadinhos de porcelana foram acondicionados em mufla a 560 °C por 30 minutos, e após resfriamento, anotou-se o peso de cada cadinho. Em seguida, 100 mL de amostra homogeneizada foram transferidas para os cadinhos previamente pesados. Evaporou-se a amostra em banho-maria e, posteriormente, as amostras foram secas em estufa a 105 °C e acondicionadas em dessecador até o

resfriamento, realizando-se uma nova pesagem. A diferença obtida entre a massa do cadinho com amostra seca e a massa do cadinho vazio constituem os sólidos totais. Para obtenção dos sólidos fixos e voláteis, o resíduo dos sólidos totais foi submetido à ignição em mufla por 560 °C por 30 minutos e posteriormente acondicionada em dessecador pelo período de 1 hora, pesando-se em seguida. A massa obtida estabelece os sólidos fixos, já a diferença entre a massa obtida dos sólidos totais e a massa obtida nessa etapa constitui os sólidos voláteis.

3.2.7. Nitrogênio amoniacal

Para a análise de nitrogênio amoniacal, primeiramente, foi realizado o preparo de todas as soluções, conforme descrito a seguir.

- a) Tartarato de sódio e potássio: 50 g de tartarato de sódio e potássio foram colocados em um balão volumétrico de 100 mL e o volume do balão foi completado com água destilada e deionizada.
- b) Fenolftaleína: Pesou-se 1 g de fenolftaleína que foi colocado em balão volumétrico de 100 mL e o volume do balão foi completado com álcool etílico.
- c) Hidróxido de sódio 6 N: Foram pesados 240 g de NaOH P.A., que foram dissolvidos com 500 mL de água destilada e deionizada. Essa solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e o volume do balão foi completado com água destilada e deionizada.
- d) Fenato: Pesou-se 90 g de NaOH P.A., que foram dissolvidos com 400 mL de água destilada e deionizada. Em um béquer, foram adicionados 100 mL de fenol p.a. que foram misturados com 400 mL de água destilada e deionizada. Juntou-se as duas soluções, transferindo-as para um balão volumétrico de 1000 mL, o volume do balão foi completado com água destilada e deionizada.
- e) Hipoclorito de sódio 20%: Mediu-se 20 mL de hipoclorito de sódio p.a. com pipeta volumétrica que foram colocados em balão volumétrico de 100 mL, após, completou-se o volume do balão com água destilada e deionizada.

3.2.7.1. Procedimento analítico

Para determinação do nitrogênio amoniacal, 50 mL da amostra foram colocados em erlenmeyer de 125 mL, em seguida, foram adicionados: 2 gotas de tartarato de sódio e potássio, 2 gotas de fenolftaleína, 1 mL de hidróxido de sódio 6 N, 3 mL de fenato e 1 mL de hipoclorito de sódio 20%. Após a adição dos reagentes, foram aguardados 45 minutos para ocorrência da reação. A leitura foi realizada em espectrofotômetro a 635 nm, após preparo de curva padrão. O limite mínimo de detecção para esta metodologia é de $0,02 \text{ mgL}^{-1}$ de $\text{N}(\text{NH}_3)$.

3.2.8. Análises elementares

Utilizando o espectrômetro TXRF (Bruker, modelo S2 PICOFOX) e aplicando o método do padrão interno, as determinações das concentrações elementares em solução aquosa foram feitas.

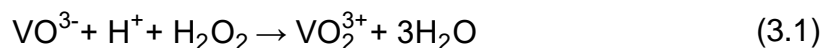
Como porta-amostra, utilizaram-se discos refletos de quartzo (30 mm de diâmetro, 3 mm), previamente limpos. O processo de limpeza dos discos foi feito primeiramente com álcool isopropílico para remoção das amostras. Em seguida os mesmos foram colocados em um suporte e mergulhados em solução de RBS 5% sob aquecimento por meia hora e então foram enxaguados com água ultrapura e colocados em solução de ácido nítrico 10% também sob aquecimento por duas horas. Após, novamente os refletos foram enxaguados com água ultrapura e deixados na água sob aquecimento por mais meia hora. Então, os refletos foram enxaguados, um a um, e deixados secar em ambiente isento de contaminantes a temperatura ambiente.

Uma alíquota de 5 μL de uma solução de silicone foi depositada no centro do porta-amostra que após seca permitiu concentrar qualquer gota aquosa no centro de sua superfície. Neste contexto, à 950 μL de amostra de efluente de cervejaria (tratadas ou não tratadas) foram adicionados 50 μL da solução padrão de gálio ($1,0 \text{ gL}^{-1}$), perfazendo uma concentração final de 50 mgL^{-1} de gálio. Alíquotas de 5 μL foram depositadas no centro dos discos refletos. As amostras foram secas em ambiente isento de contaminantes até a formação de uma camada muito fina. Os porta-amostras foram colocados no automostrador do equipamento

S2 PICOFOX. Todas as medidas de TXRF foram feitas em triplicatas com tempo de análise de 250 s.

3.3. Determinação do peróxido de hidrogênio residual

Para os experimentos empregando os processos Fenton e eletro-Fenton foi realizada a determinação do peróxido de hidrogênio residual, empregando a metodologia adaptada de Nogueira *et al.* (2005). Dessa forma, os níveis de peróxido de hidrogênio residual foram avaliados por método espectrofotométrico, no qual o peróxido de hidrogênio reage com metavanadato de amônio, o que leva à formação do cátion peroxovanádio (conforme ilustrado pela Equação (3.1)), sendo avaliado no comprimento de onda de 446 nm.



Primeiramente, foram preparadas as soluções necessárias para a determinação analítica.

- a) Solução de metavanadato de amônio: Dissolver 11,7 g de metavanadato de amônio em 55,6 mL de ácido sulfúrico 9 molL⁻¹ e aferir o balão volumétrico de 1000 mL com água destilada.
- b) Solução padrão: Dissolver 34,4 g de H₂O₂ 30 % P.A em 1000 mL de água destilada. A solução apresenta concentração de 10.000 mgL⁻¹ de peróxido de hidrogênio.
- c) Solução de trabalho: Pipetar 10 mL da solução padrão e aferir o volume do balão volumétrico para 100 mL. A solução resultante apresenta concentração de 1.000 mgL⁻¹ de peróxido de hidrogênio.

3.3.1. Procedimento analítico

Para determinação da concentração, foi utilizada uma curva de calibração com a solução padrão, nas concentrações de 0, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 200, 250 e 300 mgL⁻¹. Para a curva de calibração e o procedimento amostral adicionaram-se 2 mL de metavanadato de amônia à 1 mL de amostra e a

leitura foi realizada em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 446 nm.

3.4. Testes preliminares

Testes preliminares foram realizados para determinar as condições de operação para a hibridização de Fenton com a eletrocoagulação, que resulta no processo eletro-Fenton. Para avaliar a quantidade de ferro dissolvido em solução, foram realizados experimentos de eletrocoagulação empregando um litro de efluente, com pH previamente ajustado para 3,0 e variando a intensidade de corrente de 0,1 A a 2,5 A (densidade de corrente elétrica de $3,33 \text{ Am}^{-2}$ a $83,33 \text{ Am}^{-2}$) pelo período de 20 minutos. A intensidade de corrente elétrica empregada influencia diretamente na massa de ferro em solução, conforme descrito pela Lei de Faraday, apresentada na Equação (2.14).

O pH igual a 3,0 foi utilizado por ser o pH considerado ideal para a realização do processo Fenton, conforme reportado por Borba *et al.* (2013), Babuponnusami & Muthukumar (2014) e Wang *et al.* (2016). Em seguida, a quantidade de ferro foi avaliada utilizando a técnica TXRF.

Posteriormente, propôs-se a realização de planejamentos experimentais para o processo Fenton e a para a eletrocoagulação, com o objetivo principal de determinar as melhores concentrações de peróxido de hidrogênio e Fe^{2+} (pelo processo Fenton) e a densidade de corrente elétrica (pela eletrocoagulação). Após a realização destes planejamentos, experimentos de eletro-Fenton e Fenton foram efetuados, avaliando o consumo de peróxido de hidrogênio e a remoção de matéria orgânica, simultaneamente. A metodologia utilizada para o tratamento do efluente pelos processos citados encontra-se descrita a seguir.

3.5. Tratamento do efluente de cervejaria por Fenton

3.5.1. Configuração experimental

Para a realização dos experimentos empregando o processo Fenton foi utilizado um sistema em batelada, constituído de um béquer de borossilicato com volume total de 500 mL e um agitador magnético para garantir a homogeneidade da mistura do efluente a ser tratado e dos reagentes utilizados no processo. O peróxido de hidrogênio foi adicionado com o auxílio de uma micropipeta. A configuração experimental utilizada encontra-se ilustrada na Figura 3.2.

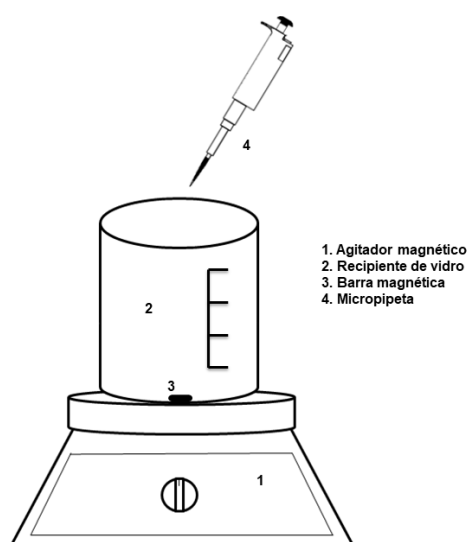


Figura 3.2. Configuração experimental do processo Fenton.

3.5.2. Procedimento para Fenton

A cada batelada foram tratados 250 mL de efluente, com o pH ajustado para 3,0. Como fonte de Fe^{2+} para a reação Fenton, utilizou-se sulfato ferroso P.A. Após o ajuste do pH do efluente, sob agitação magnética moderada, acrescentou-se o ferro e a quantidade necessária de peróxido de hidrogênio foi adicionada com auxílio de micropipeta volumétrica. A quantidade pipetada foi equivalente a concentração necessária em cada experimento. Ao final do tempo reacional indicado para cada experimento, as amostras foram armazenadas e refrigeradas para análise posterior.

3.5.3. Planejamento experimental fatorial completo 3³ para Fenton

Com o intuito de determinar as concentrações de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ferro a serem utilizadas no processo de eletro-Fenton, foi proposta a realização de um planejamento experimental fatorial completo 3³ para o processo Fenton. Após a realização de alguns testes preliminares utilizando variadas concentrações de reagentes Fenton, foram escolhidas as interações entre três parâmetros do processo, sendo eles: tempo de reação (15, 30 e 45 minutos), concentração de peróxido de hidrogênio (4000, 6500 e 9000 mgL⁻¹) e concentração de ferro (300, 450 e 600 mg L⁻¹). Foi tomada como resposta a redução da quantidade de matéria orgânica, na forma de carbono orgânico dissolvido (COD). A análise de carbono orgânico dissolvido foi escolhida como resposta por sua repetibilidade, elevada eficiência e confiabilidade. São apresentados na Tabela 3.1 os níveis e seus valores reais para cada variável investigada (q_i): concentração de ferro (q₁), concentração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (q₂) e tempo (q₃).

Tabela 3.1. Níveis das variáveis do planejamento experimental para Fenton.

Níveis	Variáveis		
	q ₁ : Ferro (mgL ⁻¹)	q ₂ : H ₂ O ₂ (mgL ⁻¹)	q ₃ : Tempo (min)
-1	300	4000	15
0	450	6500	30
+1	600	9000	45

pH inicial = 3,0

As condições de cada experimento do planejamento fatorial completo 3³ encontram-se na Tabela 3.2. A correlação entre as variáveis independentes e a resposta foram avaliadas desenvolvendo um modelo de segunda ordem, apresentado na Equação (3.2), assumindo erros aleatórios e independentes, com distribuição normal, média zero e variância constante.

Tabela 3.2. Condições experimentais do planejamento fatorial completo 3^3 para o processo Fenton.

Experimento	q ₁ : Ferro (mgL ⁻¹)	q ₂ : H ₂ O ₂ (mgL ⁻¹)	q ₃ : Tempo (min)
1	300	4000	15
2	300	4000	30
3	300	4000	45
4	300	6500	15
5	300	6500	30
6	300	6500	45
7	300	9000	15
8	300	9000	30
9	300	9000	45
10	450	4000	15
11	450	4000	30
12	450	4000	45
13	450	6500	15
14	450	6500	30
15	450	6500	45
16	450	9000	15
17	450	9000	30
18	450	9000	45
19	600	4000	15
20	600	4000	30
21	600	4000	45
22	600	6500	15
23	600	6500	30
24	600	6500	45
25	600	9000	15
26	600	9000	30
27	600	9000	45

Posteriormente, o efeito das variáveis independentes na resposta foi avaliado a partir das superfícies de resposta tridimensionais, ajustadas a partir do modelo. As análises estatísticas e o ajuste do modelo foram realizados a partir do software Statistica, considerando-se a análise de variância (ANOVA) e o teste F com nível de 5% significância.

$$Y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i q_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} q_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j<i}^k \beta_{ij} q_i q_j + \varepsilon \quad (3.2)$$

Com base na soma quadrática obtida pela ANOVA, a porcentagem de contribuição dos fatores (PCF) sobre a resposta foi calculada empregando a

Equação (3.3). Para tanto, foram avaliados os componentes do modelo quadrático e suas interações (YETILMEZSOY *et al.*, 2009; DOPAR *et al.*, 2011).

$$PCF_i = \frac{\sum SQ_i}{SQ_{linear} + SQ_{quad} + SQ_{int}} \quad (3.3)$$

Sendo PCF_i a porcentagem de contribuição do efeito i e SQ_i , SQ_{linear} , SQ_{quad} e SQ_{int} as somas quadráticas dos fatores lineares, quadráticos e interações, respectivamente.

3.6. Tratamento do efluente de cervejaria por eletrocoagulação (EC)

3.6.1. Configuração experimental

O tratamento por eletrocoagulação foi realizado utilizando um reator eletrolítico com volume útil de 1 litro de efluente, constituído de seis placas de ferro, paralelas e equidistantes em 2 cm, inserido em um recipiente de vidro com dimensões de 12 x 12 x 10 cm. As placas de ferro utilizadas possuem dimensões de 10 cm de largura, 15 cm de altura e espessura de 2 mm, totalizando uma área efetiva de 300 cm².

O sistema de eletrodos foi conectado a uma fonte de corrente contínua de modelo Instrutemp DC Power Supply – FA 1030, com intensidade de corrente máxima de 10 A e máxima tensão de 30 V. O conteúdo do reator foi mantido sob agitação magnética constante e moderada. A configuração experimental do reator de EC pode ser observada na Figura 3.3.

Conforme o descrito por Eyvaz (2016), podem-se formar camadas de óxidos no cátodo durante o processo da EC, o que diminui a eficiência do processo, pois impede a dissolução anódica e a transferência de elétrons. Por este motivo, para evitar e minimizar esse efeito, a polaridade da fonte foi invertida a cada cinco minutos, evitando a passivação do eletrodo. A cada batelada, os eletrodos foram lavados com solução aquosa de ácido clorídrico (concentração de 20%), para remover os resíduos e a camada de óxidos.

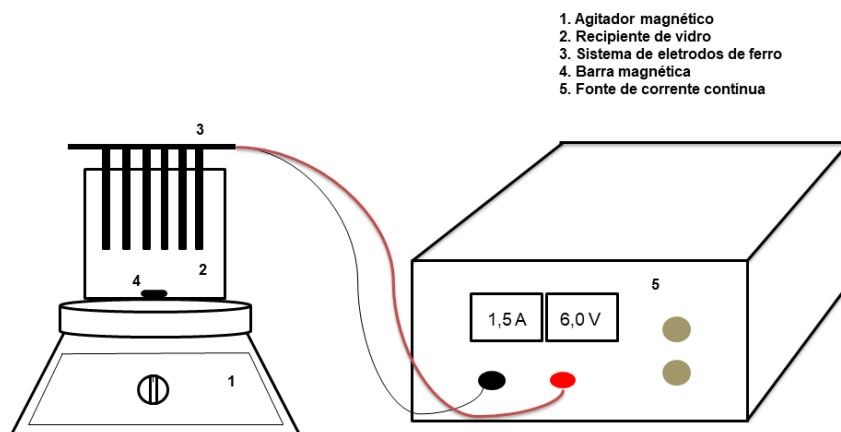


Figura 3.3. Configuração experimental para eletrocoagulação.

3.6.2. Procedimento para a eletrocoagulação

Para a realização dos experimentos de EC, antes de cada experimento, foi ajustado o pH de 1 litro de efluente, conforme requerido nos níveis do planejamento experimental, com soluções de ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} ou hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} , utilizando um pHmetro Tecnal, modelo TEC-3MP.

Em seguida, sob agitação constante e moderada, o efluente foi adicionado ao reator e NaCl foi incorporado com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica. Por fim, a intensidade de corrente equivalente a densidade de corrente elétrica foi ajustada, conforme requerido. Ao final da eletrólise, as amostras foram decantadas pelo período de 24 horas e o sobrenadante foi separado e armazenado sob refrigeração para posterior análise.

3.6.3. Planejamento experimental fatorial completo 3^3 para eletrocoagulação

Analogamente ao processo Fenton, foi proposto um planejamento experimental fatorial completo com o intuito de determinar as variáveis a serem utilizadas no processo eletro-Fenton. Os valores utilizados foram determinados a partir de testes preliminares. Dessa forma, foram escolhidas as interações entre três parâmetros importantes do processo, sendo eles: tempo de eletrólise (15, 30 e 45 minutos), densidade de corrente elétrica ($16,67$; $33,33$ e 50 A m^{-2}) e pH inicial

(3,0; 4,0 e 5,0). Foi tomada como resposta a redução da quantidade de matéria orgânica, na forma de carbono orgânico dissolvido (COD). São apresentados na Tabela 3.3 os níveis e seus valores reais para cada variável investigada (q_i): tempo (q_1), densidade de corrente elétrica (DCE) (q_2) e pH inicial (q_3).

Tabela 3.3. Níveis das variáveis do planejamento experimental para a eletrocoagulação.

Níveis	Variáveis		
	q_1 : Tempo (min)	q_2 : DCE (Am^{-2})	q_3 : pH inicial
-1	15	16,67	3,0
0	30	33,33	4,0
+1	45	50	5,0

As condições de cada experimento do planejamento fatorial completo 3^3 encontram-se na Tabela 3.4. O modelo de segunda ordem (dado pela Equação (3.2)) foi ajustado aos dados experimentais e o percentual de contribuição quadrática foi determinado utilizando a Equação (3.3), assim como no planejamento experimental de Fenton, descrito no tópico 3.5.3.

Tabela 3.4. Condições experimentais do planejamento fatorial completo 3^3 para a eletrocoagulação (continua).

Experimento	q_1 : Tempo (min)	q_2 : DCE (Am^{-2})	q_3 : pH inicial
1	15	16,67	3,0
2	15	16,67	4,0
3	15	16,67	5,0
4	15	33,33	3,0
5	15	33,33	4,0
6	15	33,33	5,0
7	15	50	3,0
8	15	50	4,0
9	15	50	5,0
10	30	16,67	3,0
11	30	16,67	4,0
12	30	16,67	5,0
13	30	33,33	3,0

Tabela 3.5. Condições experimentais do planejamento fatorial completo 3³ para a eletrocoagulação (continuação).

14	30	33,33	4,0
15	30	33,33	5,0
16	30	50	3,0
17	30	50	4,0
18	30	50	5,0
19	45	16,67	3,0
20	45	16,67	4,0
21	45	16,67	5,0
22	45	33,33	3,0
23	45	33,33	4,0
24	45	33,33	5,0
25	45	50	3,0
26	45	50	4,0
27	45	50	5,0

3.7. Tratamento do efluente de cervejaria por eletro-Fenton

3.7.1. Configuração experimental

Para a realização dos experimentos empregando o processo eletro-Fenton, utilizou-se o mesmo reator utilizado para a eletrocoagulação, descrito no tópico anterior. Para a adição de peróxido de hidrogênio foi utilizada uma micropipeta volumétrica, previamente calibrada. A configuração experimental utilizada neste estudo para o processo EF encontra-se ilustrada na Figura 3.3. Neste processo, a inversão da polaridade se torna ainda mais importante, pois a eletrodissolução do ferro para que haja íons ferro disponíveis deve acontecer de forma a favorecer a reação Fenton.

3.7.2. Procedimento para eletro-Fenton

Segundo as melhores condições de trabalho dentro das faixas estudadas nos planejamentos experimentais para o processo Fenton e a EC, foram realizados os experimentos de EF. Primeiramente, em cada batelada, o pH de 1 litro de efluente foi ajustado, conforme requerido nos níveis do planejamento experimental e pelas condições experimentais propostas, com soluções de ácido

sulfúrico 1 molL⁻¹ ou hidróxido de sódio 1 molL⁻¹. Em seguida, sob agitação moderada e constante, NaCl foi incorporado ao efluente com o objetivo de aumentar a condutividade elétrica. Peróxido de hidrogênio foi adicionado segundo o definido para cada experimento. Por fim, a intensidade de corrente da fonte foi ajustada para a melhor corrente elétrica definida, de 1,5 A (densidade de corrente de 50 Am⁻²).

Para o planejamento experimental, utilizou-se o tempo fixo de 30 minutos, definido a partir dos resultados dos planejamentos anteriores, para todos os experimentos. Durante todo o processo de tratamento, pequenas alíquotas foram retiradas para determinação de peróxido residual. Ao final do processo, as amostras foram imediatamente armazenadas sob refrigeração e decantadas.

3.7.3. Planejamento experimental completo 3³ para eletro-Fenton

Tendo determinado as melhores condições dos planejamentos para os processos de tratamento por Fenton e EC e a partir dos testes preliminares realizados com estas condições determinaram-se as variáveis e os níveis para a realização do tratamento por EF. Foram estudadas as variáveis pH inicial (2,5; 3,0 e 3,5), tempo de intervenção (5, 10 e 15 minutos) e percentual de reposição de peróxido (70, 80 e 90%). Foi tomada como resposta a redução da quantidade de matéria orgânica, na forma de carbono orgânico dissolvido (COD). São apresentados na Tabela 3.5 os níveis e seus valores reais para cada variável investigada (q_i): pH inicial (q₁), tempo de intervenção (q₂) e % de reposição de peróxido (q₃).

Tabela 3.6. Níveis das variáveis do planejamento experimental para o EF.

Níveis	Variáveis		
	q ₁ : pH	q ₂ : Tempo de intervenção (min)	q ₃ : % Reposição de H ₂ O ₂
-1	2,5	5	70
0	3,0	10	80
+1	3,5	15	90

Concentração inicial de H₂O₂ = 9000 mgL⁻¹

A produção de ferro pelo processo da eletrocoagulação foi estudada e verificou-se previamente a necessidade de adicionar peróxido de hidrogênio após um determinado tempo e não a partir do início da reação. O tempo de intervenção diz respeito ao momento no qual peróxido de hidrogênio deve ser adicionado, considerando que a quantidade de Fe^{2+} disponível deve ser suficiente para não haver desperdício deste reagente no início do processo. As condições de cada experimento do planejamento fatorial completo 3^3 encontram-se na Tabela 3.7. Conforme os planejamentos anteriores, o modelo de segunda ordem (Equação (3.2)) foi ajustado aos dados experimentais e o percentual de contribuição quadrática foi determinado utilizando a Equação (3.3).

Tabela 3.7. Condições experimentais do planejamento fatorial completo 3^3 para o processo EF.

Experimento	q ₁ : pH inicial	q ₂ : Tempo de intervenção (min)	q ₃ : % Reposição de H ₂ O ₂
1	2,5	5	70
2	2,5	5	80
3	2,5	5	90
4	2,5	10	70
5	2,5	10	80
6	2,5	10	90
7	2,5	15	70
8	2,5	15	80
9	2,5	15	90
10	3,0	5	70
11	3,0	5	80
12	3,0	5	90
13	3,0	10	70
14	3,0	10	80
15	3,0	10	90
16	3,0	15	70
17	3,0	15	80
18	3,0	15	90
19	3,5	5	70
20	3,5	5	80
21	3,5	5	90
22	3,5	10	70
23	3,5	10	80
24	3,5	10	90
25	3,5	15	70
26	3,5	15	80
27	3,5	15	90

Tempo de tratamento = 30 min

O percentual de reposição foi avaliado, pois verificou-se a partir de ensaios preliminares que a eletrocoagulação consome uma quantidade significativa de peróxido de hidrogênio nos primeiros minutos de tratamento, sem ser totalmente utilizada para a reação Fenton, já que não há ferro em solução o suficiente nos primeiros minutos.

Além disso, observou-se que o peróxido é consumido no início do tratamento com grande rapidez. Dessa forma, para manter as condições de operação para o alcance de melhores resultados, verificou-se a necessidade de repor a quantidade inicial deste agente oxidante. Nos experimentos de eletro-Fenton foi realizada a reposição de peróxido de hidrogênio de forma discreta, a cada 5 minutos.

3.7.4. Cinéticas de remoção de COD por eletro-Fenton

Após a realização do planejamento experimental e a partir das conclusões obtidas, com o intuito de investigar as variáveis tempo de intervenção e pH inicial, e observar o comportamento de remoção de COD nestas condições, fixou-se a reposição de H₂O₂ em 82,5% (equivalente a 7425 mgL⁻¹). Para tanto, utilizando o tempo de tratamento fixo de 60 minutos, foram realizados os experimentos variando o pH inicial de 3,0 a 3,4 e o tempo de intervenção de 4 a 6 minutos. Em cada experimento, a reposição de peróxido foi realizada a cada 5 minutos e alíquotas foram retiradas, para análise de residual de peróxido e COD. Os experimentos foram realizados em triplicata.

3.8. Avaliação da ecotoxicidade empregando *Artemia salina*

Para a realização do teste de toxicidade empregando *Artemia salina*, utilizou-se a metodologia descrita por Meyer *et al.* (1982). Primeiramente, preparou-se uma solução nutriente, denominada solução de Meyer, que foi utilizada como água de diluição e controle. Para tanto, empregaram-se 23 g de cloreto de sódio (NaCl), 11 g de cloreto de magnésio hexahidratado (MgCl₂.6H₂O), 4 g de sulfato de sódio (Na₂SO₄), 1,3 g de cloreto de cálcio dihidratado (CaCl₂.2H₂O) e 0,7 g de cloreto de potássio (KCl) diluídos em 1000 mL de água destilada. O pH da solução de

Meyer e das amostras foi ajustado para 9,0, empregando carbonato de sódio (Na_2CO_3).

O efluente não tratado e as amostras tratadas foram avaliadas nas diluições de 20%, 40%, 60%, 80% e 100%, em triplicata para cada condição. Na realização do bioteste foram depositadas 10 larvas de *A. salina* em tubos de ensaio contendo 5 mL da diluição, os quais foram posteriormente mantidos sob a presença de luz em ambiente isento de contaminantes pelo período de 24 horas. Foi registrado o número de artemias vivas em cada solução e estimou-se a concentração letal mediana (CL_{50}), utilizando o software Trimmed Spearman-Kärber Method, versão 1.5 (HAMILTON & RUSSO, 1977).

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do efluente de cervejaria

Após a coleta, foi realizada a caracterização do efluente utilizado neste estudo, cujos parâmetros e seus respectivos valores, são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Parâmetros de caracterização do efluente de cervejaria, seus valores e desvio padrão (dp).

Parâmetro	Valor medido (\pm dp)
pH	4,84 (\pm 0,2)
Demanda Química de Oxigênio (mg O ₂ L ⁻¹)	6900 (\pm 621)
Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg O ₂ L ⁻¹)	982 (\pm 39)
Carbono Total Dissolvido (mg CL ⁻¹)	2295 (\pm 2)
Carbono Orgânico Total Dissolvido (mg CL ⁻¹)	2280 (\pm 2)
Carbono Inorgânico Dissolvido (mg CL ⁻¹)	15 (\pm 2)
Nitrogênio Total Dissolvido (mg NL ⁻¹)	88 (\pm 2)
Nitrogênio Amoniacal (mg N-NH ₃ L ⁻¹)	14 (\pm 0,5)
Condutividade elétrica (μ Scm ⁻¹)	740 (\pm 2)
Cor (Pt-Co)	4960 (\pm 347)
Turbidez (UNT)	990 (\pm 8)
Sólidos totais (mgL ⁻¹)	478 (\pm 10)
Sólidos fixos (mgL ⁻¹)	52 (\pm 1)
Sólidos voláteis (mgL ⁻¹)	426 (\pm 10)

É possível observar a partir dos valores de DQO e COD, que o efluente de cervejaria utilizado possui um elevado teor de matéria orgânica, característica mais marcante nesses tipos de efluentes, como reportado por Simate *et al.* (2011). Existem efluentes de cervejaria com quantidades de DQO variando de 2 gL⁻¹ e 32 gL⁻¹ (ESTEVAM *et al.*, 2018). A contaminação na forma de matéria orgânica é derivada dos diversos componentes orgânicos utilizados no processo, como açúcares, etanol, ácidos graxos voláteis e amido solúvel, sendo que os valores de DQO e COD mostram-se representativos dos valores reportados por

Chen *et al.* (2016) e Estevam *et al.* (2018). Segundo os parâmetros de lançamentos de efluentes líquidos do Instituto Ambiental do Paraná, a quantidade máxima indicada de DQO e DBO para descarte é de 150 mgL^{-1} e 50 mgL^{-1} (PARANÁ, 2019), respectivamente. Pode-se observar que a concentração de carbono inorgânico dissolvido presente no efluente é baixa, evidenciando o caráter orgânico do mesmo, conforme o já indicado pelos valores de DQO e COD.

O pH do efluente de cervejaria pode variar numa ampla faixa (3-12), conforme reportado por diversos autores, como Eyvaz (2016) e Estevam *et al.* (2018). A variação do pH se dá pela influência da quantidade de produtos químicos utilizados na limpeza e sanitização dos equipamentos e tanques de estocagem (SIMATE *et al.*, 2011). O efluente empregado neste estudo possui um caráter levemente ácido. A quantidade de nitrogênio total foi de 88 mgL^{-1} , e deste total 14 mgL^{-1} correspondem ao nitrogênio amoniacal total. O valor máximo permitido pela legislação brasileira para descarte de efluentes (BRASIL, 2011) é de $20 \text{ mg N-NH}_3\text{L}^{-1}$, portanto, o efluente estudado apresenta concentração dentro da exigida para este parâmetro. Os níveis de nitrogênio dependem principalmente da quantidade de levedura presente no efluente e do manuseio da matéria prima (ESTEVAM *et al.*, 2018).

A condutividade elétrica das soluções é um parâmetro importante no tratamento de efluentes por processos eletroquímicos, sendo ela influenciada pela quantidade total de materiais orgânicos e inorgânicos dissolvidos em solução. Simate (2015) reporta que a condutividade do efluente de cervejaria encontra-se em média na faixa entre 244 e $471 \mu\text{Scm}^{-1}$. O valor de $740 \mu\text{Scm}^{-1}$ encontra-se acima desta faixa, no entanto, essa condutividade não se mostrou suficiente para a passagem de intensidade de corrente elétrica durante o tratamento de EC e EF. Para melhorar este parâmetro, foram realizados testes para que a condutividade fosse aumentada por meio da adição do eletrólito NaCl. Conforme apresentado na Figura 4.1, a concentração de $0,35 \text{ g NaCl}$ por litro de efluente foi suficiente para que a condutividade inicial da solução alcançar $1200 \mu\text{Scm}^{-1}$. Neste valor de condutividade elétrica, a fonte de corrente contínua opera a aproximadamente $6,0 \text{ V}$ e gera uma corrente elétrica de aproximadamente $1,5 \text{ A}$ (equivalente a densidade de corrente elétrica de 50 Am^{-2}). Esta corrente é adequada para os experimentos

propostos no estudo e permite que o tratamento tenha eficiência sem um gasto energético excessivo.

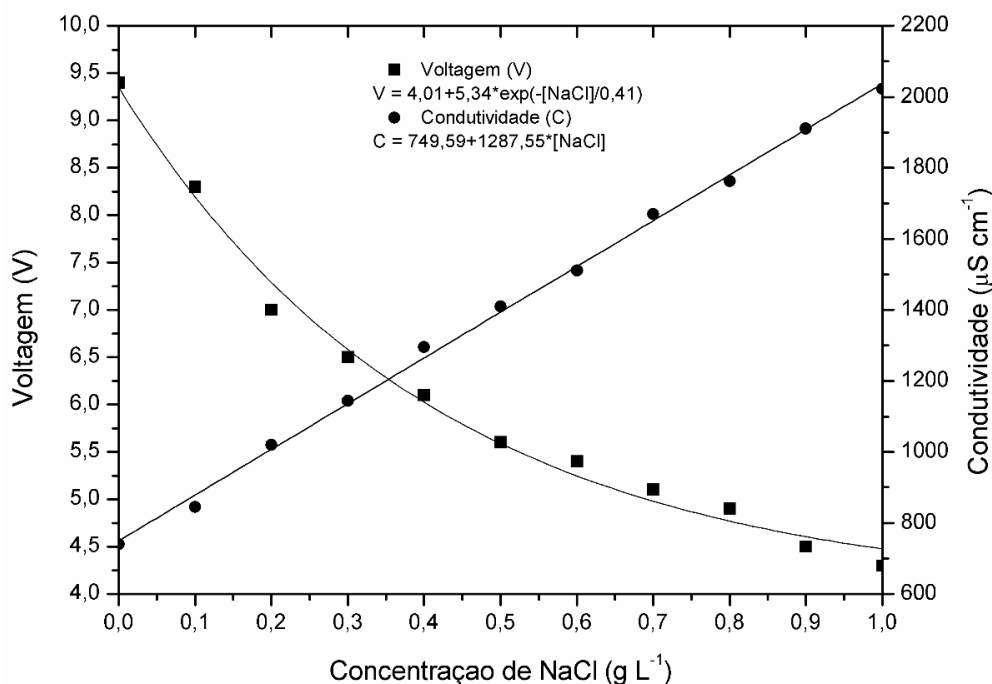


Figura 4.1. Influência do NaCl sobre a voltagem e condutividade elétrica do sistema.

O efluente apresentou uma coloração marrom clara, o que resultou no valor elevado de cor. A cor dos efluentes de indústrias cervejeiras se deve à matéria-prima e ao processo de produção utilizado, assim como o acréscimo de corantes em alguns processos produtivos. A turbidez é outro parâmetro que apresentou um valor elevado e fora dos padrões permitidos (segundo Brasil (2011), o valor máximo deve ser de 100 UNT). A turbidez pode ser causada por uma variedade de sólidos suspensos presentes no efluente, que podem influenciar também na cor. A dependência de luz controla a distribuição de organismos fotossintéticos em locais onde a luz está presente. Em águas com certa turbidez ou sólidos suspensos das descargas de resíduos, a possibilidade da presença de algas se torna menor e, como resultado, o mesmo acontece com a atividade fotossintética, podendo existir problemas ambientais derivados desta presença de turbidez (VON SPERLING, 2017).

A presença de sólidos no efluente mostrou-se considerável, sendo a maior parte constituída de sólidos voláteis (compostos orgânicos, que podem ser oxidados). Os sólidos fixos são componentes minerais inertes (VON SPERLING,

2017). No entanto, a legislação vigente permite a presença de 500 mgL^{-1} de sólidos totais dissolvidos, portanto, o efluente encontra-se dentro do limite estabelecido.

4.2. Testes preliminares

Como existem poucos trabalhos que empregam os processos de Fenton, eletrocoagulação e eletro-Fenton no tratamento de efluentes de indústria cervejeira, as condições dos processos precisaram ser determinadas a partir de testes e ensaios, nos quais foram variados os principais parâmetros que influenciam tais processos. Entre os ensaios realizados encontram-se os testes para verificar a influência da densidade de corrente elétrica para a produção de ferro durante a eletrocoagulação.

4.2.1. Influência da densidade de corrente elétrica na produção de ferro por EC

Durante a reação Fenton, íons ferrosos devem ser adicionados. No processo eletro-Fenton, o ferro necessário (na forma de íon ferroso) para o tratamento é eletroquimicamente gerado pela dissolução anódica, ou seja, é diretamente dependente do processo de eletrocoagulação. Para verificar a quantidade de ferro liberada em solução no início do processo, realizam-se experimentos de eletrocoagulação em variadas densidades de corrente elétrica, cuja quantidade de ferro disponível pontualmente apresenta-se na Figura 4.2.

Pode-se observar que a quantidade de ferro cresce de forma linear, sendo que a quantidade de ferro liberada em solução pela eletrólise está diretamente relacionada com a intensidade de corrente elétrica aplicada e o tempo de eletrólise, seguindo o comportamento descrito pela lei de Faraday (Equação (2.14)). Observa-se que para que uma quantidade de ferro entre 150 e 300 mgL^{-1} seja gerada, necessita-se a realização da EC pelo período entre 5 a 10 minutos com densidades de corrente elétrica iguais ou superiores a 50 Am^{-2} .

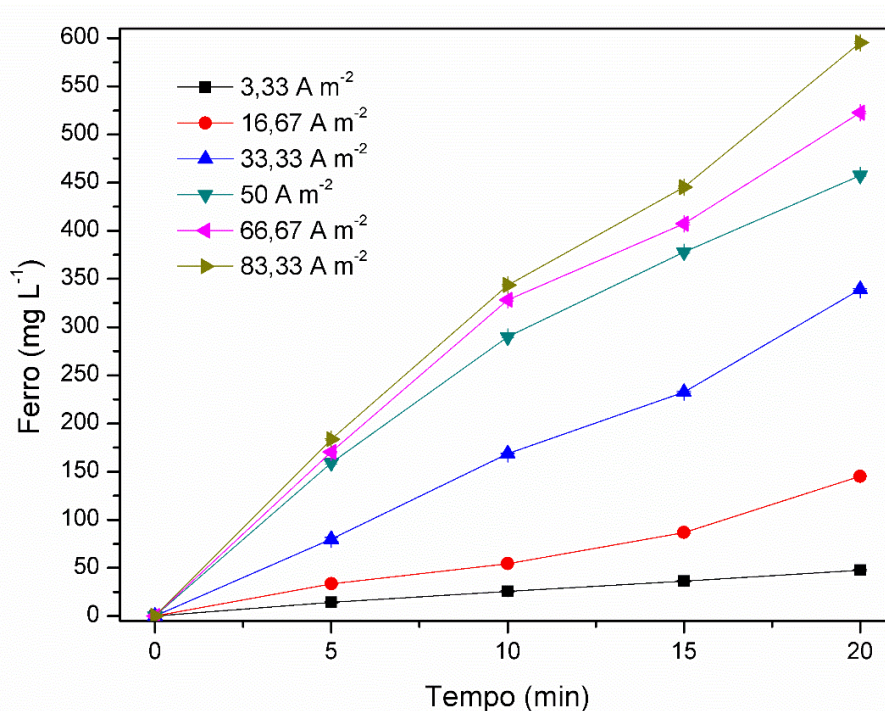


Figura 4.2. Avaliação do efeito da densidade de corrente elétrica durante a EC para a produção de ferro, com pH inicial igual a 3,0.

Conforme apontado no Capítulo 3, com o intuito de determinar as condições de operação do processo híbrido eletro-Fenton, verificou-se a necessidade de realizar planejamentos experimentais completos para os processos Fenton e eletrocoagulação, determinando-se as melhores condições de cada um. Os resultados dos planejamentos para Fenton e EC encontram-se nas seções 4.3 e 4.4.

4.3. Resultados do planejamento experimental para Fenton

A Tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos nos 27 experimentos do planejamento experimental fatorial completo para Fenton, incluindo a média das triplicatas e seu desvio padrão. Para analisar a eficiência do processo Fenton na remoção de matéria orgânica, a remoção de COD foi utilizada como resposta.

Pode-se observar que as máximas remoções de carbono orgânico foram obtidas nas condições em que a concentração de ferro (Fe^{2+}) foi de 300 mgL^{-1} , com concentração de peróxido de hidrogênio de 9000 mgL^{-1} . Observa-se que o tempo não teve grande influência na remoção, pois não há grande variação em função desta variável. Isto se dá devido ao fato de que, conforme evidenciado por

Babuponnusami & Muthukumar (2014), os tempos de tratamento utilizando o processo Fenton são extensos, podendo chegar a 24 horas de reação ou mais para obtenção de valores significativos de remoção de poluentes.

Tabela 4.2. Condições experimentais, médias e desvio padrão das porcentagens de remoção de COD dos ensaios Fenton.

Experimento	$q_1 : \text{Fe}^{2+} \text{ (mgL}^{-1}\text{)}$	$q_2 : \text{H}_2\text{O}_2 \text{ (mgL}^{-1}\text{)}$	$q_3 : \text{Tempo (min)}$	Remoção de COD (%)
1	300	4000	15	0,6 ± 0,1
2	300	4000	30	2,0 ± 0,1
3	300	4000	45	4,5 ± 0,1
4	300	6500	15	12,4 ± 0,3
5	300	6500	30	14,0 ± 0,3
6	300	6500	45	14,2 ± 0,3
7	300	9000	15	26,3 ± 0,6
8	300	9000	30	26,7 ± 0,7
9	300	9000	45	27,4 ± 0,7
10	450	4000	15	4,8 ± 0,1
11	450	4000	30	6,3 ± 0,2
12	450	4000	45	7,9 ± 0,2
13	450	6500	15	14,9 ± 0,4
14	450	6500	30	17,6 ± 0,4
15	450	6500	45	18,0 ± 0,4
16	450	9000	15	13,6 ± 0,3
17	450	9000	30	15,8 ± 0,4
18	450	9000	45	19,7 ± 0,5
19	600	4000	15	5,2 ± 0,1
20	600	4000	30	6,9 ± 0,2
21	600	4000	45	7,4 ± 0,2
22	600	6500	15	8,0 ± 0,2
23	600	6500	30	11,9 ± 0,3
24	600	6500	45	13,5 ± 0,3
25	600	9000	15	12,6 ± 0,3
26	600	9000	30	14,8 ± 0,4
27	600	9000	45	19,7 ± 0,5

pH inicial = 3,0

Utilizar tempos menores de tratamento pode diminuir o custo energético devido a agitação, sendo que a diferença de remoção entre o tempo intermediário e máximo utilizado neste estudo não justifica o uso deste último. Neste estudo, foram utilizados tempos menores, pois o principal objetivo do planejamento foi determinar as concentrações peróxido de hidrogênio e ferro necessárias para a melhor remoção dos poluentes orgânicos na hibridização dos processos Fenton e eletrocoagulação, o processo eletro-Fenton.

É possível verificar que quando as concentrações de Fe^{2+} aumentam, a remoção de COD decai. Autores como Babuponnusami & Muthukumar (2014) e Vorontsov (2018) explicam que, muitas vezes, quantidades em excesso de um ou ambos os reagentes Fenton podem causar queda na eficiência do processo tanto quanto a deficiência dos mesmos, como pode ser evidenciado nos resultados da Tabela 4.2. Conforme observado, a remoção máxima foi de aproximadamente 27%, nos tempos de 15, 30 e 45 minutos e concentrações de 300 mgL^{-1} de ferro e 9000 mgL^{-1} de H_2O_2 . As menores remoções de COD ocorreram na menor concentração de H_2O_2 .

O gráfico das médias marginais para as variáveis estudadas no tratamento por Fenton apresenta-se na Figura 4.3. Observa-se que as linhas apresentadas na figura não apresentam comportamento paralelo, verificando-se interação entre os fatores avaliados. Nota-se que as maiores remoções de COD foram encontradas na maior concentração de peróxido de hidrogênio e menor concentração de ferro.

Neste contexto, pode-se concluir que a eficiência do processo Fenton é fortemente dependente da quantidade de agente oxidante adicionada, o que é evidenciado pelo gráfico de Pareto mostrado na Figura 4.4. É importante ressaltar que a eficiência deste processo mostrou-se baixa, evidenciando que o Fenton como um processo individual não seria a melhor escolha no tratamento do efluente de cervejaria empregado.

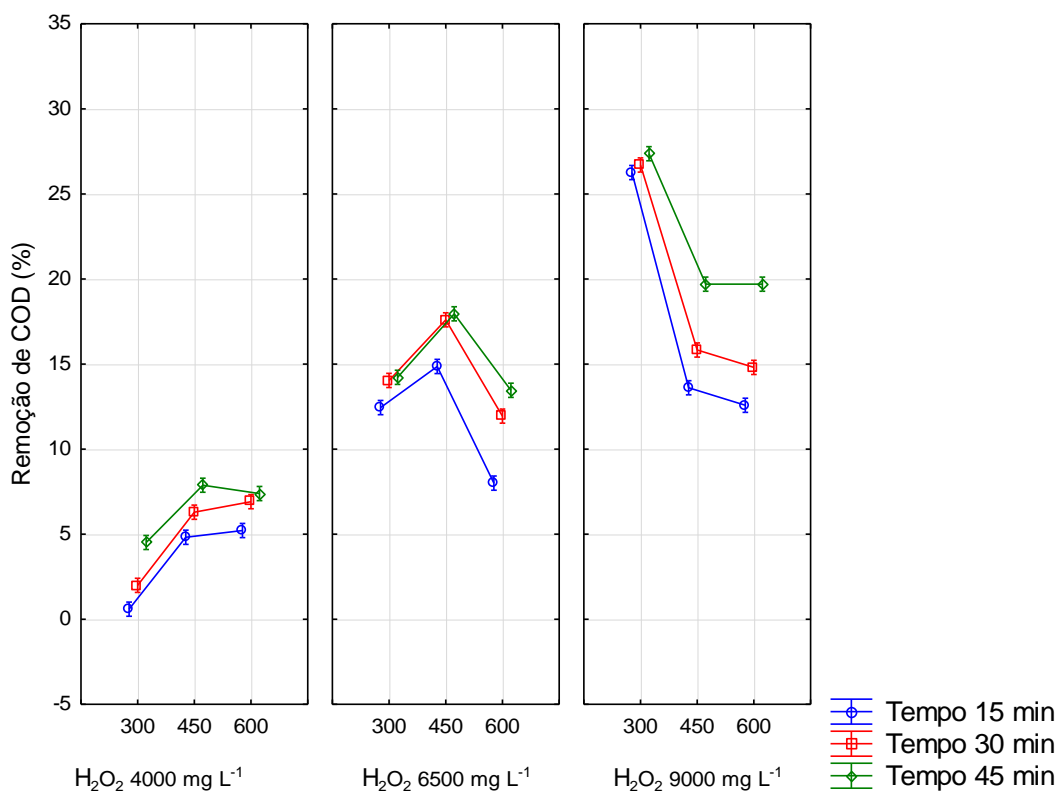


Figura 4.3. Gráfico das médias marginais para a remoção de COD por Fenton.

Analisando o gráfico de Pareto, que demonstra os fatores e interações com maiores influências estatísticas, observa-se que além da forte dependência com a concentração de H₂O₂ para a remoção de COD, verifica-se uma maior influência significativa dos efeitos principais lineares e da interação entre ferro e peróxido de hidrogênio.

A concentração de Fe²⁺ também apresenta um efeito significativo na remoção de carbono orgânico, ainda que inverso. Nas maiores concentrações de ferro, a remoção de COD mostra-se desfavorável. Observando o gráfico de Pareto, pode-se verificar também que a concentração de peróxido de hidrogênio possui significância na eficiência do processo.

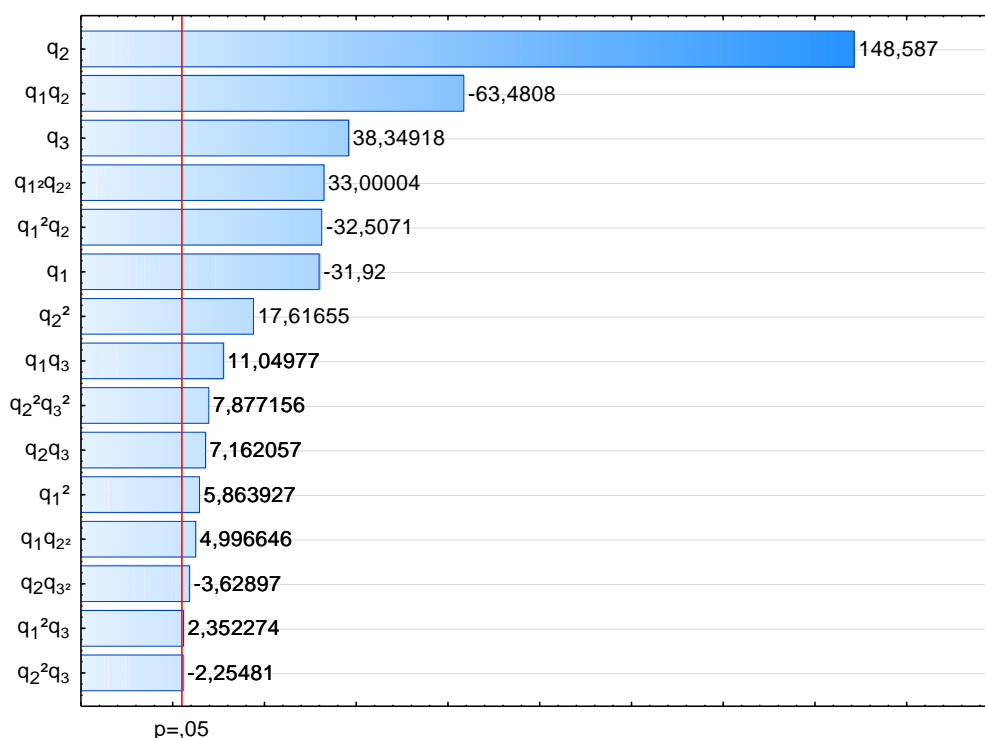


Figura 4.4. Gráfico de Pareto representando os efeitos dos fatores para remoção de COD no planejamento experimental para Fenton.

A partir da análise de variância (ANOVA), utilizando o *software* Statistica, avaliou-se a significância dos efeitos e suas possíveis ações combinadas, em relação à eficiência de remoção de COD. A Tabela 4.3 apresenta a ANOVA, considerando os efeitos significativos, os resíduos e a regressão, sendo que nos fatores q_1 , q_2 e q_3 estão contidos os efeitos lineares e quadráticos de cada variável, e em $q_1:q_2$, $q_1:q_3$ e $q_2:q_3$ estão os efeitos das interações tanto lineares quanto quadráticas das variáveis. A interação ternária foi investigada utilizando o *software* livre Action 2.9.

Observa-se que o termo que apresenta os efeitos lineares e quadráticos para a concentração de H_2O_2 possui a maior soma quadrática, representando o maior efeito na remoção de COD. É possível ressaltar que os termos que envolvem a combinação dos termos lineares e quadráticos apresentam maior influência no processo que as interações entre estes termos, como pode ser evidenciado pela soma quadrática e o valor da variância.

Tabela 4.3. Análise de variância (ANOVA) para a remoção de COD pelo processo Fenton.

Fatores	Graus de liberdade	Soma quadrática	Quadrados médios	F	p-valor
q ₁	2	136	68	9	<<10 ⁻⁶
q ₂	2	2897	1448	194	<<10 ⁻⁶
q ₃	1	190	190	26	<<10 ⁻⁶
q ₁ :q ₂	4	802	201	27	<<10 ⁻⁶
q ₁ :q ₃	4	17	4	0,57	<<10 ⁻⁶
q ₂ :q ₃	2	17	8	1	<<10 ⁻⁶
Regressão	15	4059	271	468	<<10⁻⁶
q:q ₂ :q ₃	4	30	7	58	<<10 ⁻⁶
Falta de ajuste	7	0,75	0,11	0,19	0,99
Erro puro	54	7	0,13		
Resíduos	65	38	0,58		
Total	80	4097	51		

Nas condições em que F calculado > F tabelado, o modelo quadrático proposto foi validado, já que F calculado (468,03) é maior que F tabelado (1,82), para o intervalo de confiança de 95%. O F calculado foi determinado levando em consideração os graus de liberdade referentes aos parâmetros significativos (regressão) e aos resíduos. Verifica-se que a falta de ajuste do modelo quadrático foi não significativa, podendo-se atribuir este fato a interação ternária entre as variáveis estudadas, não apresentada pelo *software* Statistica, com 4 graus de liberdade e soma quadrática de igual a 30. A boa reprodutividade dos dados experimentais obtidos para o parâmetro de resposta, foi confirmada com o bom ajuste dos dados experimentais para a redução de COD ($R^2 = 0,990$ e $R_{ajustado} = 0,989$).

O modelo de regressão descrevendo a remoção COD durante o tratamento é apresentado pela Equação (4.1), considerando-se os coeficientes significativos.

$$\begin{aligned}
 Y_{\text{COD}} = & 197,08 - 1,07q_1 + 1,2 \times 10^{-3}q_1^2 - 0,085q_2 + 8 \times 10^{-6}q_2^2 - 0,12q_3 \\
 & + 4 \times 10^{-3}q_1q_2 - 8 \times 10^{-8}q_1q_2^2 - 5 \times 10^{-7}q_2 + 4 \times 10^{-11}q_1^2q_2^2 + 9 \times 10^{-4}q_1q_3 \\
 & - 7 \times 10^{-7}q_3 + 6 \times 10^{-5}q_2q_3 - 1 \times 10^{-6}q_2q_3^2 - 8 \times 10^{-9}q_2^2q_3 + 2 \times 10^{-10}q_2^2q_3^2
 \end{aligned} \quad (4.1)$$

Pode-se verificar que o modelo de segunda ordem proposto descreve o comportamento das variáveis estudadas, como mostrado na Figura 4.4 a), para a redução do COD, onde confrontam-se os valores preditos com os observados experimentalmente. Nesta figura é possível verificar também que os dados experimentais se ajustaram bem, dentro da esperada variabilidade inerente do processo experimental.

Na Figura 4.4 b) apresenta-se o comportamento dos resíduos relativo aos seus correspondentes valores preditos de remoção pelo modelo. Essa análise demonstra que um modelo quadrático capaz de considerar as interações de segunda ordem entre três fatores é suficiente para correlacionar adequadamente as variáveis independentes (ferro, peróxido de hidrogênio e tempo) com a variável resposta (% remoção de COD).

A partir da Figura 4.4 c) pode-se afirmar que os resíduos obedecem a distribuição normal. Com base nas análises dos resíduos pode-se afirmar que o modelo proposto, em ambos os casos, descreve de maneira satisfatória o comportamento do processo dentro da faixa investigada, uma vez que, os resíduos mostraram-se dispostos aleatoriamente. Dessa forma, verifica-se que os resíduos seguem uma distribuição normal, são independentes e que o pressuposto de homocedasticidade foi atingido.

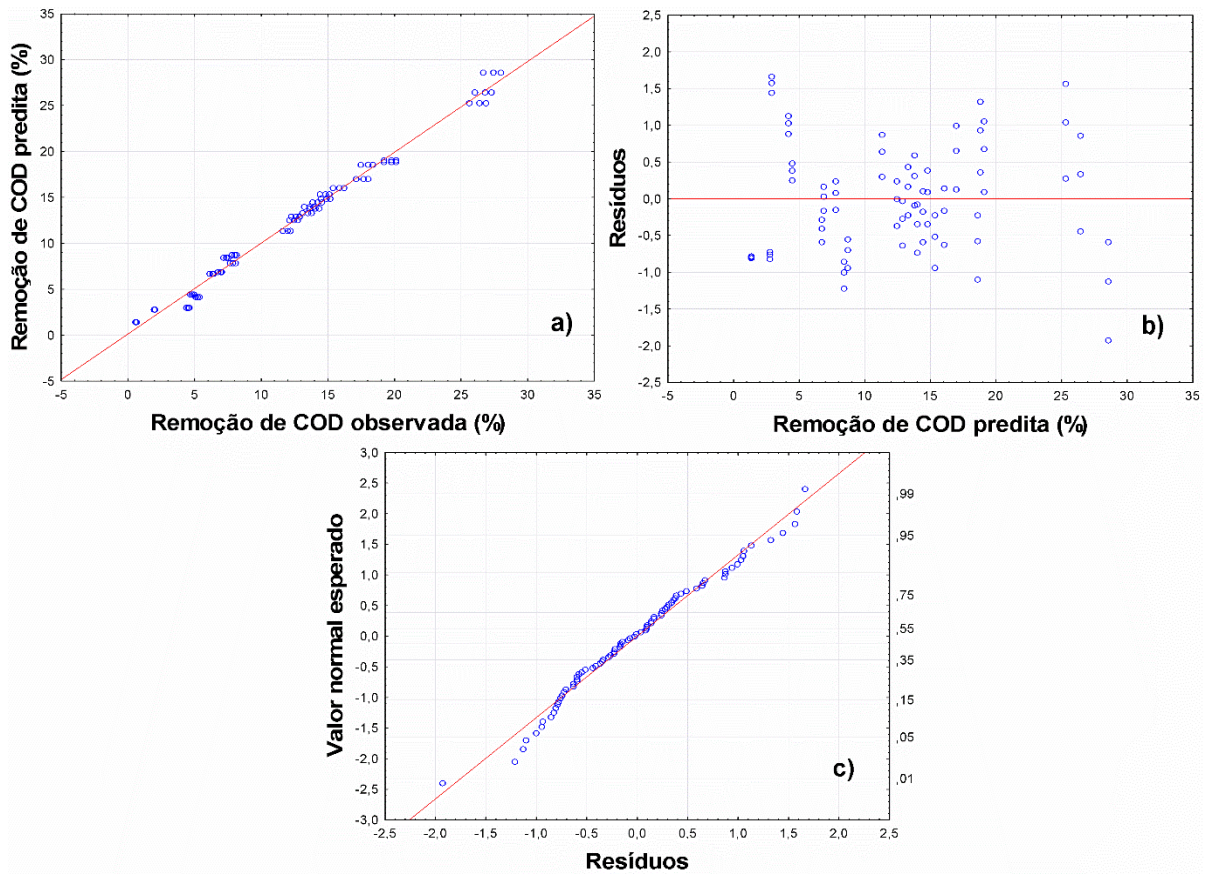


Figura 4.5. a) Valores observados x preditos; b) Valores preditos x resíduos e c) Valores normais esperados x resíduos para a remoção para a remoção de COD no processo Fenton.

Para visualizar a interação entre as variáveis, utilizou-se o ajuste por superfícies de resposta. Estas superfícies encontram-se ilustradas na Figura 4.6. A partir da Figura 4.5 a) observa-se que, fixando o tempo de eletrólise em 30 minutos, a máxima porcentagem de remoção de COD ocorreu na faixa onde a menor concentração de ferro ($\text{Fe}^{2+} = 300 \text{ mgL}^{-1}$) interage com a maior concentração de H_2O_2 (9000 mgL^{-1}). Conforme analisado anteriormente, verifica-se a forte dependência da eficiência do processo Fenton com a quantidade de peróxido de hidrogênio.

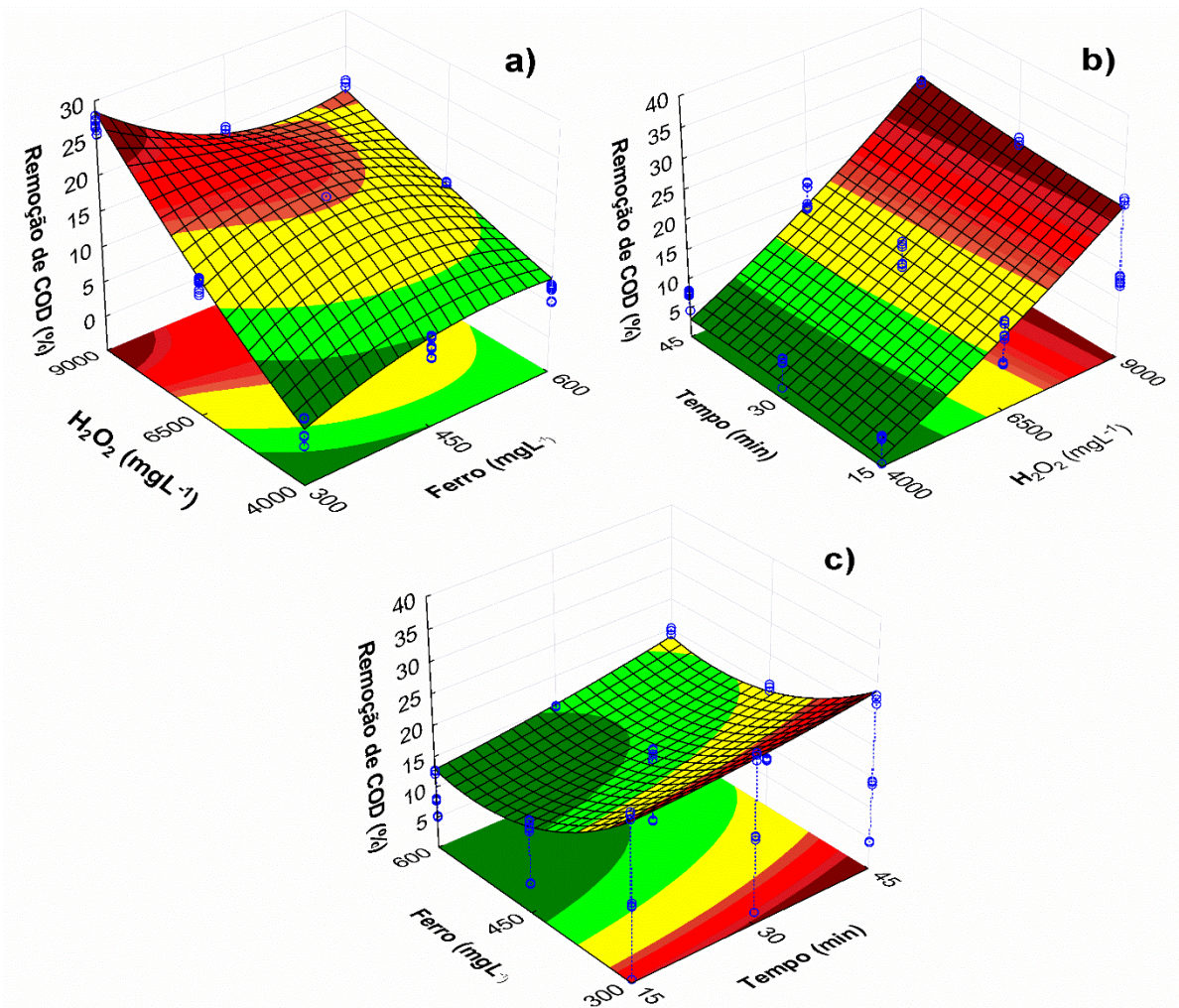


Figura 4.6. Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento fatorial 3^3 para a remoção de COD quando (a) tempo fixo em 30 minutos; (b) concentração de ferro da forma Fe^{2+} fixa em 300 mgL^{-1} e (c) concentração de peróxido de hidrogênio fica em 9000 mgL^{-1} .

Conforme pode ser observado na Figura 4.5 b), quando a concentração de ferro é fixada em 300 mgL^{-1} , verifica-se que a remoção depende quase inteiramente da quantidade de H_2O_2 , com o tempo tendo um efeito bastante ameno na remoção de carbono orgânico. A concentração de H_2O_2 na qual observa-se maior eficiência de remoção de COD foi observada como sendo de 9000 mgL^{-1} . A condição de concentração de Fe^{2+} igual 300 mgL^{-1} foi determinada como a melhor por a maior capacidade de remoção de COD quando relacionada com a concentração de peróxido. Esta concentração de ferro em solução pode ser gerada pelo processo da eletrocoagulação com um tempo entre 5 e 15 minutos, dependendo da densidade de corrente aplicada (entre 50 e $83,33 \text{ Am}^{-2}$), mostrando-se viável para o estudo subsequente.

Com a concentração de peróxido de hidrogênio fixa em 9000 mg L⁻¹ (Figura 4.5 c)) verifica-se uma inibição da capacidade de remoção de COD por Fenton quando se aplicam concentração de Fe²⁺ superiores aproximadamente 350 – 400 mgL⁻¹, devido ao fato do excesso de ferro ser prejudicial ao processo, como constatado em diversos trabalhos, como reportado no início deste tópico.

A quantificação das porcentagens de contribuições de cada fator investigado (Equação (3.3)), para a remoção de COD por Fenton, mostra que 78,8% são atribuídos aos efeitos lineares e quadráticos e 21,2% são relativos às interações entre as variáveis durante o processo de tratamento, com destaque para a maior contribuição das interações secundárias (20,6%). Um detalhamento dessas contribuições mostra que a maior influência é dada pela variável concentração de peróxido de hidrogênio (89,9%), seguida do tempo de tratamento (5,9%) e da concentração de íon ferroso (4,2%).

4.4. Resultados do planejamento experimental para eletrocoagulação

Da mesma forma como para o processo Fenton, realizou-se um planejamento experimental fatorial completo (3³) para a eletrocoagulação. A Tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos nos 27 experimentos do planejamento, incluindo a média das triplicatas e seu desvio padrão. Para analisar a eficiência da EC na remoção de matéria orgânica, a remoção de carbono orgânico dissolvido foi utilizada como resposta. Observando os resultados de remoção de COD, verifica-se que as máximas remoções, dentro do intervalo avaliado, encontram-se nos maiores tempos de eletrólise (30 e 45 minutos) e densidade de corrente elétrica (50 A m⁻²) combinados com o pH inicial 5,0. Os menores percentuais de remoção encontram-se na condição de menor tempo (15 minutos) e densidade de corrente elétrica (16,67 Am⁻²). Observa-se uma forte dependência da eficiência de remoção com o tempo de eletrólise e a densidade de corrente elétrica empregada.

Se o consumo energético for considerado, sugere-se utilizar valores de DCE abaixo de 150 Am⁻², pois oferecem uma boa eficiência de remoção combinada com diminuição de consumo. Garcia-Segura *et al.* (2017) e Tejedor-Sanz *et al.* (2017) sugerem que tempos elevados de eletrólise podem acarretar em um consumo energético, desgaste do eletrodo e formação de lodo excessivos.

Tabela 4.4. Condições experimentais, médias e desvio padrão das porcentagens de remoção de COD dos ensaios de eletrocoagulação.

Experimento	q₁: Tempo (min)	q₂: DCE (Am⁻²)	q₃: pH inicial	Remoção de COD (%)
1	15	16,67	3,0	7,8 ± 0,2
2	15	16,67	4,0	5,8 ± 0,2
3	15	16,67	5,0	6,4 ± 0,3
4	15	33,33	3,0	12,4 ± 0,4
5	15	33,33	4,0	14,9 ± 0,3
6	15	33,33	5,0	14,3 ± 0,3
7	15	50	3,0	12,0 ± 0,4
8	15	50	4,0	16,5 ± 0,4
9	15	50	5,0	15,6 ± 0,2
10	30	16,67	3,0	9,7 ± 0,5
11	30	16,67	4,0	14,7 ± 0,5
12	30	16,67	5,0	15,8 ± 0,4
13	30	33,33	3,0	12,4 ± 0,7
14	30	33,33	4,0	22,6 ± 0,4
15	30	33,33	5,0	12,4 ± 0,5
16	30	50	3,0	17,9 ± 0,8
17	30	50	4,0	25,6 ± 1,0
18	30	50	5,0	34,5 ± 0,5
19	45	16,67	3,0	14,8 ± 0,8
20	45	16,67	4,0	25,9 ± 0,9
21	45	16,67	5,0	28,2 ± 0,7
22	45	33,33	3,0	22,6 ± 1,1
23	45	33,33	4,0	35,7 ± 1,0
24	45	33,33	5,0	33,3 ± 0,9
25	45	50	3,0	28,8 ± 0,9
26	45	50	4,0	30,9 ± 1,4
27	45	50	5,0	35,0 ± 0,2

Verifica-se que a eletrocoagulação mostrou-se um pouco mais eficiente em relação a capacidade de remoção observada pelo processo Fenton, removendo aproximadamente 35% do carbono orgânico presente no efluente de cervejaria nas condições operacionais propostas no planejamento, enquanto pela reação Fenton obteve-se a máxima remoção de 27%.

O gráfico de médias marginais, que demonstra os efeitos negativos e positivos das variáveis estudadas, pH inicial, densidade de corrente elétrica e tempo, é apresentado na Figura 4.7. O comportamento das linhas não mostrou-se paralelo, o que confirma a existência de interação entre as variáveis estudadas. A melhor porcentagem de remoção de COD foi obtida na maior densidade de corrente elétrica (50 Am^{-2}), maior pH inicial (5,0) e entre os tempos de tratamento por EC de 30 a 45 minutos.

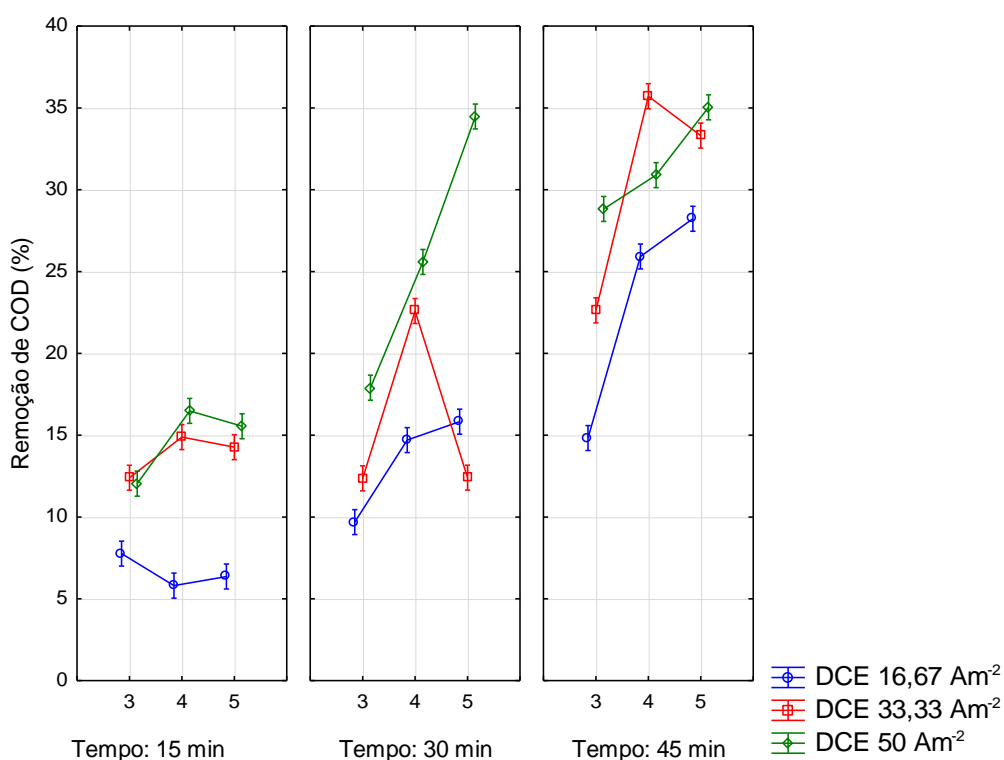


Figura 4.7. Gráfico das médias marginais para a remoção de COD por eletrocoagulação.

Observando o gráfico de Pareto apresentado na Figura 4.8, pode-se concluir que a eficiência do processo de EC é fortemente dependente do tempo de eletrólise, assim como da DCE e do pH, considerando os efeitos lineares destas variáveis. Assim como o processo Fenton, a EC como processo isolado não apresenta remoção de COD significativa, evidenciando a necessidade do uso de um processo combinado ou híbrido para melhorar a remoção de poluentes deste efluente.

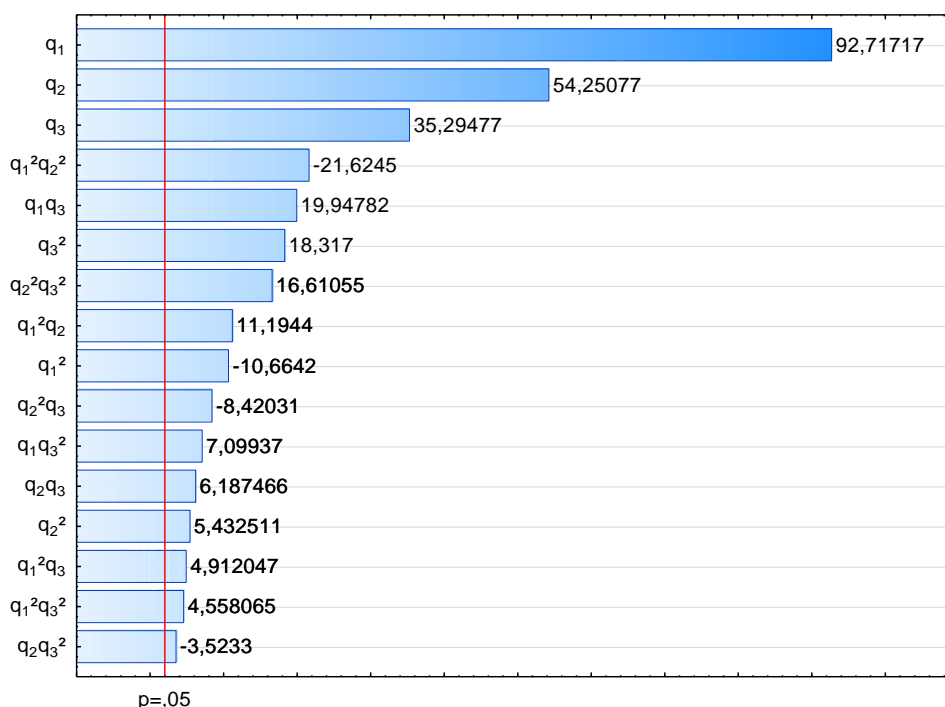


Figura 4.8. Gráfico de Pareto representando os efeitos dos fatores para remoção de COD no planejamento experimental para eletrocoagulação.

A Tabela 4.5 traz a análise de variância (ANOVA), considerando os efeitos significativos, os resíduos e a regressão, sendo que nos fatores q_1 , q_2 e q_3 estão contidos os efeitos lineares e quadráticos de cada variável, e em $q_1:q_2$, $q_1:q_3$ e $q_2:q_3$ estão os efeitos das interações tanto lineares quanto quadráticas das variáveis.

Os termos que representam os efeitos lineares e quadráticos possuem os maiores valores de somas quadráticas, apresentando a maior contribuição do tempo, DCE e pH inicial para a remoção de COD. É possível ressaltar que os termos que envolvem a combinação dos termos lineares e quadráticos apresentam maior influência no processo do que as interações entre estes termos, como pode ser evidenciado pela soma quadrática e o valor da variância apresentados na Tabela 4.5. Destaca-se que a significativa falta de ajuste pela utilização do modelo quadrático de interações de segunda ordem para a resposta avaliada foi atribuída às interações de terceira ordem ($q_1:q_2:q_3$) de acordo com uma modelagem realizada empregando o *software* livre Action 2.9.

Tabela 4.5. Análise de variância (ANOVA) para a remoção de COD pela eletrocoagulação.

Fatores	Graus de liberdade	Soma quadrática	Quadrados médios	F	p-valor
q ₁	2	3791	1895	4355	<<10 ⁻⁶
q ₂	2	1294	647	1486	<<10 ⁻⁶
q ₃	2	688	344	791	<<10 ⁻⁶
q ₁ :q ₂	2	258	129	296	<<10 ⁻⁶
q ₁ :q ₃	4	173	43	99	<<10 ⁻⁶
q ₂ :q ₃	4	215	54	123	<<10 ⁻⁶
Regressão	16	6418	401	75	<<10⁻⁶
q ₁ :q ₂ :q ₃	8	318	40	91	<<10 ⁻⁶
Falta de ajuste	2	0,70	0,35	0,80	0,45
Erro puro	54	24	0,44		
Resíduos	64	342	5		
Total	80	6760	84		

Nas condições em que F calculado > F tabelado, o modelo quadrático proposto foi validado, já que F calculado (75,08) é maior que F tabelado (1,80), para o intervalo de confiança de 95%. A boa reprodutividade dos dados experimentais obtidos para o parâmetro de resposta, foi confirmada com o bom ajuste dos dados experimentais para a redução de COD ($R^2 = 0,938$ e $R_{ajustado} = 0,929$).

O modelo de regressão descrevendo a remoção de COD durante o tratamento por eletrocoagulação é apresentado pela Equação (4.2), considerando-se os coeficientes significativos.

$$\begin{aligned}
 Y_{\text{COD}} = & 333,72 - 9,0q_1 + 0,12q_1^2 - 17,85q_2 + 0,28q_2^2 - 174,70q_3 + 21,80q_3^2 \\
 & + 2 \times 10^{-4} q_1^2 q_2 - 2 \times 10^{-6} q_1^2 q_2^2 + 4,32q_1 q_3 - 0,50q_1 q_3^2 - 0,06q_1^2 q_3 \\
 & + 0,007q_1^2 q_3^2 + 9,86q_2 q_3 - 1,28q_2 q_3^2 \\
 & - 0,15q_2^2 q_3 + 0,02q_2^2 q_3^2
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Pode-se verificar que o modelo de segunda ordem propostos descreve o comportamento das variáveis estudadas, como mostrado na Figura 4.7 a). A Figura 4.7 b) demonstra que o pressuposto de homocedasticidade foi atendido. Observa-

se que os resíduos foram independentes e seguiram uma distribuição normal, como mostrado na Figura 4.7 c).

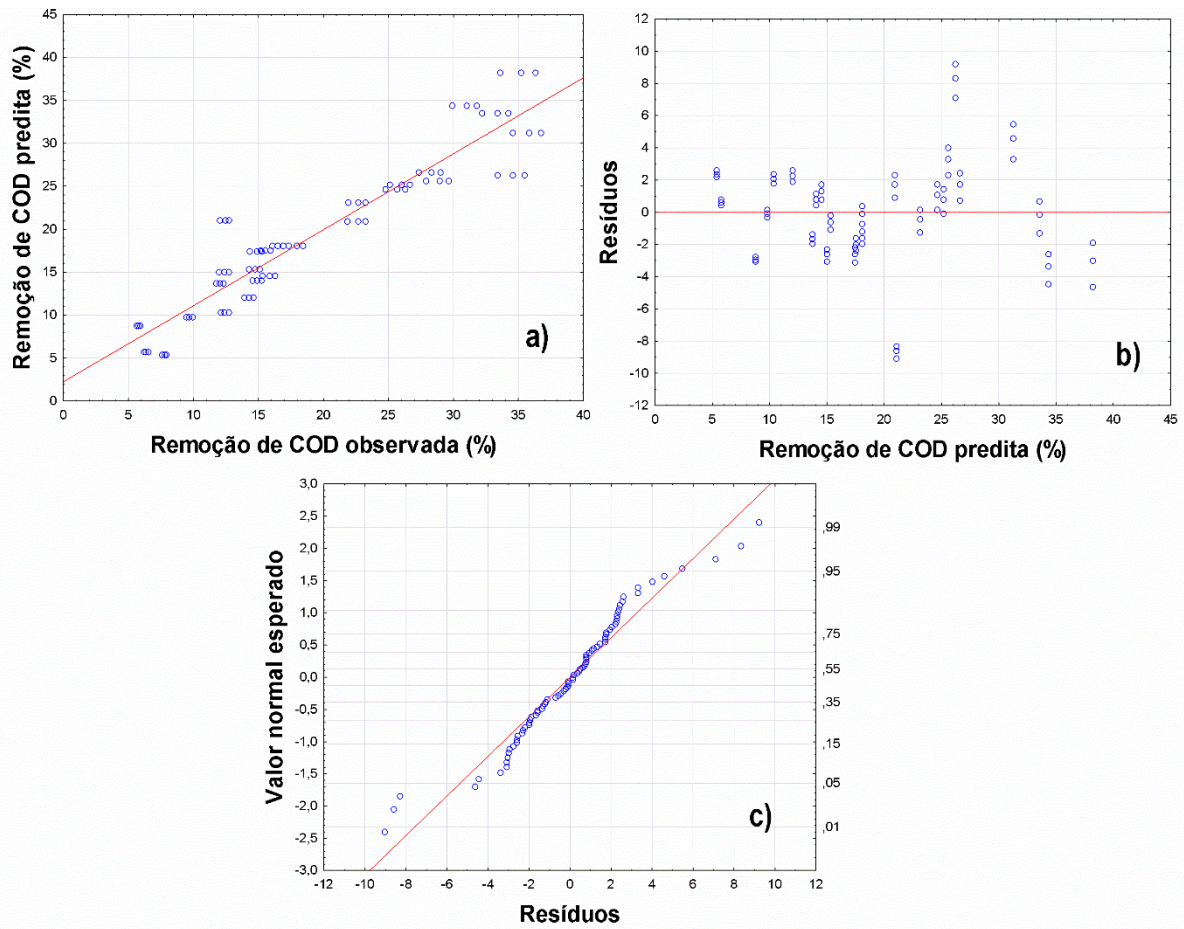


Figura 4.9. a) Valores observados x preditos; b) Valores preditos x resíduos e c) Valores normais esperados x resíduos para a remoção de COD na eletrocoagulação.

As superfícies de resposta para o planejamento experimental fatorial completo 3^3 , considerando o percentual de remoção de carbono orgânico dissolvido pelo processo da eletrocoagulação, encontram-se na Figura 4.10.

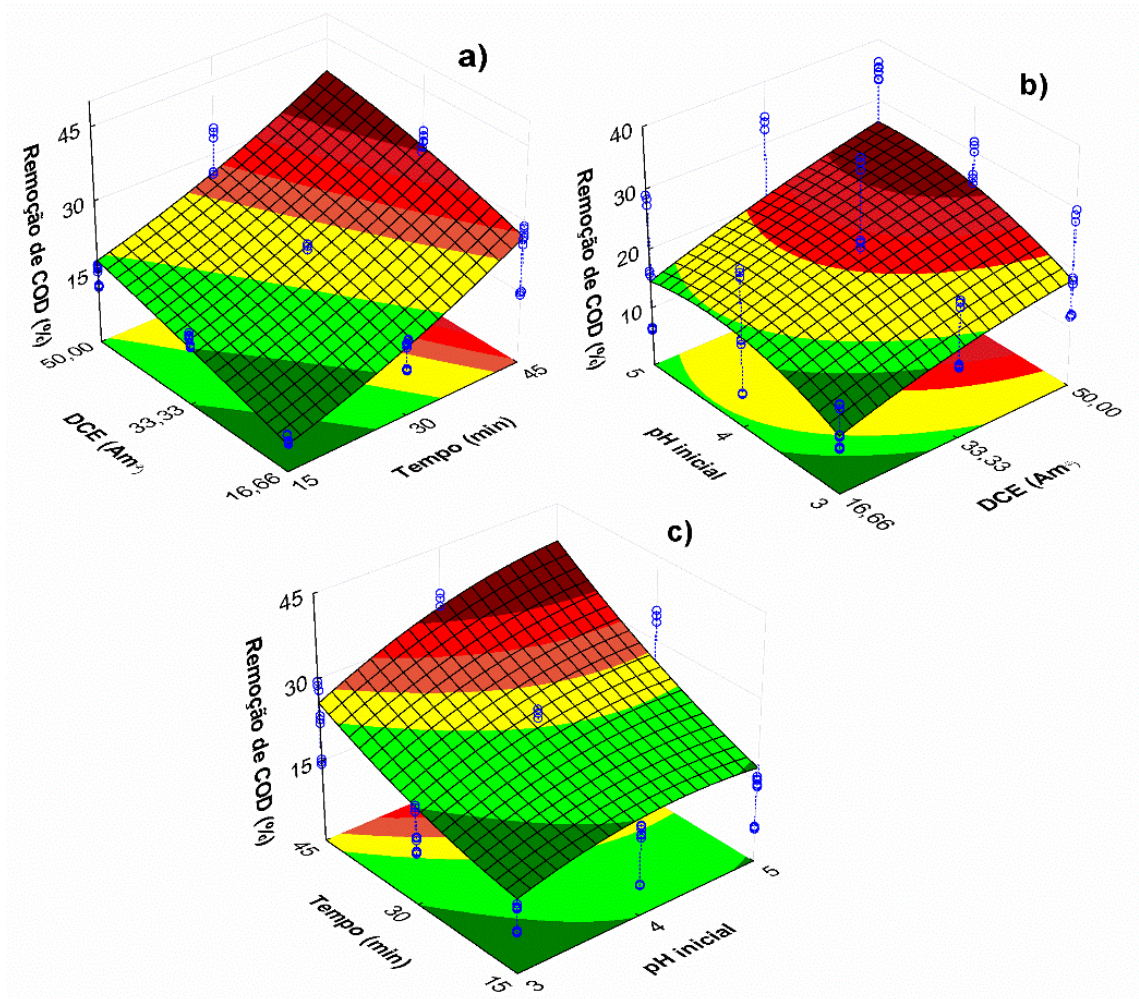


Figura 4.10. Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento fatorial 3^3 para a remoção de COD quando (a) pH inicial fixo em 5,0; (b) tempo fixo em 30 min e (c) densidade de corrente elétrica fixa em 50 Am^{-2} .

Observa-se um comportamento similar nas três superfícies de resposta. Na Figura 4.8 a) fixou-se o pH inicial do efluente em 5,0, sendo possível observar que a interação entre maiores valores de tempo de eletrólise e DCE resulta em maiores percentuais de remoção de COD. No entanto, é possível observar que seriam necessários maiores valores de densidade de corrente para maximizar a remoção de COD. A Figura 4.8 b) demonstra que maiores densidades de corrente combinadas com pH inicial na faixa entre 4,0 e 5,0 maximizam a capacidade de remoção de COD. A Figura 4.8 c) evidencia a tendência de que um maior efeito da remoção de COD pode ser obtido com maiores tempos de tratamento.

Considerando a resposta remoção de carbono orgânico dissolvido, a partir da quantificação das porcentagens de contribuições de cada fator investigado

(Equação (3.3)), verificou-se que 85,7% das contribuições são atribuídos aos efeitos lineares e quadráticos e 14,3% são relativos às interações entre as variáveis durante o processo de tratamento, com destaque para a maior contribuição das interações secundárias (13,5%). Avaliando a contribuição das variáveis do planejamento experimental para EC, foi possível observar que a maior influência é dada pela variável tempo de tratamento (65,7%), seguida da densidade de corrente elétrica (22,4%) e do pH inicial (11,9%).

Apesar do intuito de encontrar as melhores condições para a máxima remoção de matéria orgânica na utilização da EC, dentro das condições estudadas, o objetivo principal da realização deste processo foi sua utilização no fornecimento do ferro necessário para a realização do processo eletro-Fenton, assim como avaliar a contribuição do processo de eletrólise quando combinado à reação Fenton. Dentro deste contexto, considerou-se como mais adequado, a utilização do tempo de 30 minutos combinado ao pH inicial igual a 3,0 e DCE de 50 Am^{-2} como condições de hibridização dos processos Fenton e EC. A densidade de corrente elétrica de 50 Am^{-2} pode fornecer aproximadamente 300 mgL^{-1} de ferro em solução com 10 a 15 minutos de eletrólise (conforme a Figura 4.2), o que tem um efeito importante para a combinação dos parâmetros dos processos Fenton e eletrocoagulação no planejamento proposto para eletro-Fenton.

Conforme descrito por Nidheesh & Gandhimathi (2012) o aumento do pH durante o processo eletro-Fenton se deve à eletrólise, dessa forma, a utilização de pH inicial igual a 5,0 não favoreceria tal processo, já que este valor de pH tende a aumentar, distanciando-se da faixa reportada para obtenção de uma maior eficiência do processo EF. Segundo Ghoneim *et al.* (2011) e He & Zhou (2017), em pH's maiores a eficiência do processo EF diminui, especialmente em $\text{pH} > 5,0$, devido ao fato do peróxido de hidrogênio ser instável em solução básica (NIDHEESH & GANDHIMATHI, 2012).

4.5. Tratamento do efluente de cervejaria por eletro-Fenton

Nos tópicos anteriores foram estudadas as variáveis que influenciam estes dois processos, encontrando condições de operações que, dentro do avaliado, corroboraram para a melhor remoção de COD. Neste contexto, novos testes

preliminares foram realizados para avaliar, nas condições obtidas, o consumo de peróxido de hidrogênio no processo e auxiliar na tomada de decisão quanto a maneira que o mesmo deveria ser realizado. Os testes preliminares realizados encontram-se na seção 4.7 e os resultados do planejamento experimental para o eletro-Fenton encontram-se na seção 4.8.

Considerando que a densidade de corrente elétrica considerada como melhor escolha no planejamento de eletrocoagulação foi de 50 Am^{-2} , a qual é adequada para os experimentos visto que não há um gasto energético excessivo, utilizou-se este valor em todos os experimentos de eletro-Fenton descritos a seguir. Nos testes preliminares e no planejamento experimental para EF foi utilizado o pH inicial igual a 3,0.

4.5.1. Testes preliminares para o processo eletro-Fenton

Conforme reportado no Capítulo 1, o objetivo principal deste trabalho é o estudo do processo eletro-Fenton, partindo do pressuposto da hibridização entre os tratamentos por reação Fenton e eletrocoagulação, e que estes dois tipos de tratamentos quando combinados resultam em uma maior eficácia na remoção de poluente.

A Figura 4.11 apresenta a proposta teórica para a remoção de COD por EF. Para obtenção da curva proposta, considerou-se que o percentual de remoção de COD por EF proposto resulta da soma dos percentuais de remoção por Fenton e EC.

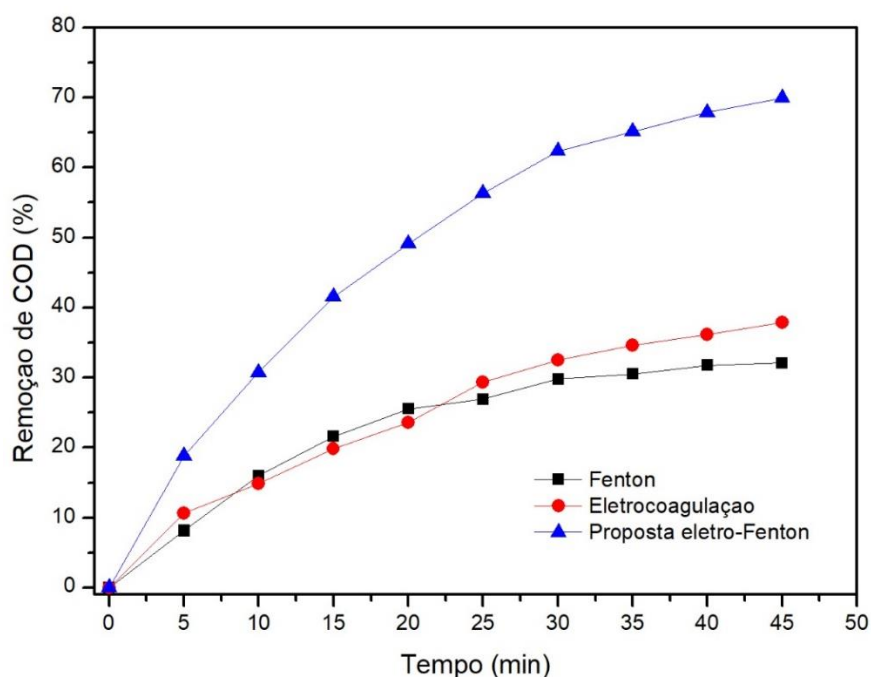


Figura 4.11. Comparação entre Fenton, EC e curva proposta para a remoção de COD por EF. Tempo de tratamento = 45 minutos e pH inicial = 3,0. Condição experimental para a reação Fenton: $[Fe^{2+}] = 300 \text{ mgL}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 9000 \text{ mgL}^{-1}$. Condição experimental para EC: $DCE = 50 \text{ Am}^{-2}$.

Com base nas conclusões obtidas nos planejamentos anteriores, definiu-se a concentração de 9000 mgL^{-1} de peróxido de hidrogênio a ser adicionada inicialmente nos experimentos, a concentração de ferro necessária em solução (Fe^{2+}) em aproximadamente 300 mgL^{-1} e a densidade de corrente elétrica de 50 Am^{-2} . O tempo de tratamento realizado foi de 45 minutos. A partir da Figura 4.11, observa-se que os percentuais de remoção de COD por Fenton e EC obtidos foram de 32% e 38%. Portanto, a capacidade de remoção teórica proposta para o tratamento do efluente de cervejaria por EF, foi de 70%.

Como as reagentes Fenton são importantes para o processo EF, foi realizado um estudo cinético para avaliar o efeito da eletrólise na concentração de H_2O_2 e formação de ferro. Primeiramente, avaliou-se a quantidade residual de peróxido pela reação Fenton, conforme pode ser observado na Figura 4.12, que ilustra também o comportamento da concentração de COD no decorrer do processo de tratamento.

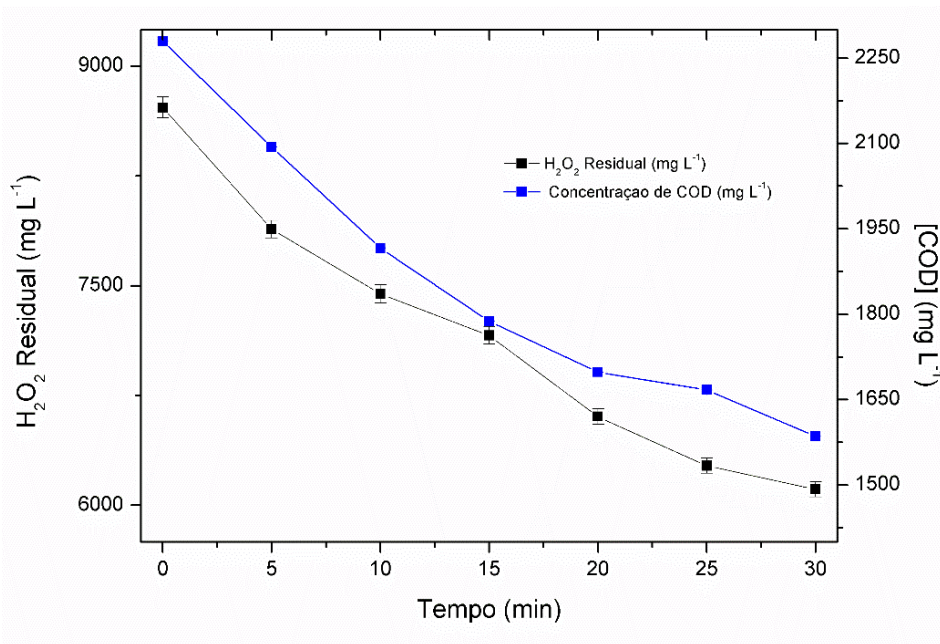


Figura 4.12. Consumo de peróxido de hidrogênio e decaimento do carbono orgânico dissolvido no tratamento por Fenton em pH inicial igual a 3,0 e $[Fe^{2+}]$ igual a 300 mg L^{-1} .

O processo Fenton é responsável pelo consumo de aproximadamente 10 - 15% de peróxido nos primeiros minutos de tratamento, sendo que esta quantidade de reagente está sendo consumida pela reação, oxidando a matéria orgânica. A Figura 4.13 apresenta a curva de peróxido residual e a curva de formação de ferro em relação ao tempo de tratamento por EF. Observa-se que nos primeiros 5 minutos de processo, uma quantidade de aproximadamente 80% da concentração de reagente inicial (9000 mg L^{-1}) é consumida pelo processo.

No tempo inicial do processo, não há ferro disponível para reagir com o peróxido, conforme ilustrado pela Figura 4.2. Na condição de DCE de 50 Am^{-2} , observa-se que nos primeiros 5 minutos aproximadamente 150 mg L^{-1} de ferro solúvel é gerado pela dissolução anódica, alcançando em torno de 300 mg L^{-1} entre 10 e 15 minutos de processo. A partir da Figura 4.14 é possível observar que ao iniciar o acréscimo de peróxido a partir de um tempo onde haja ferro suficientemente disponível, tem-se uma maior eficiência de tratamento por EF, evitando-se também o desperdício de agente oxidante no início do processo.

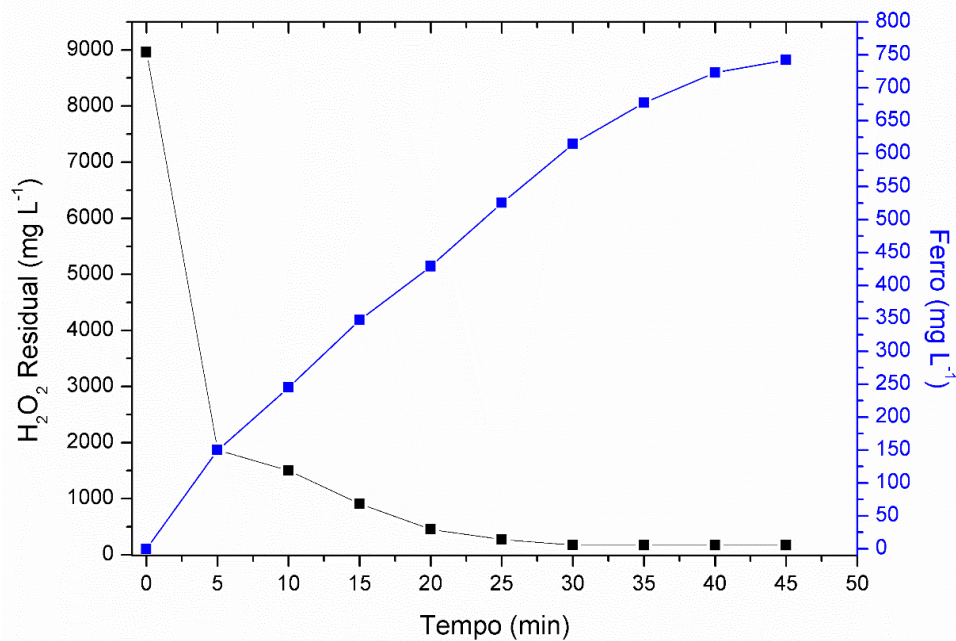


Figura 4.13. Consumo de peróxido de hidrogênio e produção de ferro nas condições de pH inicial do efluente igual a 3,0, DCE igual a 50 Am⁻² e H₂O₂ inicial igual a 9000 mgL⁻¹.

Portanto, tais fatos corroboram a decisão de não acrescentar o agente oxidante ao início o processo de tratamento, assim como, verifica-se a necessidade de reposição do peróxido consumido de forma a manter as concentrações de reagentes, para que o processo tenha melhor eficiência.

Deste modo, para os experimentos propostos de EF, decidiu-se por deixar a eletrocoagulação atuar sozinha na primeira etapa, até existir uma quantidade de ferro solúvel suficiente para reagir com o peróxido de hidrogênio e formar o reagente Fenton, iniciando o processo de eletro-Fenton. Esta ação melhora o processo, evitando o consumo de peróxido pelo processo sem estar nas condições necessárias.

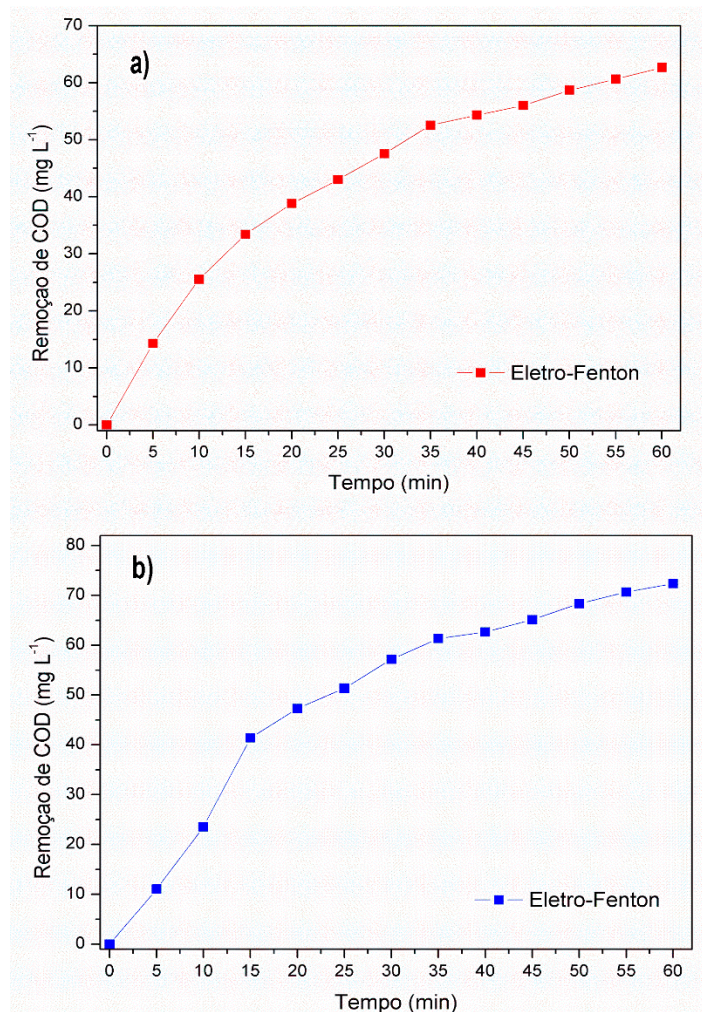


Figura 4.14. a) Eletro-Fenton com acréscimo de peróxido de hidrogênio a partir do tempo 0 minutos, quando não há ferro em solução e b) Eletro-Fenton realizado após 5 minutos de eletrocoagulação, quando há a quantidade de aproximadamente 150 mg L⁻¹ de ferro em solução. Condições experimentais: DCE igual a 50 Am⁻² e pH igual a 3,0.

Após as conclusões obtidas com a realização dos testes preliminares e dos planejamentos de Fenton e EC, foi proposto o planejamento para o processo eletro-Fenton, apresentado no item 4.5.2.

4.5.2. Resultados do planejamento experimental para eletro-Fenton

A Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos nos 27 experimentos do planejamento experimental fatorial completo 3³ para o processo eletro-Fenton, incluindo a média das triplicatas e seu desvio padrão.

As variáveis e níveis utilizados foram determinados segundo análise dos resultados dos planejamentos para Fenton e eletrocoagulação em conjunto com os testes preliminares realizados, de acordo com as seguintes conclusões: a) pH inicial de aproximadamente 3,0 é considerado como o melhor pH para a realização de reação Fenton; b) o tempo de intervenção diz respeito ao momento no qual peróxido de hidrogênio deve ser adicionado, considerando que a quantidade de Fe^{2+} disponível deve ser suficiente para não haver desperdício deste reagente no início do processo e, conforme o verificado pelos testes preliminares e pelos planejamento de Fenton e EC, a faixa de tempo entre 5 e 15 minutos de eletrólise fornece a quantidade de Fe^{2+} inicial indicada para a realização do processo e c) a reposição de peróxido se torna necessária para que o processo EF mantenha-se ocorrendo e eficiente no decorrer do tempo, pois conforme foi atestado, o peróxido de hidrogênio adicionado inicialmente é consumido com elevada rapidez, o que ocasiona uma deficiência de peróxido no processo. As porcentagens de reposição de peróxido de hidrogênio foram determinadas considerando os testes apresentados no tópico 4.5.1, sendo que são referentes a quantidade inicial deste reagente (9000 mgL^{-1}).

Pode-se observar na Tabela 4.6 que as máximas remoções (aproximadamente 79%) de carbono orgânico ocorreram na combinação pH inicial entre 3,0 e 3,5 com o tempo de intervenção de 5 minutos. O processo demonstrou eficiência na remoção de COD, considerando que o tempo de tratamento foi de 30 minutos. A quantidade de peróxido de hidrogênio repostado mostrou-se mais eficiente para remoção de COD entre o intervalo de 80 e 90%.

É possível verificar que a combinação de pH inicial mais alto com tempos maiores e a menor reposição de peróxido de hidrogênio apresentou menores capacidades de remoção de COD (36%). Isso se deve principalmente a relação entre a quantidade de ferro e a quantidade de H_2O_2 presentes em solução. Analogamente ao processo Fenton, o eletro-Fenton pode apresentar queda na eficiência de remoção quando existem concentrações de reagentes Fenton (Fe^{2+} e H_2O_2) em excesso ou abaixo do necessário, conforme reportado por Thirugnanasambandham & Sivakumar (2015). Para cada tipo de efluente existe uma relação entre a quantidade de Fe^{2+} e H_2O_2 que irá apresentar maior eficiência na redução da quantidade de matéria orgânica presente.

Tabela 4.6. Condições experimentais, médias e desvio padrão das porcentagens de remoção de COD dos ensaios de eletro-Fenton.

Experimento	q ₁ : pH inicial	q ₂ : Tempo de intervenção (min)	q ₃ : % Reposição de H ₂ O ₂	Remoção de COD (%)
1	2,5	5	70	60,9 ± 0,7
2	2,5	5	80	71 ± 2
3	2,5	5	90	70 ± 2
4	2,5	10	70	53,1 ± 0,4
5	2,5	10	80	59,3 ± 0,9
6	2,5	10	90	59,4 ± 0,9
7	2,5	15	70	49,9 ± 0,2
8	2,5	15	80	64,2 ± 0,8
9	2,5	15	90	63,1 ± 0,1
10	3	5	70	69,2 ± 0,1
11	3	5	80	78,7 ± 0,4
12	3	5	90	75,2 ± 0,2
13	3	10	70	66,2 ± 0,5
14	3	10	80	76,0 ± 0,4
15	3	10	90	68,2 ± 0,2
16	3	15	70	64,9 ± 0,5
17	3	15	80	70,6 ± 0,9
18	3	15	90	71,0 ± 0,5
19	3,5	5	70	66,5 ± 0,6
20	3,5	5	80	78,7 ± 0,2
21	3,5	5	90	69,4 ± 0,4
22	3,5	10	70	57, ± 2
23	3,5	10	80	71,4 ± 0,2
24	3,5	10	90	63 ± 0,3
25	3,5	15	70	35 ± 2
26	3,5	15	80	52 ± 2
27	3,5	15	90	47 ± 1

Tempo de tratamento = 30 min

A partir do gráfico das médias marginais, apresentado na Figura 4.15, observam-se as interações entre as variáveis estudadas: tempo de intervenção, pH

inicial e percentual de reposição de peróxido. De forma análoga aos planejamentos anteriores, o comportamento não paralelo das linhas demonstra interação entre os fatores estudados. É possível observar que as maiores remoções de COD foram obtidas na interação entre o menor tempo de intervenção (5 minutos) com pH inicial entre 3,0 e 3,5 e com percentual de reposição de H_2O_2 de 80% (equivalente a 7200 mg L^{-1}).

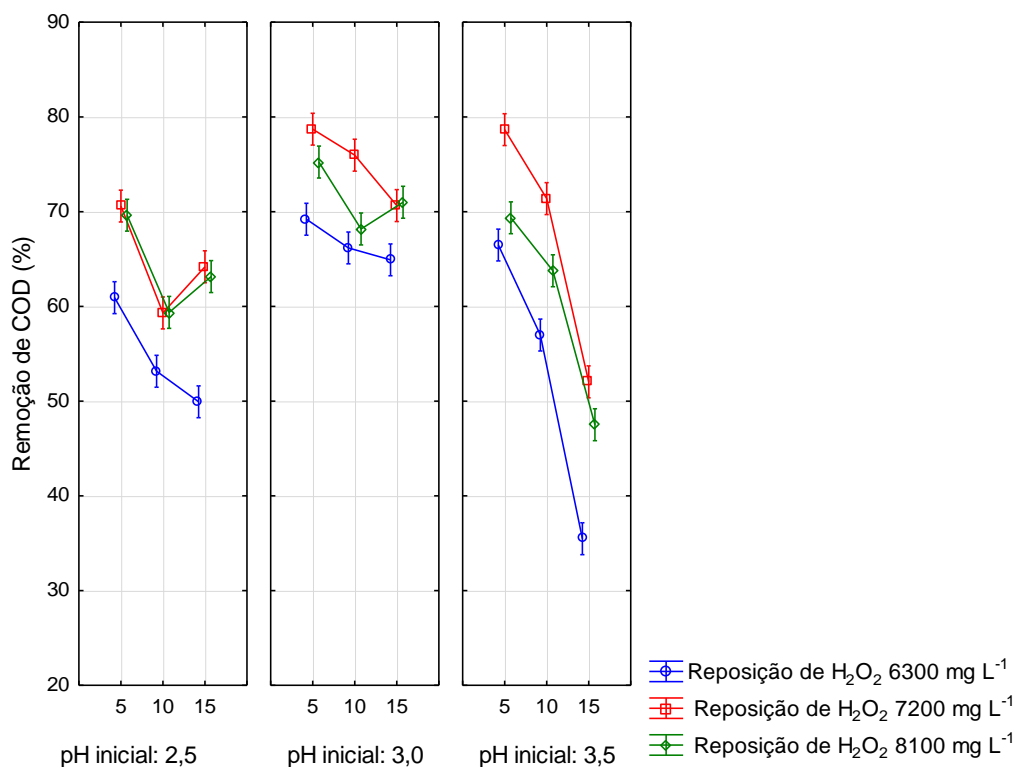


Figura 4.15. Gráfico das médias marginais para remoção de COD por eletro-Fenton.

Observando a Figura 4.16, que apresenta o gráfico de Pareto para o processo eletro-Fenton, observa-se que quanto maior o parâmetro tempo de intervenção, menos favorável se torna a remoção de COD. A contribuição do pH inicial na remoção de COD se destaca, seguida da interação quadrática da reposição de peróxido de hidrogênio, o que evidencia estatisticamente uma forte influência destes fatores no potencial de remoção de COD.

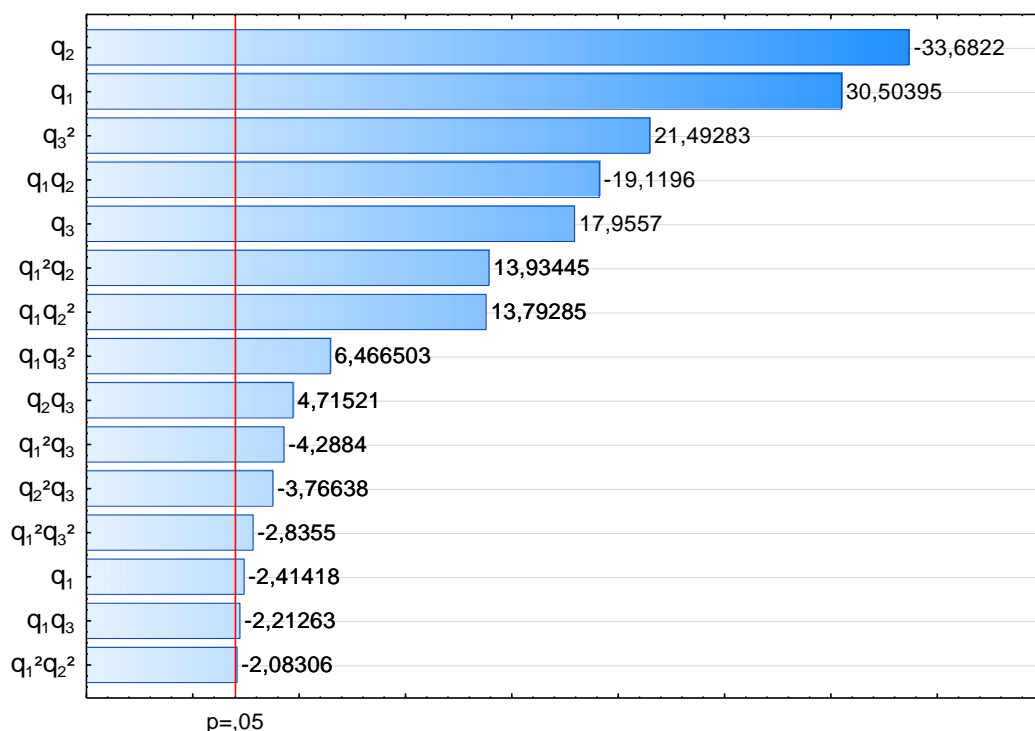


Figura 4.16. Gráfico de Pareto representando os efeitos dos fatores para remoção de COD no planejamento experimental para eletro-Fenton.

A análise de variância (ANOVA) foi realizada utilizando o *software* Statistica, avaliando a significância dos efeitos e suas possíveis ações combinadas, em relação à eficiência de remoção de COD. A Tabela 4.7 mostra a ANOVA, considerando os efeitos significativos, os resíduos e a regressão, sendo que nos fatores q_1 , q_2 e q_3 estão contidos os efeitos lineares e quadráticos de cada variável e em $q_1:q_2$, $q_1:q_3$ e $q_2:q_3$ estão os efeitos das interações tanto lineares quanto quadráticas das variáveis. A interação ternária foi investigada utilizando o *software* livre Action 2.9.

Tabela 4.7. Análise de variância (ANOVA) para a remoção de COD pelo processo eletro-Fenton (continua).

Fatores	Graus de liberdade	Soma quadrática	Quadrados médios	F	p-valor
q_1	2	1979	990	468	$\ll 10^{-6}$
q_2	1	2398	2398	1134	$\ll 10^{-6}$
q_3	2	1658	829	392	$\ll 10^{-6}$
$q_1:q_2$	4	1594	399	189	$\ll 10^{-6}$
$q_1:q_3$	2	77	38	18	$\ll 10^{-6}$

Tabela 4.8. Análise de variância (ANOVA) para a remoção de COD pelo processo eletro-Fenton (continuação).

q ₂ :q ₃	4	155	39	18	1x10 ⁻⁶
Regressão	15	7861	524	155,80	<<10⁻⁶
q ₁ :q ₂ :q ₃	3	81	27	13	2x10 ⁻⁶
Falta de ajuste	8	24	3	1,42	0,21
Erro puro	54	114	2		
Resíduos	65	219	3		
Total	80	8079	101		

Observa-se que o termo que apresenta os efeitos lineares e quadráticos para o tempo de intervenção possui a maior soma quadrática, representando o maior efeito na remoção de COD pelo EF. É possível ressaltar que os termos que envolvem a combinação dos termos lineares e quadráticos apresentam maior influência no processo do que as interações entre estes termos, como pode ser evidenciado pela soma quadrática.

O modelo quadrático proposto foi validado, já que F calculado (155,80) é maior que F tabelado (1,82), dentro do intervalo de confiança de 95%. O modelo quadrático apresentou uma falta de ajuste não significativa, sendo este fato atribuído a interação ternária entre as variáveis, com 3 graus de liberdade e soma quadrática igual a 27. O ajuste dos dados experimentais para a redução de carbono orgânico dissolvido apresentou-se bom ($R^2 = 0,973$; $R_{ajustado} = 0,967$), evidenciando a boa reprodutividade dos dados experimentais obtidos. O modelo de regressão descrevendo a remoção de COD durante o tratamento é apresentado pela Equação (4.3), considerando-se os coeficientes significativos e diferentes de zero.

$$\begin{aligned}
 Y_{\text{COD}} = & -4523,54 + 3145,15q_1 - 583,61q_1^2 - 38,93q_2 + 1,22q_3 - 8 \times 10^{-5}q_3^2 \\
 & + 22,84q_1q_2 + 0,17q_1q_2^2 - 2,56q_1^2q_2 - 0,11q_1^2q_2^2 - 0,83q_1q_3 \\
 & + 5 \times 10^{-5}q_1q_3^2 + 0,15q_1^2q_3 - 1 \times 10^{-5}q_1^2q_3^2 + 0,001q_2q_3 + 7 \times 10^{-5}q_2^2q_3
 \end{aligned} \quad (4.3)$$

O comportamento ilustrado na Figura 4.13 a) indica um alto grau de correlação entre os valores de remoção de COD observados e os previstos. Os pontos de dados estão muito perto da linha diagonal, indicando uma boa relação entre dados experimentais e previstos.

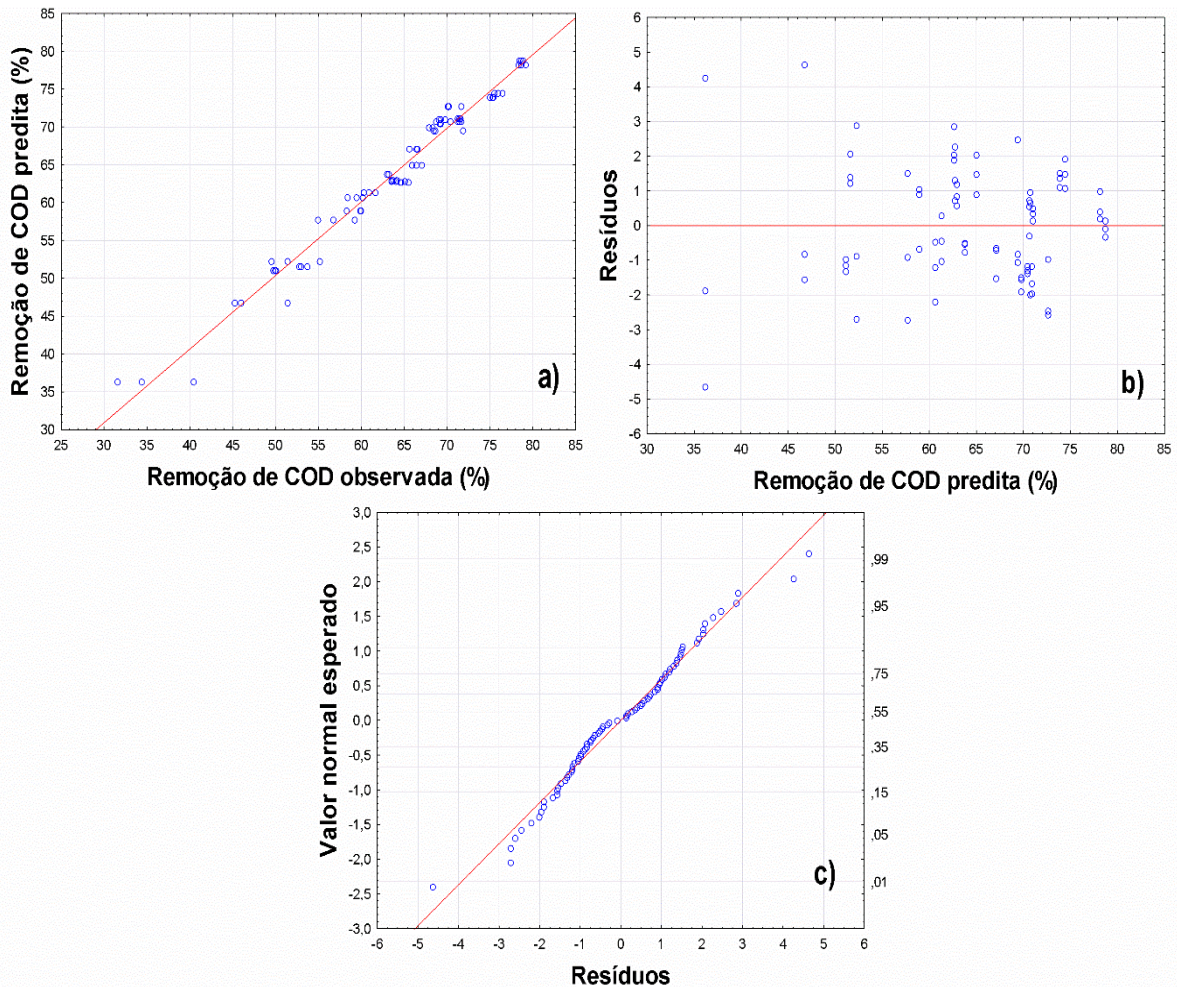


Figura 4.17. a) Valores observados x preditos; b) Valores preditos x resíduos e c) Valores normais esperados x resíduos para a remoção para a remoção de COD no processo eletro-Fenton.

Na Figura 4.13 b) apresenta-se o comportamento dos resíduos relativo aos seus correspondentes valores preditos de remoção pelo modelo. Pode-se afirmar que o modelo proposto, descreve de maneira satisfatória o comportamento do processo dentro da faixa investigada, uma vez que, os resíduos mostraram-se dispostos aleatoriamente. Observa-se que os resultados obedeceram uma distribuição normal e não tendenciosa, a partir da análise da Figura 4.13 c), sendo que os resíduos se mostraram independentes.

As relações entre as variáveis independentes e dependente estão ilustradas pela representação dos dados pelas superfícies de resposta, apresentadas na Figura 4.18. Para confeccionar as superfícies utilizaram-se as concentração de reposição de peróxido de hidrogênio equivalentes aos percentuais apresentados na Tabela 4.6. Mantendo-se a quantidade de peróxido de hidrogênio repostado fixa

em 7200 mg L^{-1} (equivalente a 80%), observa-se a partir da Figura 4.14 a), que a faixa de pH com maior remoção de COD se trata da faixa ao redor de 3,0 combinada com o tempo de intervenção entre 5 e 10 minutos, observando uma forte dependência com a interação destas variáveis.

Conforme evidenciado na Figura 4.14 b), em torno da quantidade de reposição de peróxido de hidrogênio de 7200 mgL^{-1} interagindo com os tempos de intervenção próximos a 5 minutos, existem as maiores reduções de COD. A Figura 4.14 c) evidencia que mantendo-se fixo o tempo de intervenção em 5 minutos, existe uma faixa de % remoção de COD máxima em torno da condição de pH inicial igual a 3,0 e da condição de 7200 mgL^{-1} de peróxido de hidrogênio repostos, destacando-se que a máxima remoção mostra-se um pouco acima deste valor de reposição de peróxido. Nas melhores condições avaliadas pode-se observar remoções de carbono orgânico dissolvido de aproximadamente 80%, demonstrando que o processo possui maior eficiência que os processos de Fenton e eletrocoagulação.

Considerando a remoção de carbono orgânico dissolvido pelo processo eletro-Fenton, verificou-se a partir da quantificação das porcentagens de contribuições de cada fator investigado por meio da Equação (3.3), que 76,1% da contribuição se deve aos efeitos lineares e quadráticos e 23,9% são relativos às interações entre as variáveis durante o processo de tratamento. A contribuição individual de cada variável mostrou que a maior influência foi devido a variável tempo de intervenção (39,7%), seguida pelo pH inicial (32,8%) e da reposição de peróxido de hidrogênio (27,5%).

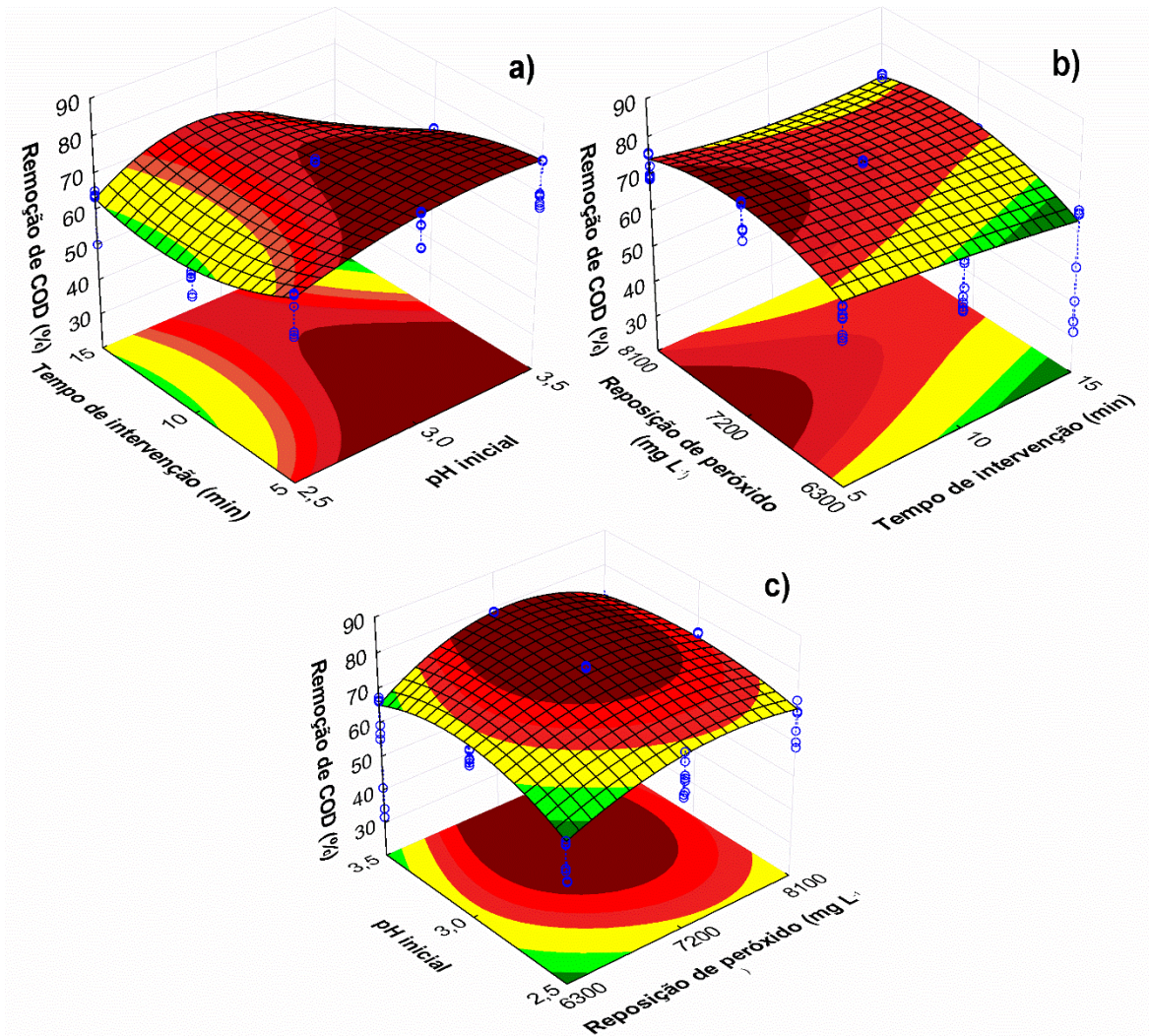


Figura 4.18. Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento fatorial 3^3 para a remoção de COD quando (a) reposição de H_2O_2 fixa em 7200 mg L^{-1} ; (b) pH inicial fixo em 3,0 e (c) tempo de intervenção fixo em 5 minutos.

4.5.3. Cinéticas de remoção de poluentes por eletro-Fenton

Como observado no tópico 4.5.2, as melhores condições para a remoção de COD foram nas quais o pH inicial encontra-se em aproximadamente 3,0 e tempo de intervenção de 5 minutos. No entanto, conforme destacado, existe uma faixa próxima a estes valores que oferece valores de remoção similares. No intuito de investigar os efeitos destas condições, propôs-se uma cinética em torno das melhores condições obtidas no planejamento, utilizando as condições de pH inicial, tempo de intervenção e quantidade de peróxido de hidrogênio repostos apresentadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Condições experimentais para as cinéticas para remoção de COD por eletro-Fenton, utilizando as condições as melhores condições do planejamento experimental.

Experimento	pH inicial	Tempo de intervenção (min)	Reposição de H ₂ O ₂ (%)	pH final
1	3,0	4	82,5	3,19
2	3,0	5	82,5	3,22
3	3,0	6	82,5	3,29
4	3,2	4	82,5	3,41
5	3,2	5	82,5	3,52
6	3,2	6	82,5	3,60
7	3,4	4	82,5	3,65
8	3,4	5	82,5	3,72
9	3,4	6	82,5	3,86

A quantidade de reposição de H₂O₂ foi fixada em 82,5% (equivalente a 7425 mgL⁻¹), a partir da conclusão de que os máximos resultados de remoção de COD foram obtidos nesta condição. Os resultados obtidos para a remoção pontual de COD para cada experimento encontram-se representados nas figuras abaixo.

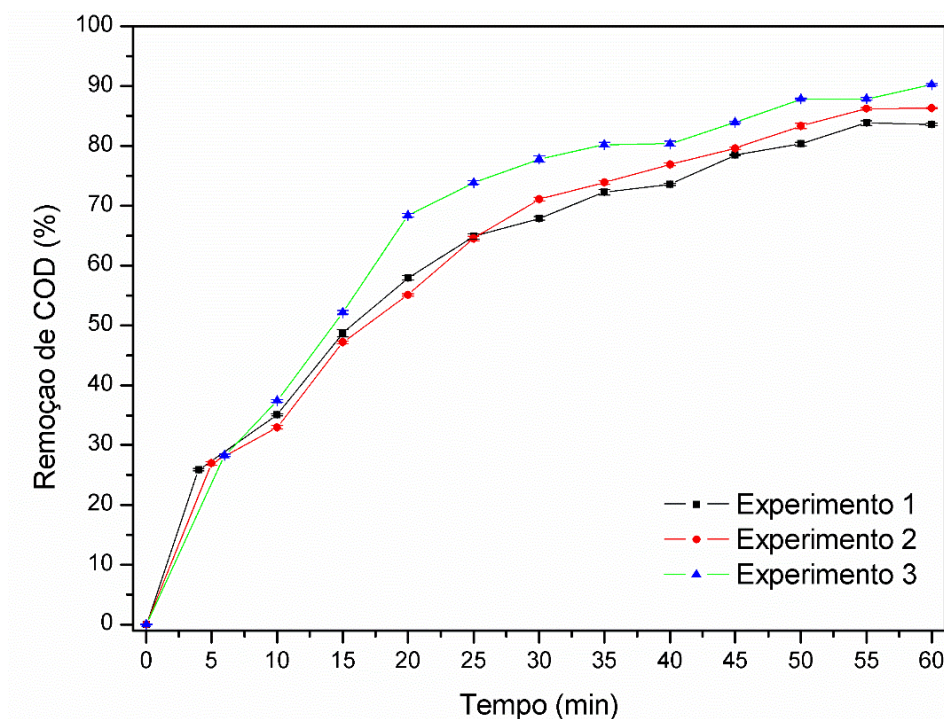


Figura 4.19. Cinéticas para a condição de pH inicial igual a 3,0.

Observa-se a partir da Figura 4.19 que a melhor condição de remoção de COD (aproximadamente 90%) apresentou-se no experimento 3, realizado nas condições de pH inicial igual a 3,0 e tempo de intervenção de 6 minutos. Destaca-se que neste experimento também ocorreu a estabilização da capacidade de remoção de COD pelo processo a partir de aproximadamente 50 minutos. É possível observar que os três experimentos realizados apresentaram comportamento de remoção similares, no entanto, o experimento 3 alcançou uma eficiência de remoção de aproximadamente 70% a partir de 25 minutos de tratamento, podendo-se concluir que que nesta condição a formação do reagente Fenton ocorreu da melhor forma, devido a quantidade de ferro disponível no tempo de 6 minutos e sua interação com as condições de pH e peróxido de hidrogênio inicial e repostos.

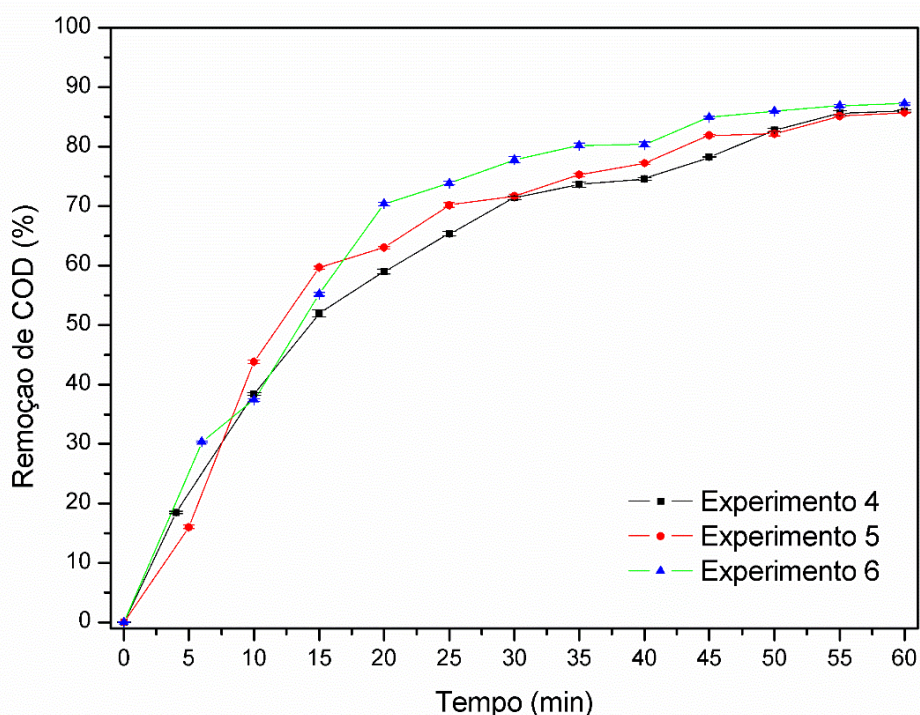


Figura 4.20. Cinéticas para a condição de pH inicial igual a 3,2.

Para os experimentos realizados com a pH inicial igual 3,2, observa-se que as remoções máximas de COD apresentaram-se similares, com valores de remoção entre 85% e 87%. É possível observar na Figura 4.20 que nesta condição de pH inicial, o experimento 6 apresentou uma capacidade de remoção de COD máxima de 87% e com aproximadamente 20 minutos de tratamento mostrou-se

eficiente na remoção de carbono orgânico em 70%, sendo também nesta condição experimental observada a estabilização do processo com 45 minutos.

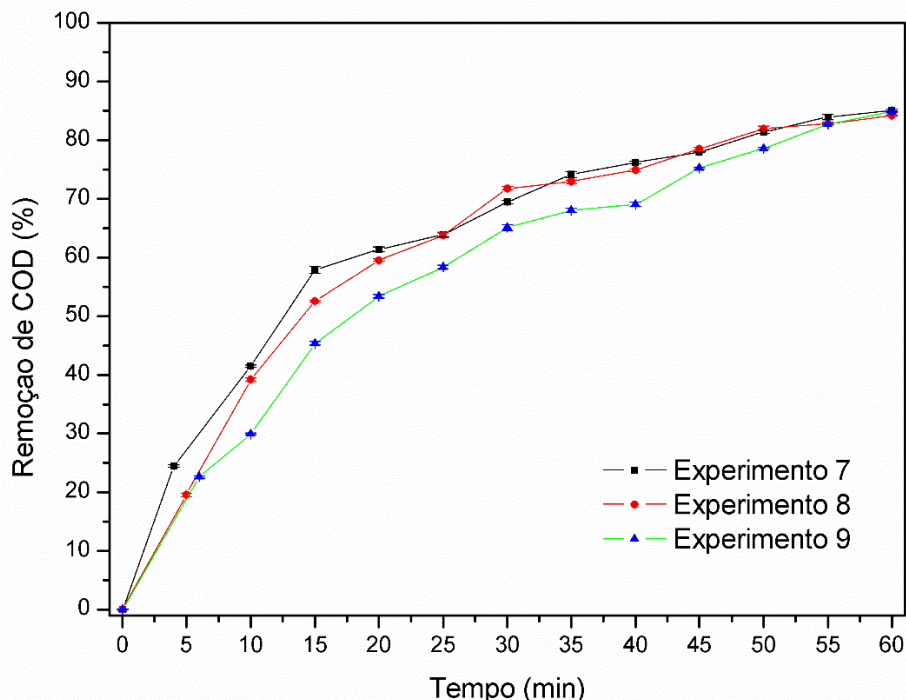


Figura 4.21. Cinéticas para a condição de pH inicial igual a 3,4.

Para a condição de pH inicial igual a 3,4 observou-se um leve decaimento na eficiência de remoção de COD em relação aos dois pH iniciais estudados previamente, sendo a remoção máxima encontrada em aproximadamente 85%. No entanto, em todos os nove experimentos estudados as remoções de carbono orgânico dissolvido foram similares. Observa-se na Figura 4.21 que a estabilização na remoção de COD mostrou-se mais lenta, podendo-se concluir que seria necessário um maior tempo de tratamento para uma melhor conclusão. Como pode ser observado foram necessários 30-35 minutos para alcançar a remoção de 70% no experimento 8, sendo que no experimento 6 na condição de pH inicial de 3,2 este valor foi alcançado com 20 minutos de realização do eletro-Fenton.

A Tabela 4.10 apresenta os experimentos onde foram observados os melhores resultados de remoção de COD, com suas condições e o tempo de tratamento onde houve a estabilização da remoção de COD por EF.

Tabela 4.10. Melhores resultados da cinética em torno da melhor condição para remoção de COD.

Experimento	Condições experimentais	Remoção de COD máxima (%)	Tempo de estabilização do processo (min)
3	pH inicial = 3,0 Tempo de intervenção = 6 minutos Reposição de H ₂ O ₂ = 82,5%	90	50
6	pH inicial = 3,2 Tempo de intervenção = 6 minutos Reposição de H ₂ O ₂ = 82,5%	87	45
8	pH inicial = 3,4 Tempo de intervenção = 5 minutos Reposição de H ₂ O ₂ = 82,5%	85	55

Conforme pode ser observado, por apresentar um resultado satisfatório para a remoção de COD, que combinado com o tempo de estabilização do processo e com o fato de oferecer um efeito de remoção mais rápido em relação as demais condições, o experimento 6 pode ser determinado como o melhor resultado, ou seja, a melhor condição de operação para o estudo do processo eletro-Fenton. Na condição de estabilização da remoção de COD no experimento 6, existe um valor residual de peróxido de hidrogênio de 4611 mgL⁻¹. Neste contexto, as condições operacionais a serem empregadas nas próximas etapas deste estudo encontram-se em pH inicial de 3,2, com tempo de intervenção em 6 minutos e reposição de peróxido de hidrogênio de 82,5%, sendo a densidade de corrente elétrica aplicada de 50 Am⁻².

Repetiu-se a cinética na melhor condição encontrada, a fim de verificar-se o comportamento cinético de remoção de poluentes. Na Figura 4.22 são apresentadas as porcentagens de remoção para os parâmetros COD, turbidez e nitrogênio total dissolvido (NTD) em função do tempo de tratamento por eletro-Fenton, com pH inicial 3,2, densidade de corrente elétrica de 50 Am⁻², tempo de

intervenção de 6 minutos e reposição de peróxido de 82,5%. Observa-se que a concentração de COD foi quase totalmente removida (aproximadamente 90%) nos primeiros 45 minutos de tratamento, evidenciando a eficiência do processo híbrido na remoção de matéria orgânica. Destaca-se a maior remoção de COD por EF quando comparada com os processos individuais de EC e Fenton, assim como verifica-se uma maior remoção do que a proposta na seção 4.5.1 (os 70% propostos são obtidos com aproximadamente 25 minutos de tratamento).

A turbidez foi eficientemente removida até quase 100% nos primeiros 25 minutos, enquanto a remoção de nitrogênio total dissolvido ocorreu de forma mais lenta, removendo-se aproximadamente 70% do NTD.

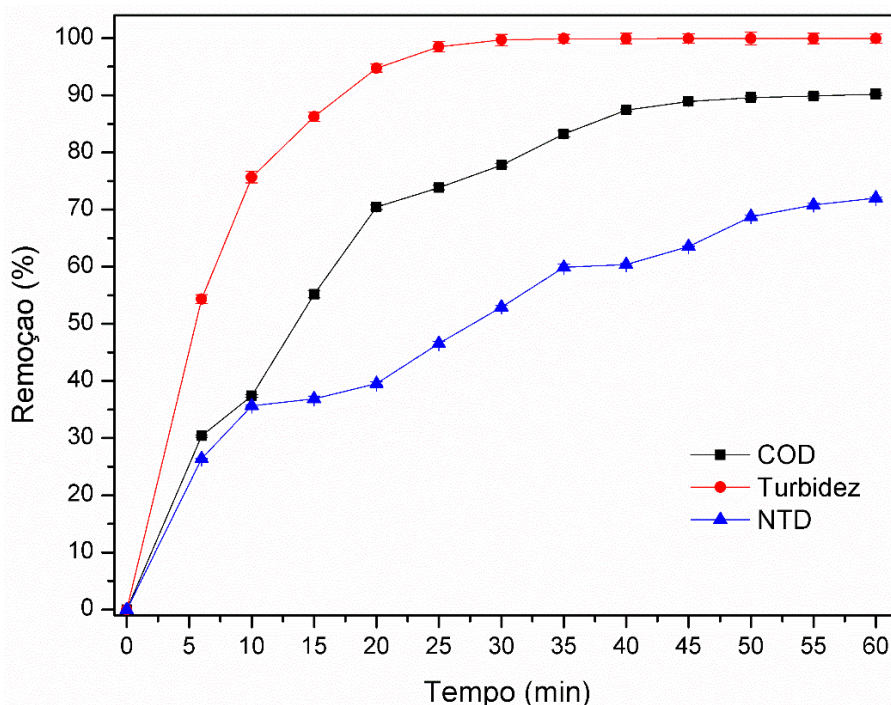


Figura 4.22. Cinética de remoção de COD, turbidez e NTD, na melhor condição experimental, com pH inicial de 3,2, DCE de 50 Am^{-2} , tempo de intervenção de 6 minutos, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ inicial de 9000 mgL^{-1} , percentual de reposição discreta de 82,5%.

A fim de observar a diferença entre os processos de tratamento por Fenton, eletrocoagulação e eletro-Fenton, realizaram-se cinéticas de 60 minutos para cada um, avaliando a remoção de carbono orgânico dissolvido. A comparação entre os resultados obtidos encontra-se ilustrada na Figura 4.23.

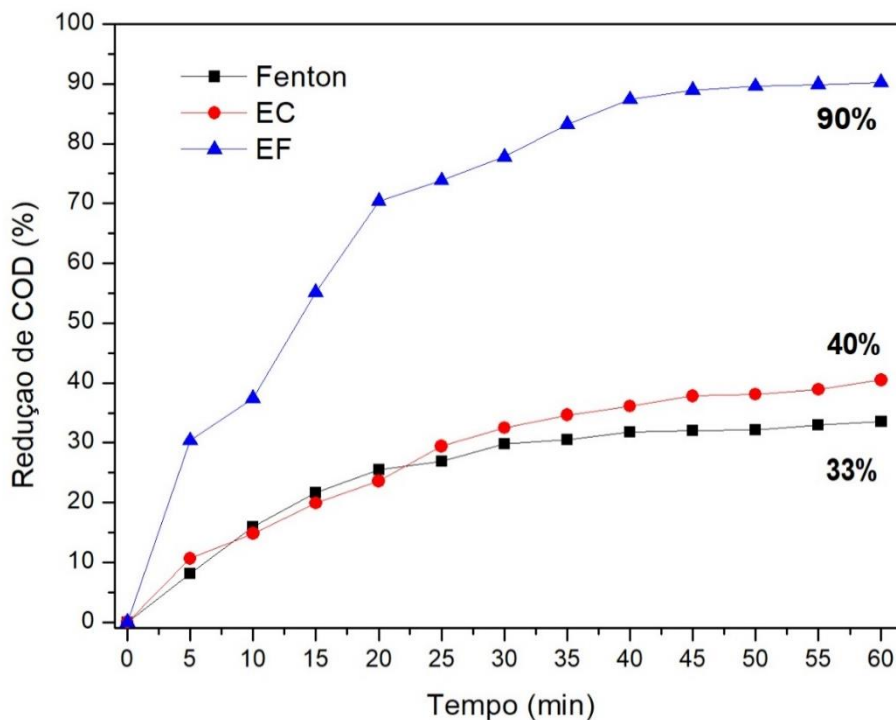


Figura 4.23. Comparação dos resultados finais obtidos para a remoção de COD por Fenton, EC e EF. Tempo de tratamento = 60 minutos e pH inicial = 3,2. Condição experimental para a reação Fenton: $[Fe^{2+}] = 300 \text{ mgL}^{-1}$ e $[H_2O_2]$ inicial = 9000 mgL^{-1} . Percentual de reposição de H_2O_2 para EF = 82,5%. Condição experimental para EC: $DCE = 50 \text{ Am}^{-2}$.

Na melhor condição encontrada foi realizado estudo cinético do peróxido de hidrogênio residual, onde é possível observar o consumo deste agente oxidante ao longo do processo de tratamento por eletro-Fenton. A Figura 4.24 apresenta a cinética de consumo de peróxido. A partir do tempo onde a remoção de COD apresentou indícios de estabilização (45 minutos), a reposição de peróxido foi cessada e o processo de eletro-Fenton foi realizado até a quantidade residual deste reagente ser nula, ou seja, a eletrocoagulação age como tratamento e como remoção para o residual de H_2O_2 . Observa-se que na melhor condição e cessando a reposição de peróxido, obteve-se uma capacidade de remoção de COD de 90%.

Observa-se na Figura 4.24 um comportamento da quantidade de peróxido residual oscilante, devido ao fato de haver reposição a cada 5 minutos. É possível observar que no tempo de 45 minutos existe uma concentração residual de aproximadamente 4500 mgL^{-1} . Ao cessar a reposição, observa-se que com 55 minutos este valor já foi consideravelmente consumido e no tempo de 60 minutos existe uma concentração de H_2O_2 próxima a zero.

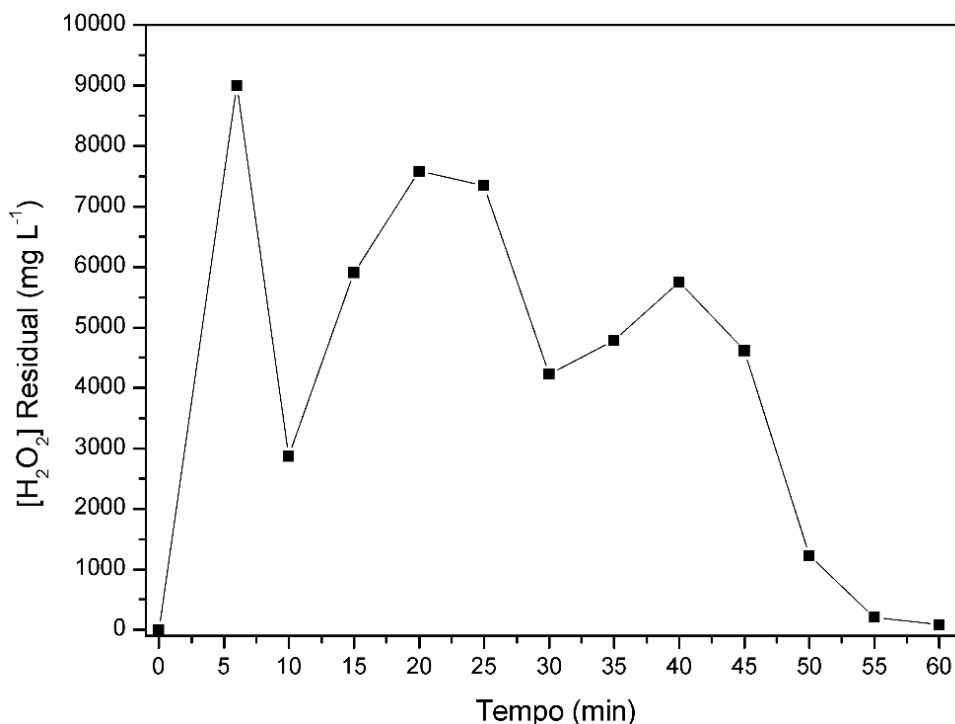


Figura 4.24. Cinética da quantidade de H₂O₂ residual na melhor condição, com pH inicial de 3,2, DCE de 50 Am⁻², tempo de intervenção de 6 minutos, [H₂O₂] inicial de 9000 mgL⁻¹ e percentual de reposição de 82,5%.

4.6. Avaliação da toxicidade

Durante o tratamento do efluente de cervejaria é importante remover a concentração de matéria orgânica, mas tão importante quanto é a redução da toxicidade deste efluente. Ainda, diminuir a quantidade de matéria orgânica nem sempre significa reduzir toxicidade (COSTA FILHO, *et al.*, 2016). O teste de toxicidade empregando *Artemia salina* foi realizado e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.11. As amostras avaliadas foram tratadas na melhor condição experimental de tratamento por eletro-Fenton: pH inicial igual a 3,2, tempo de intervenção de 6 minutos, concentração inicial de H₂O₂ de 9000 mgL⁻¹, percentual de reposição de H₂O₂ de 82,5 e densidade de corrente elétrica de 50 Am⁻².

A concentração letal mediana não foi estimada para a o efluente bruto devido a mortalidade de mais que 50% da população de *A. salina* em todas as diluições. Este é um indicativo da alta toxicidade ajuda do efluente bruto, indicando a necessidade de tratamento. Nos primeiros 6 minutos de tratamento, observa-se a redução da toxicidade a partir do aumento da CL₅₀, neste caso, essa redução da

toxicidade se deu devido a remoção inicial de matéria orgânica e poluentes pela eletrocoagulação, já que nos primeiros minutos não houve acréscimo de peróxido de hidrogênio. Conforme ocorreu o início da reação Fenton e conseqüentemente do tratamento por eletro-Fenton, observa-se o aumento da concentração letal mediana, indicativo de redução da toxicidade aguda do efluente.

Tabela 4.11. Comportamento da toxicidade do efluente bruto e tratado por eletro-Fenton nas diferentes diluições e tempos de tratamento, empregando *Artemia salina*.

Tempo (min)	Mortalidade das <i>Artemias</i> em cada concentração de efluente					CL ₅₀ (% V/V)	Intervalo de confiança (95%)
	20%	40%	60%	80%	100%		
0	28/30	30/30	30/30	30/30	30/30	NA	NA
6	12/30	27/30	29/30	30/30	30/30	23	19-28
10	8/30	9/30	29/30	30/30	30/30	41	35-55
15	7/30	9/30	29/30	30/30	30/30	43	36-57
20	6/30	10/30	26/30	28/30	30/30	42	35-51
25	5/30	9/30	22/30	28/30	30/30	46	39-54
30	2/30	9/30	15/30	30/30	30/30	50	44-57
35	0/30	8/30	14/30	25/30	30/30	53	47-59
40	0/30	7/30	13/30	24/30	30/30	55	49-62
45	0/30	4/30	10/30	20/30	30/30	62	57-69
50	0/30	2/30	9/30	15/30	29/30	68	62-75
55	0/30	3/30	11/30	14/30	29/30	68	61-75
60	0/30	1/30	7/30	20/30	28/30	71	65-76

*NA: não avaliado. Amostras onde não foi possível determinar a CL₅₀ e o intervalo de confiança

Nos primeiros 15 minutos de tratamento tem-se um valor de CL₅₀ de 43%, indicando uma boa capacidade do processo na redução da toxicidade do efluente bruto. No tempo de 20 minutos, observa-se uma leve redução no valor da CL₅₀, podendo ser devido ao acúmulo de peróxido de hidrogênio nesta etapa do tratamento.

Pode-se observar a redução gradativa da toxicidade a partir do aumento mais acentuado dos valores de CL₅₀, tendo sido obtido um valor final de 71%, ao cessar a reposição de H₂O₂ e a diminuição da concentração do residual do mesmo.

É possível afirmar que o comportamento da toxicidade é análogo ao perfil de remoção dos poluentes, ilustrado na Figura 4.20.

4.7. Caracterização final do efluente de cervejaria

A caracterização final do efluente de cervejaria foi realizada a partir das amostras obtidas pelo tratamento por eletro-Fenton na melhor condição experimental encontrada. Os parâmetros e seus valores medidos, assim como o desvio padrão, encontram-se na Tabela 4.12.

Tabela 4.12. Parâmetros de caracterização final do efluente de cervejaria, pós tratamento por eletro-Fenton, seus valores e desvio padrão (dp).

Parâmetro	Valor medido (\pm dp)
pH	4,31 (\pm 0,3)
Demanda Química de Oxigênio ($\text{mg O}_2\text{L}^{-1}$)	295 (\pm 6)
Demanda Bioquímica de Oxigênio ($\text{mg O}_2\text{L}^{-1}$)	48 (\pm 5)
Carbono Total Dissolvido (mg CL^{-1})	232 (\pm 2)
Carbono Orgânico Total Dissolvido (mg CL^{-1})	223 (\pm 2)
Carbono Inorgânico Dissolvido (mg CL^{-1})	9 (\pm 2)
Nitrogênio Total Dissolvido (mg NL^{-1})	26 (\pm 2)
Nitrogênio Amoniacal ($\text{mg N-NH}_3\text{L}^{-1}$)	10 (\pm 1)
Condutividade elétrica (μScm^{-1})	998 (\pm 2)
Cor (Pt-Co)	395 (\pm 3)
Turbidez (UNT)	1,3 (\pm 0,5)
Sólidos totais (mgL^{-1})	235 (\pm 7)
Sólidos fixos (mgL^{-1})	22 (\pm 1)
Sólidos voláteis (mgL^{-1})	213 (\pm 7)

A aplicação do processo eletro-Fenton no efluente de cervejaria proporcionou redução de todos os poluentes caracterizados inicialmente, evidenciando a eficiência do processo EF na redução de poluentes e toxicidade, com destaque para a redução de COD, DQO, DBO e turbidez. Observa-se uma melhoria do efluente a partir da comparação dos valores apresentados nas tabelas de caracterização inicial e final (Tabela 4.1 e 4.11).

O valor final para a DBO do efluente tratado encontram-se dentro do estipulado pela legislação paranaense (PARANÁ, 2019) e o valor final para DQO está próximo, tendo estes parâmetros sido melhorados em 95% e 96%,

respectivamente. A turbidez do efluente foi removida em sua totalidade, enquanto a cor foi reduzida em 92%.

Dessa forma, após o tratamento realizado a partir do estudo do processo híbrido eletro-Fenton, obteve-se um efluente melhorado e apto para descarte, fato evidenciado pela redução da toxicidade e principalmente pela redução da quantidade de matéria orgânica.

Capítulo 5

5. CONCLUSÃO

O efluente de cervejaria estudado apresentou uma composição de poluentes com um elevado teor de matéria orgânica, conforme evidenciado pelos valores de demanda química de oxigênio e carbono orgânico dissolvido. Para a realização do tratamento deste efluente foi utilizado o processo híbrido eletro-Fenton, o qual foi estudado para obtenção da melhor forma de reduzir esta matéria orgânica. Para a realização do estudo do processo eletro-Fenton empregaram-se planejamentos fatoriais completos para os processos de Fenton e eletrocoagulação, determinando-se as melhores condições destes a partir da metodologia da superfícies de resposta.

Os modelos de respostas, polinomiais de segunda ordem, como função das variáveis operacionais dos processos, apresentaram boa concordância com a série de dados experimentais, de acordo com os coeficientes de correlação, entre outros indicadores estatísticos, além de serem validados por uma análise de variâncias. Para o processo Fenton, uma máxima remoção dos contaminantes foi alcançada após o tempo de 30 minutos, com concentração de peróxido de hidrogênio de 9000 mgL^{-1} e concentração de Fe^{2+} de 300 mg L^{-1} . Para a eletrocoagulação, considerou-se o tempo de 30 minutos como o melhor e mais adequado, combinado a densidade de corrente elétrica de 50 Am^{-2} .

As melhores condições obtidas nos planejamentos de Fenton e eletrocoagulação foram combinadas, e um planejamento fatorial completo foi proposto para otimizar as variáveis do processo eletro-Fenton para o tratamento de efluente de cervejaria. A partir das análises estatísticas e da observação das superfícies de resposta, as melhores condições para a remoção de COD foram nas quais o pH inicial encontrava-se em aproximadamente 3,0 e tempo de intervenção de 5 minutos, com peróxido de hidrogênio sendo repostado a cada cinco minutos na condição de 80% da concentração inicial (9000 mgL^{-1}). No intuito de investigar a fundo os efeitos destas variáveis na remoção de COD, propôs-se uma cinética utilizando condições operacionais em torno da melhor condição estudada, onde observou-se que a máxima remoção de carbono orgânico dissolvido (87%) foi

obtida na combinação de pH inicial igual a 3,2, com tempo de intervenção em 6 minutos e reposição de peróxido de hidrogênio de 82,5%, sendo a densidade de corrente elétrica aplicada de 50 Am⁻². Nesta condição observou-se a maximização da remoção de poluentes a partir do tratamento por eletro-Fenton, como evidenciado pela eficiência na redução da quantidade de carbono orgânico dissolvido, turbidez e nitrogênio total dissolvido. Adicionalmente, foi possível observar que os 70% de eficiência na remoção de COD inicialmente propostos foram alcançados com 25 minutos de tratamento. Ainda, verificou-se que empregando a própria técnica de tratamento, é possível reduzir o peróxido de hidrogênio residual até uma quantidade quase nula com até 15 minutos de tratamento, evitando-se possíveis problemáticas pelo excesso deste reagente.

Além disso, o teste de toxicidade empregando *Artemia salina* apresentou um decaimento da toxicidade a partir do tratamento por eletro-Fenton, observando-se que a partir de 10 minutos de tratamento já existe uma redução considerável da toxicidade do efluente. A partir do consumo total do peróxido de hidrogênio e considerando-se a máxima remoção de poluente alcançada nas condições de estudo, alcançou-se uma CL₅₀ de 71%, com 60 minutos de tratamento. Estes resultados confirmam a eficácia do processo de eletro-Fenton como tratamento de efluentes de industriais cervejeiras, já que o efluente tratado resultante mostrou-se não tóxico e com baixa carga de poluentes.

Capítulo 6

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ-GALLEGOS, A. A.; SILVA-MARTÍNEZ, S. **Modeling of Electro-Fenton Process**. In: Zhou M., Oturan M., Sirés I., *Electro-Fenton Process. The Handbook of Environmental Chemistry*, v. 61. Springer, Singapore. 2017.

ÁLVAREZ-VÁZQUEZ, M. A.; BENDICHO, C.; PREGO, R. **Ultrasonic slurry sampling combined with total reflection X-ray spectrometry for multi-elemental analysis of coastal sediments in a ria system**. *Microchemical Journal*, v. 112, p. 172-180, 2014.

ALVER, A.; ALTAS, L. **Characterization and electrocoagulative treatment of landfill leachates: A statistical approach**. *Process safety and environmental protection*, v. 111, p. 102-111, 2017.

APHA, **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**, 21st ed., American Public Health Association, Washington DC, 2005.

ARANTES, M. K. ; ALVES, H. J. ; SEQUINEL, R. ; DA SILVA, E. A. **Treatment of brewery wastewater and its use for biological production of methane and hydrogen**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, p. 26243-26256, 2017.

ARSLAN-ALATON, I. **Degradation of a commercial textile biocide with advanced oxidation processes and ozone**. *Journal of Environmental Management*, v. 82, p. 145–154, 2007.

ATMACA, E. **Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, n. 1, p. 109–114, 2009.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. **A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.

BAKARE, B. F.; SHABANGU, K.; CHETTY, M. **Brewery wastewater treatment using laboratory scale aerobic sequencing batch reactor**. *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 24, p. 128-134, 2017.

- BARAKAT, M. A. **New trends in removing heavy metals from industrial wastewater.** *Arabian Journal of Chemistry*, v. 4, p. 361-377, 2011.
- BAUTISTA, P.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. **An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 83, p. 1323–1338, 2008.
- BIANCO, B.; MICHELIS, I. D.; VEGLIÒ, F. **Fenton treatment of complex industrial wastewater: optimization of process conditions by surface response method.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, p. 1733–1738, 2011.
- BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MANENTI, D. R.; BERGAMASCO, R.; MORA, N. D. **Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process.** *Environmental Technology*, p. 1–9, 2013.
- BORBA, F. H.; SEIBERT, D.; PELLEZZI, L.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; BERGAMASCO, R. **Desirability function applied to the optimization of the Photoperoxi-Electrocoagulation process conditions in the treatment of tannery industrial wastewater.** *Journal of Water Process Engineering*, v. 23, p. 207-216, 2018.
- BOROSKI, M.; RODRIGUES, A. C.; GARCIA, J. C.; SAMPAIO, J. N.; NOZAKI, J.; NOBORU, H. **Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 448-454, 2009.
- BOUHEZILA, F.; HARITI, M. LOUNICI, H.; MAMERI, N. **Treatment of the OUED SMAR town landfill leachate by an electrochemical reactor.** *Desalination*, v. 280, p. 347-353, 2011.
- BRAEKEN, L. ; VAN DER BRUGGEN, B. ; CANDECASTEELE, C. **Regeneration of brewery wastewater using nanofiltration.** *Water Research*, n. 13, v. 38, p. 3075-3082, 2004.
- BRANCO, S. M. A água e o homem. In: **Hidrologia Ambiental.** LAINA, R. L. P. (Org.). São Paulo. Ed. Universidade de São Paulo. ABRH. p. 3-25, 349-373, 1991.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução nº 357 de 17 de março de 2005**. Trata das condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em 5 de agosto de 2018. 2005.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução nº 430 de 16 de março de 2011**. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em 5 de agosto de 2018. 2011.

BRASIL. **Água no mundo - Agência Nacional de Águas (ANA)**. Disponível em: <http://www3.ana.gov.br/portal/ANA/panorama-das-aguas/agua-no-mundo>. Acesso em 5 de agosto de 2018.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. **Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry**. *Chemical Reviews*, v. 109, p. 6570–6631, 2009.

BUDI, S.; SULIASIH, B. A.; OTHMAN, M.S.; HENG, L.Y.; SURIF, S. **Toxicity identification evaluation of landfill leachate using fish, prawn and seed plant**. *Waste Management*, v. 55, p. 231–237, 2016.

BUFTIA, G.; ROSALES, E.; PAZOS, M.; LAZAR, G.; SANROMÁN, M. A. **Electro-Fenton process for implementation of acid black liquor waste treatment**. *Science of the Total Environment*, v. 635, p. 397–404, 2018.

CATALKAYA, E. C.; KARGI, F.; COLOR, A. **TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: a comparative study**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 139, p. 244–253, 2007.

CHANGMAI, M.; PASAWAN, M.; PURKAIT, M. K. **Treatment of oily wastewater from drilling site using electrocoagulation followed by microfiltration**. *Separation and Purification Technology*, v. 210, n. June 2018, p. 463–472, 2019.

CHEN, G. **Electrochemical technologies in wastewater treatment**. *Separation and Purification Technology*, v. 38, p.11-41, 2004.

CHEN, H.; CHANG, S. ; GUO, Q. ; HONG, Y. ; WU, P. **Brewery wastewater treatment using an anaerobic membrane bioreactor.** *Biochemical Engineering Journal*, v. 105, p. 321-331, 2016.

CLARK, J. H. **Chemistry of waste minimization.** London: Kluwer Academic Publishers, 1995. 554 p.

COLOMBO, A.; MÓDENES, A. P.; TRIGUEROS, D. E. G.; COSTA, S. I. G. DA; BORBA, F. H.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R. **Treatment of sanitary landfill leachate by the combination of photo-Fenton and biological processes.** *Journal of Cleaner Production*, v. 214, p. 145–153, 2019.

COSTA FILHO, B. M. DA; DA SILVA, V. M.; SILVA, G .O.; MACHADO, A. E.H.; TROVÓ, A. G. **Coupling coagulation, flocculation and decantation with photo-Fenton process for treatment of industrial wastewater containing fipronil: Biodegradability and toxicity assessment.** *Journal of Environmental Management*, v. 174, p. 71–78, 2016.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. **Eletroflotação: Princípios e Aplicações.** São Carlos: Editora Rima, 2004. 96 p. DE LA CALLE, I.; CABALEIRO, N.; ROMERO, V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. **Sample pretreatment strategies for total reflection X-ray fluorescence analysis: a tutorial review,** *Spectrochimica Acta Part B*, v. 90, p. 23–54, 2013.

DE PAULI, A. R. **Tratamento em duas fases na purificação de efluentes de lixiviados pela integração dos processos de eletrocoagulação e oxidação biológica.** 141 p. 2018. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Tese (doutorado).

DE PAULI, A. R.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; DALL’OGLIO, I. C.; TRIGUEROS, D. E. G.; MÓDENES, A. N.; RIBEIRO, C.; BORBA, F. H.; KROUMOVIC, A. D. **New insights on abatement of organic matter and reduction of toxicity from landfill leachate treated by the electrocoagulation process.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.5, p. 5448–5459, 2017.

DE PAULI, A. R.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; TRIGUEROS, D. E. G.; MÓDENES, A. N.; SOUZA, A. R. C.; BORBA, F. H.; KROUMOVIC, A. D. **Integrated two-phase purification procedure for abatement of pollutants from sanitary landfill leachates.** *Chemical Engineering Journal*, v. 334, p. 19–29, 2018.

DI BERNARDO, L. **Tratamento de água para abastecimento por filtração direta.** São Carlos: ABES-RJ, 2003. 498 p.

DIZGE, N.; AKARSU, C. OZAY, Y.; GULSEN, H. E.; ADIGUZEL, S. K.; MAZMANCI, M. A. **Sono-assisted electrocoagulation and cross-flow membrane processes for brewery wastewater treatment.** *Journal of Water Process Engineering*, v. 21, p. 52-60, 2018.

DOPAR, M.; KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N. **Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DOE).** *Chemical Engineering Journal*, v. 173, n. 2, p. 267–279, 2011.

DROSTE, R. L. **Theory and practice of water and wastewater treatment.** United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 1997. 800 p.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; DE PAULI, A. R.; PALÁCIO, S. M. **Analysis of Trace Elements in Groundwater Using ICP-OES and TXRF Techniques and Its Compliance with Brazilian Protection Standards.** *Water Air Soil Pollut*, v. 32, v. 226, 12 p., 2015.

ESTEVAM, A.; ARANTES, M. K.; ANDRIGHETO, C.; FIORINI, A.; DA SILVA, E. A.; ALVES, H. J. **Production of biohydrogen from brewery wastewater using *Klebsiella pneumoniae* isolated from the environment.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, p. 4276-4283, 2018.

EYVAZ, M. **Treatment of brewery wastewater with electrocoagulation: improving the process performance by using alternating pulse current.** *International Journal of Electrochemical Science*, v. 11, p. 4988 – 5008, 2016.

FAKOYA, M. B.; VAN DER POLL, H. M. **Integrating ERP and MFCA systems for improved waste-reduction decisions in a brewery in South Africa.** *Journal of Cleaner Production*, v. 40, p. 136-140, 2013.

FENG, Y.; WANG, X.; LOGAN, B. E. ; LEE, H. **Brewery wastewater treatment using aircathode microbial fuel cells.** *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 78, p. 873–880, 2008.

FENTON, H.J.H. **Oxidation of tartaric acid in presence of iron.** *Journal of the Chemical Society, Transactions*, v. 65, p. 899-910, 1894.

FILLAUDEAU, L.; BLANPAIN-AVET, P.; DAUFIN, G. **Water, wastewater and waste management in brewing industries.** *Journal of Cleaner Production*, v. 14, p. 463-471, 2006.

GADD, A. S.; RYAN, D. R.; KAVANAGH, J. M.; BARTON, G. W. **Design development of an electrocoagulation reactor for molasses process wastewater treatment.** *Water Science & Technology*, v. 61, p. 3221- 3227, 2010.

GAMA, E. M.; NASCENTES, C. C.; MATOS, R. P.; RODRIGUES, G. C.; RODRIGUES, G. D. **A simple method for the multi-elemental analysis of beer using total reflection X-ray fluorescence.** *Talanta*, v. 174, p. 274–278, 2017.

GARCIA, J. C.; FREITAS, T. K. F. S.; PALÁCIO, S. M.; AMBRÓSIO, E.; SOUZA, M. T. F.; SANTOS, L. B.; ALMEIDA, V. C.; DE SOUZA, N. E. **Toxicity assessment of textile effluents treated by advanced oxidative process (UV/TiO₂ and UV/TiO₂/H₂O₂) in the species *Artemia salina* L.** *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 185, n. 3, p. 2179–2187, 2013.

GARCIA-SEGURA, S.; EIBAND, M. M. S. G.; DE MELO, J. V.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. **Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 801, p. 267-299, 2017.

GHANBARI, F.; MORADI, M. **A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, p. 499–506, 2015.

GHATAK, H. R. **Advanced oxidation processes for the treatment of biorecalcitrant organics in wastewater.** *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 44, n. 11, p. 1167–1219, 2014.

GHONEIM, M. M.; EL-DESOKY, H. S. ZIDAN, N. M. **Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions.** *Desalination*, v. 274, v. 22-30, 2011.

GREGORY, J. **Particles in Water: Properties and Processes.** IWA Publishing/CRC Press, London, 2006.

GUAN, W.; ZHANG, B.; TIAN, S.; ZHAO, X. **The synergism between electro-Fenton and electrocoagulation process to remove Cu-EDTA.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v.227, p. 252–257, 2018.

GUIMARÃES, D.; CARVALHO, M. L.; BECKER, M.; VON BOHLEN, A.; GERALDES, V.; ROCHA, I.; SANTOS, J. P. **Lead concentration in feces and urine of exposed rats by X-ray fluorescence and electrothermal atomic absorption spectrometry,** *X-Ray Spectrometry*, v. 41, p. 80–86, 2012.

GUPTA, A.; GARG, A. **Degradation of ciprofloxacin using Fenton's oxidation: Effect of operating parameters, identification of oxidized by-products and toxicity assessment.** *Chemosphere*, v. 193, p. 1181–1188, 2018.

HE, H.; ZHOU, Z. **Electro-Fenton process for water and wastewater treatment.** *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 0, p. 1-32, 2017.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. **Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes.** *Science of the Total Environment*, v. 407, p. 3473–3481, 2009.

HU, C.; WANG, S.; SUN, J.; LIU, H.; QU, J. **An effective method for improving electrocoagulation process: Optimization of Al₁₃ polymer formation.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 489, p. 234-240, 2016.

HU, S.; LI, D.; HUANG, C.; SUN, D.; YUAN, X. **A continuous electrocoagulation system with pH auto-adjusting by endogenous products to treat Cr(VI)-contaminated soil flushing solution.** *Separation and Purification Technology*, v. 189, 2017.

JAIYEOLA AT, BWAPWA JK. **Treatment technology for brewery wastewater in a water-scarce country: A review.** *South Africa Journal of Science*, v 112, 2016.

KIRCHHOFF, M. M. **Promoting sustainability through green chemistry.** *Resources, Conservation and Recycling*, v. 44, p. 237 – 243, 2005.

KOLESNIKOV, A.; MILYUTINA, A.; DESYATOV, A.; KOLESNIKOV, V. **Electroflotation recovery of highly dispersed carbon materials from aqueous**

solutions of electrolyte. *Separation and Purification Technology*, v. 209, p. 73–78, 2019.

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E. **Evaluations of operating parameters on treatment of can manufacturing wastewater by electrocoagulation.** *Journal of water process engineering*, v. 8, p.64-74, 2015.

KOBYA, M.; SENTURK, E.; BAYRAMOGLU, M. **Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 133, p. 172-176, 2006.

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W.; BABEL, S. **Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals.** *Chemical Engineering Journal*, v.118, n.1-2, p.83-98, 2006.

KUŠIĆ, H.; BOŽIĆ, A. L.; KOPRIVANAC, N. **Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: processes optimization.** *Dyes and Pigments*, v. 74, p. 380–387, 2007.

LANZA, M. R. V. **Pesquisas em tecnologias não convencionais de tratamento de efluentes industriais.** 2008. Disponível em:
http://media.fapesp.br/bv/uploads/pdfs/Investindo...pesquisadores_483_326_326.pdf. Acesso em 6 de agosto de 2018.

LIU, X.; ZHOU, Y.; ZHANG, J.; LUO, L.; YANG, Y.; HUANG, H.; PENG, H.; TANG, L.; MU, Y. **Insight into electro-Fenton and photo-Fenton for the degradation of antibiotics: Mechanism study and research gaps.** *Chemical Engineering Journal*, v. 347, p. 379–397, 2018.

LIN, S. H.; LO, C. C. **Fenton process for treatment of desizing wastewater.** *Water Research*, v. 31, p. 2050–2056, 1997.

LÓPEZ, A.; VALERO, D.; GARCÍA-CRUZ, L.; SÁEZ, A.; GARCÍA-GARCÍA, V., MONTIEL, EXPÓSITO, E.; MONTIEL, V. **Characterization of a new cartridge type electrocoagulation reactor (CTECR) using a three-dimensional steel wool anode.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 793, p. 93-98, 2017.

LU, J.; WANG, Z.; MA, X.; TANG, Q.; LI, Y. **Modeling of the electrocoagulation process: A study on the mass transfer of electrolysis and hydrolysis products.** *Chemical Engineering Science*, v. 165, p. 165-176, 2017.

MAHESH, S.; GARG, K. K.; SRIVASTAVA, V. C.; MISHRA, I. M.; PRASADA, B.; MALLAD, I. D. **Continuous electrocoagulation treatment of pulp and paper mill wastewater: operating cost and sludge study.** *RSC Advances*, v. 6, p. 16223, 2016.

MAGALHÃES, D. DE P.; FERRÃO-FILHO, A. DA S. **A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos.** *Oecologia Australis*, v. 12, n. 03, p. 355-381, 2008.

MAINTINGUER, S. I. ; LAZARO, C. Z. ; PACHIEGA, R. ; VARESCHE, M. B. A. ; SEQUINEL, R. ; OLIVEIRA, E. **Hydrogen bioproduction with *Enterobacter sp.* isolated from brewery wastewater.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, p. 152-160, 2017.

MAKUEI, F.; TADESSE, B.; BALBIJANIC, B.; BROWNER, R. **Electroflotation of ultrafine chalcopyrite particles with sodium oleate collector.** *Minerals Engineering*, v. 120, n. February, p. 44-46, 2018.

MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; SOARES, P. A.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. **Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment.** *Chemical Engineering Journal*, v. 252, p. 120–130, 2014.

MAVAKALA, B.K.; LE FAUCHER, S.; CRISPIN, M.K.; LAFFITE, A.; DEVAJARAN, N.; BIEY, E.M.; GIULIANI, G.; OTAMONGA, J.P.; KABATUSUILA, P.; MPIANA, P.T.; POTÉ, J. **Leachates drainin from controlled municipal solid waste landfill: detailed geochemical characterization and toxicity tests.** *Waste Management*, v. 55, p. 238–248, 2016.

MEAS, Y.; RAMIREZ, J. A.; VILLALON, M. A.; CHAPMAN, T. W. **Industrial wastewaters treated by electrocoagulation.** *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 8165-8171, 2010.

MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J. **Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton.** *Water Research*, v. 44, p. 589– 595, 2010.

MENESES, J. M.; VASCONCELOS, R. F.; FERNANDES, T. F.; ARAÚJO, G. T. **Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais.** *Química Nova*, v. 35, p. 235-240, 2012.

METCALF, E.; EDDY, H. **Wastewater engineering: treatment and reuse.** 4th ed. New Delhi, India: Tata McGraw-Hill Publ Co Limited; 2003.

MEYER, B. N.; FERRIGNI, N. R.; PUTNAM, J. E.; JACOBSEN, L. B.; NICHOLS, D. E.; MCLAUGHLIN, J. L. **Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents.** *Planta Medica*, v.45, p. 35- 34, 1982.

MI, X.; LI, Y.; NING, X.; JI, J.; WANG, H.; XIA, Y.; SUN, Y.; ZHAN, S. **Electro-Fenton degradation of ciprofloxacin with highly ordered mesoporous MnCo₂O₄-CF cathode: Enhanced redox capacity and accelerated electron transfer.** *Chemical Engineering Journal*, v. 358, p. 299–309, 2019.

MÓDENES, A. N., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., MANENTI, D. R., BORBA, F. H., PALACIO, S. M., COLOMBO, A. **Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system.** *Journal of Environmental Management*, v. 104, n. 18, 2012.

MOHD TAIB, S. H.; SHAMELI, K.; NIA, P. M.; ETESAMI, M.; MIYAKE, M.; ALI, R. R.; ABOUZARI-LOTF, E.; IZADIYAN, Z. **Electrooxidation of nitrite based on green synthesis of gold nanoparticles using Hibiscus sabdariffa leaves.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018.

MOHORA, E.; RONCEVI, S.; DALMACIJA, B.; AGBABA, J.; WATSON, M.; KARLOVI, E.; DALMACIJA, M. **Removal of natural organic matter and arsenic from water by electrocoagulation/flotation continuous flow reactor.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 235, p. 257– 264, 2013.

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. 114, 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.

MOULI, P. C.; MOHANB, S. V.; REDDY, S. J. **Electrochemical processes for the remediation of wastewater and contaminated soil: emerging technology.** *Journal of Scientific & Industrial Research*, v. 63, p. 11-19, 2004.

MOUSSA, D. T.; EL-NAAS, M. H.; NASSER, M.; AL-MARRI, M. J. **A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges.** *Journal of Environmental Management*, v. 186, p. 24-41, 2017.

MUNOZ, M.; PLIEGO, G.; PEDRO, Z. M.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. **Application of intensified Fenton oxidation to the treatment of sawmill wastewater.** *Chemosphere*, v. 109, p. 34-41, 2014.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique.** *Journal of Hazardous Materials B98*, p. 33-50, 2003.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R. **Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview.** *Desalination*, v. 299, p. 1–15, 2012.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PARTERLINI, W. C. **Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate.** *Talanta*, v. 66, p. 86-91, 2005.

NUNES, B. S.; CARVALHO, F. D.; GUILHERMINO, L. M.; STAPPEN, G. V. **Use of the genus *Artemia* in ecotoxicity testing.** *Environmental Pollution*, v. 144, n. 2, p. 453–462, 2006.

ÖZCAN, A. A.; ÖZCAN, A. **Investigation of applicability of Electro-Fenton method for the mineralization of naphthol blue black in water.** *Chemosphere*, v. 202, p. 618-625, 2018.

PALÁCIO, S. M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; OLIVEIRA, C. C.; BORBA, F. H.; SILVA JR., F. G. **Toxicity assessment from electrocoagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, p. 330-337, 2009.

PALÁCIO, S. M.; NOGUEIRA, A. A.; MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H. **Estudo da toxicidade de efluente**

têxtil tratado por foto-Fenton artificial utilizando as espécies *Lactuca sativa* e *Artemia salina*. *Engevista*, v.14, n. 2. p. 127-134, 2012.

PARANÁ. **IAP - Instituto Ambiental do Paraná.** Disponível em <http://www.uc.pr.gov.br/>. Acesso em 20 de dezembro de 2018.

RAMIREZ, J. H.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M. **Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent.** *Catalysis Today*, v. 107–108, p. 68–76, 2006.

RICHTER, C.A.; NETTO, J. M. de A. **Tratamento de Água.** São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 332 p., 1991.

RIVAS, F.J.; BELTRAN, F.J.; FRADES, J.; BUXEDA, P. **Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent.** *Water Research*, v. 35, p. 387–396, 2001.

SALGOT, M.; FOLCH, M. **Wastewater treatment and water reuse.** *Environmental Science & Health*, v. 2, p.64–74, 2018.

SANTOS, F. P. **Meio ambiente e poluição.** Jus Navigandi, Teresina, ano 9, n. 201, 23 jan. 2004. Disponível em: <https://jus.com.br/artigos/4753/meio-ambiente-e-poluicao>. Acesso em 15 de agosto de 2017.

SEDLAK, D.; ANDREN, A. **Oxidation of chlorobenzene with Fenton reagent.** *Environmental Science and Technology*, v. 25, p. 777–782, 1991.

SEIFRTOVÁ, M.; NOVÁKOVÁ, L.; LINO, C.; PENA, A.; SOLICH, P. **An overview of analytical methodologies for the determination of antibiotics in environmental Waters.** *Analytica Chimica Acta*, v. 649, p. 158-179, 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.

SIMATE, G. S. **The treatment of brewery wastewater for reuse by integration of coagulation/flocculation and sedimentation with carbon nanotubes 'sandwiched' in a granular filter bed.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.21, p. 1277-1285, 2015.

SIMATE, G. S.; CLUETT, J.; IYUKE, S. E.; MUSAPATIKA, E. T.; NDLOVU, S.; WALUBITA, L. F.; ALVAREZ, A. E. **The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art.** *Desalination*, v. 273, p. 235-247, 2011.

SONG, P.; YANG, Z.; ZENG, G.; YANG, X.; XU, H.; WANG, L.; XU, R.; XIONG, W.; AHMAD, K. **Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: A comprehensive review.** *Chemical Engineering Journal*, v. 317, p. 707–725, 2017.

SUNG, W.P.; KAO, J.C.M.; CHEN, R. **Frontiers of energy and environmental engineering.** *Proceedings Of the 2012 International Conference on Frontiers of Energy and Environmental Engineering.* Hong Kong, China. CRC Press, 2012.

SYCHEV, A. Y. ; ISAK, V. G. **Iron compounds and the mechanism of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the oxidation of organic substrates.** *Russian Chemical Reviews*, v. 64, p. 1105–1129, 1995.

THIRUGNANASAMBANDHAN, K.; SIVAKUMAR, V.; MARAN, P. J. **Optimization of process parameters in electrocoagulation treating chicken industry wastewater to recover hydrogen gas with pollutant reduction.** *Renewable Energy*, v. 80, p. 101-108, 2015.

UMAR, M.; AZIZ, H. A.; YUSOFF, M. S. **Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate.** *Waste Management*, v. 30, p. 2113–2121, 2010.

VALENZUELA, J. **Tratamento de efluentes em indústrias galvanotécnicas.** 2^aed. São Paulo: Páginas & Letras, 126p, 2008.

VALERO, D.; ORTIZ, J. M.; GARCÍA, V.; EXPÓSITO, E.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A. **Electrocoagulation of wastewater from almond industry.** *Chemosphere*, v. 84, p. 1290–1295, 2011.

VESILIND, P.A. AND PIERCE, J.J. **Environmental Pollution and Control.** 2nd Ed. Butter- Roomth- Heinemann, London. 1990.

VIEIRA, A. C.; BARCELLOS, I. C. **Água: bem ambiental de uso comum da humanidade. Direito ambiental: conservação e degradação do meio ambiente.** Título 2. Jan. – mar./2009. São Paulo: Editora Revista dos Tribunais, 70 p. 2011.

VON SPERLING, M. **Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal Biological Wastewater Treatment Series : Volume One.** IWA Publishing. 2007.

WALLING, C. **Fenton's Reagent Revisited**. *Accounts of Chemical Research*, v. 8, n. 4, 1975.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. **A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 1, p. 762–787, 2016.

WANG, L. K., VACCARI, D. A., LI, Y., SHAMMAS, N. K. **Chemical precipitation**. *Physicochemical Treatment Processes*, v. 3, p. 141–198, 2004.

WANG, W.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. **A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, p. 762–787, 2016.

YALFANI, M. S.; CONTRERAS, S.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. **Phenol degradation by Fenton's process using catalytic in situ generated hydrogen peroxide**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 89, p. 519–526, 2009.

YETILMEZSOY, K.; DEMIREL, S.; VANDERBEI, R. J. **Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box-Behnken experimental design**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, n. 1–3, p. 551–562, 2009.

ŽALTAUSKAITĖ, J.; VAISIŪNAITĖ, R. **Evaluation of municipal effluent toxicity using higher plants and invertebrates**. *Environmental Research, Engineering and Management*, v. 53, p. 17-23, 2010.

ZAMPIN, I. C.; RIBEIRO, S. L. **Análise ambiental, sustentabilidade e recursos hídricos na bacia hidrográfica do rio Corumbataí-SP**. *Gestão em Foco*, n. 6, p. 37-57, 2013.

ZHANG, H., CHOI, H.J., HUANG, C.P. **Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 125, p. 166–174, 2005.

ZHANG, C.; ZHOU, M.; REN, G.; YU, X.; MA, L.; YANG, J.; YU, F. **Heterogeneous electro-Fenton using modified iron-carbon as catalyst for 2,4-dichlorophenol degradation: Influence factors, mechanism and degradation pathway**. *Water Research*, v. 70, p. 414–424, 2015.

ZHU, X. ;TIAN, J. ; LIU, R. ; CHEN, L. **Optimization of Fenton and electro-Fenton oxidation of biologically treated coking wastewater using response surface methodology**. *Separation and Purification Technology*, v. 81, p. 444–450, 2011.

ZUIN V. G.; IORIATTI, M. C. S.; MATHEUS, C. E. **O Emprego de Parâmetros Físicos e Químicos para a Avaliação da Qualidade de Águas Naturais: Uma Proposta para a Educação Química e Ambiental na Perspectiva CTSA**. *Química Nova na Escola*, v. 31, n.1, p. 3-8, 2009.