

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AMBIENTAL**

BRUNA CARINA MENON

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO
ASSOCIADO AO PROCESSO OXIDATIVO UV/H₂O₂
APLICADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL**

Florianópolis
2017

Bruna Carina Menon

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO
ASSOCIADO AO PROCESSO OXIDATIVO UV/H₂O₂
APLICADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Eliza Nagel Hassemer.

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Menon, Bruna Carina
AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO
ASSOCIADO AO PROCESSO OXIDATIVO UV/H₂O₂ APLICADOS
NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL / Bruna Carina
Menon ; orientadora, Maria Eliza Nagel Hassemer,
2017.
106 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis,
2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Efluente Têxtil. 3.
Eletrocoagulação. 4. Processo Oxidativo Avançado. 5.
Radiação Ultravioleta. I. Nagel Hassemer, Maria
Eliza. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.
III. Título.



**“Avaliação do Processo de Eletrocoagulação Associado ao Processo Oxidativo
UV/H₂O₂ Aplicados no Tratamento de Efluente Têxtil”**

Bruna Carina Menon

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

MESTRA EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de Engenharia Ambiental.

Aprovado por:

Prof.ª Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.ª
(Orientadora)

Prof.ª Maria Angeles Lobo Recio, Dr.ª

Prof. Mauricio Luiz Sens, Dr.

Prof.ª Kely Viviane de Souza, Dr.ª

Prof.ª Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.ª
(Coordenadora)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
JUNHO/2017

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes da minha vida: meus pais Cássia e Marcelino, meus irmãos Gabriel, Otávio e Enzo e meus avós Ambrozio (in memoriam), Iraci, Zélia e Almir.

AGRADECIMENTOS

Se cheguei até aqui, é porque sempre estive rodeada por pessoas maravilhosas. Então, primeiramente obrigada à Deus por coloca-las em meu caminho, por permitir realizar este trabalho e por tantas oportunidades, bênçãos e proteção.

Aos meus pais, Cássia e Marcelino, por serem quem são, por me educarem e me ensinarem como fizeram, por me darem os melhores presentes desta vida, meus irmãos, Gabriel, Otávio e Enzo. Tudo que sou, tudo que consegui, e onde cheguei, é porque tive vocês ao meu lado, me apoiando e me incentivando. Amo-os com todas as minhas forças.

Aos meus avós: Iraci, Zélia e Almir, e à minha querida madrinha Cati por todo carinho, apoio e orações, vocês são demais!

À minha orientadora, que ousou dizer ser a melhor de todas, pois seu auxílio vai muito além do seu papel de professora. Profa. Dra. Maria Eliza Nagel Hassemer é orientadora, amiga, mãe e conselheira. Obrigada por toda ajuda, paciência, bom humor, incentivo e todo conhecimento transmitido.

Aos meus amigos desta caminhada no PPGEA, Raphael, Cris, Bea e Fabi, a jornada foi mais divertida junto da amizade de vocês. Bea e Fabi, minhas “migas VID4L0K4”, obrigada por compartilharem as maiores e melhores risadas que o ENS já ouviu pelos corredores e escadas, o auxílio de vocês foi imprescindível.

Ao Grupo da Daniela: Naiara e André (praticamente meus coorientadores), Henrique, Tonon, Gio, Pedro, Jonas e em especial a Camila por dividir a convivência comigo e me dar os melhores conselhos, e à Mayara por todo apoio na reta final deste mestrado. Vocês foram minha primeira família ao chegar em Floripa, obrigada me receberem de braços abertos e me acolherem tão bem.

Aos amigos que entenderam minhas ausências e ainda assim, embora distantes, de alguma forma sempre se fizeram presentes: Bruna Martins, Bruna Roza, Bruno Alisson, Paty Roza e Danilo; entre tantos outros que carrego no peito.

À Rep. pela convivência diária e tantos momentos e histórias. Agradeço aos que passaram e aos que continuam na nossa casinha: Maycon, Chico; e em especial aos que sempre abriram seus corações e me permitiram que fizesse o mesmo: Leite, Léo e Ray (meu obrigada ainda mais especial pra ti).

Ao Marcos (fofinho), por ter te conhecido e ter sido minha paz e calma. Obrigada pela parceria, pelos desenhos do CAD, entre tantos

outros auxílios inestimáveis, e por permitir que tua família fosse também um pouquinho minha.

Agradeço aos alunos da graduação do ENS pelo auxílio no laboratório: Lucas, Chico, Maycon, e o agradecimento mais que especial à Sachi por toda sua disponibilidade e vontade de trabalhar. Obrigada também aos integrantes e ex-integrantes do LaRA, por toda bagagem compartilhada, auxílio e conhecimentos transmitidos.

Ao LaRA pelo suporte técnico e financeiro, em especial ao Prof. Dr. Flávio Rubens Lapolli; ao LabTOX (obrigada Rodrigo pela ajuda nas análises), Lima (obrigada por todo auxílio), LCQAr (obrigada pelo espaço), LabSolda (obrigada Rafael por auxiliar na montagem do reator) e demais laboratórios e pessoas envolvidas.

À empresa HJ Tinturaria pela acessibilidade, fornecimento dos efluentes e compartilhamento de dados.

Aos membros da banca, Profa. Dra. Kely Viviane de Souza, Profa. Dra. Maria Angeles Lobo Recio e Prof. Dr. Maurício Luiz Sens, por aceitarem prontamente avaliar meu trabalho e pela disponibilidade em participar desse momento tão importante em minha vida.

Aos Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental pela oportunidade e pelos ensinamentos ofertados. E ao CNPq pela concessão da bolsa.

À todas as pessoas que direta ou indiretamente fizeram parte deste trabalho e período da minha vida, meu eterno agradecimento.

O aprendizado só é válido quando
compartilhado.

(Charles Duhigg)

RESUMO

Dentre os vários segmentos produtivos altamente poluidores, as indústrias têxteis destacam-se devido ao elevado consumo de água e baixo aproveitamento dos insumos químicos, como os corantes, e estes, por sua vez, podem causar alterações no ecossistema aquático. Devido a ineficiência dos processos de tratamento convencionais utilizados por estas indústrias faz-se necessário o estudo de novas alternativas de tratamento, assim, a eletrocoagulação (EC) surge como alternativa devido à simplicidade operacional, a não necessidade de inserção de produtos químicos, menor tempo de operação e menor produção de lodos. Além do mais, a EC pode ter sua eficiência aumentada na degradação de compostos recalcitrantes e cor, quando combinada com Processos Oxidativos Avançados, como o processo UV/H₂O₂. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o processo de eletrocoagulação associado ao processo UV/H₂O₂ na degradação do efluente têxtil. Para isto, foram realizados ensaios de eletrocoagulação em reator de bancada com capacidade de 1,1 L, e eletrodos de alumínio conectados a uma fonte de corrente contínua ajustável com variação de 0 a 10 A e tensão 0 a 30 V. As melhores eficiências na remoção de cor, compostos aromáticos e carbono orgânico dissolvido (COD) nesta etapa, foram alcançadas em pH 3, distância entre as placas de 3 cm e intensidade de corrente de 200 A.m⁻². Na sequência, o efluente eletrocoagulado foi submetido ao processo UV/H₂O₂, em reator fotoquímico de 0,8 L de volume útil, com fonte de radiação UV mediada por lâmpada de 125 W de potência e diferentes concentrações de H₂O₂. Após o tratamento combinado, atingiu-se redução de 96, 95, 96 e 82 % para os parâmetros cor, compostos aromáticos, turbidez e carbono orgânico dissolvido, respectivamente, comprovando a eficiência do processo EC+UV/H₂O₂. Em relação à toxicidade dos efluentes, antes e após o tratamento, foi avaliada por meio de ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia magna* como organismo teste. O fator de diluição (FD) do efluente antes do tratamento era de 4, após atingiu-se um FD de 2, atendendo as normas de toxicidade para emissão de efluente têxtil da Portaria nº 017/02 da FATMA.

Palavras-chave: Efluente Têxtil, Eletrocoagulação, Processo Oxidativo Avançado, Radiação Ultravioleta.

ABSTRACT

Among the various highly polluters productive segments, the textile industry stands out because of the largest water consumption and the lower chemical inputs utilization, such as artificial coloring, and these, in turn, could modify the water ecosystem. Due to the inefficiency of the conventional treatment process used by these industries it makes necessary to study new treatment alternatives, thus, the electrocoagulation (EC) comes up as an alternative due to the operational simplicity, the no need of chemicals products, shorter operation time and lower sludge production. Besides that, the EC could have its efficiency increased by the recalcitrant compounds and color degradations, when combined with Advanced Oxidative Processes, such as the UV/H₂O₂ process. By this context, the purpose of the present study is to evaluate the electrocoagulation process associated with the UV/H₂O₂ process in the degradation of the textile effluent. For this, the electrocoagulation tests were carried out in a bench reactor with 1.1 L of capacity and aluminum electrodes connected to an adjustable direct current source varying from 0 to 10 A and voltage from 0 to 30 V. The removal of color, aromatic compounds and dissolved organic carbon got the best efficiencies at this step when were achieved pH 3, distance between plates of 3 cm and current intensity of 200 A.m⁻². Following that, the electrocoagulated effluent was submitted to an UV/H₂O₂ process in a photochemical reactor of 0.8 L of useful volume with a UV radiation source mediated by a 125W lamp and different H₂O₂ concentrations. After the combined treatment, reductions of 96%, 95%, 96% and 82% was reached for the parameters color, aromatic compounds, turbidity, dissolved organic carbon, respectively, proving the efficiency of the EC+UV/H₂O₂ process. Regarding the toxicity of the effluents, before and after the EC+UV/H₂O₂ treatment, it was evaluated by means of acute toxicity tests with *Daphnia magna* as organism test. The dilution factor (DF) of the effluent before the treatment was 4, after passing through the system a DF of 2 was reached, meeting the toxicity standards for the emission of textile effluent from FATMA Ordinance No. 017/02.

Keywords: Textile effluent; Electrocoagulation; Advanced oxidatidon process, UV radiation.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Fluxograma do processo produtivo têxtil. | 32 |
| Figura 2 - Representação das estruturas químicas dos principais grupos presentes nas fibras têxteis. | 33 |
| Figura 3 - Representação de alguns grupos cromóforos responsáveis pela cor. | 36 |
| Figura 4 - Representação da estrutura química de corantes reativos: (a) Levafix Brilliant Red E4BA, (b) Remazol Preto B 133 % e (c) Levafix Yellow E-3RL. | 37 |
| Figura 5- Reações que ocorrem durante o processo de eletrocoagulação. | 42 |
| Figura 6 – Hidrólise do alumínio em função do pH. | 43 |
| Figura 7 – Fluxograma da ETE. | 58 |
| Figura 8 - Representação esquemática do reator eletroquímico. | 59 |
| Figura 9 - Fotografia do reator eletroquímico utilizado no processo de EC. | 59 |
| Figura 10 - Representação esquemática do reator fotoquímico. | 60 |
| Figura 11 - Fotografia do reator fotoquímico utilizado no processo UV/H ₂ O ₂ | 61 |
| Figura 12 – Fluxograma das etapas da pesquisa. | 62 |
| Figura 13- Diagrama de Pareto dos efeitos estimados sobre a redução de A _{vis} (380 – 800 nm). | 70 |
| Figura 14 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados sobre a redução de A _{UV} (200 – 380 nm). | 70 |
| Figura 15 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados sobre a redução de COD. | 70 |
| Figura 16 – Superfície tridimensional para redução da A _{vis} (380 – 800 nm). | 72 |
| Figura 17 - Superfície tridimensional para redução da A _{UV} (200 – 380 nm). | 72 |
| Figura 18 - Superfície tridimensional para redução de COD. | 72 |
| Figura 19 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados sobre a redução de A _{vis} (380 – 800 nm). | 75 |
| Figura 20- Diagrama de Pareto dos efeitos estimados sobre a redução de A _{UV} (200 – 380 nm). | 75 |
| Figura 21 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados sobre a redução de COD. | 76 |
| Figura 22 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados sobre a redução dos compostos aromáticos. | 76 |
| Figura 23 - Superfície tridimensional para redução da A _{vis} (380 – 800 nm). | 78 |
| Figura 24 - Superfície tridimensional para redução da A _{UV} (200 - 380 nm). | 78 |
| Figura 25- Superfície tridimensional para redução de COD. | 78 |
| Figura 26- Redução da área espectral visível durante 60 min do processo de EC (n=3). | 79 |
| Figura 27- Redução do COD durante 60 min do processo de EC (n=3). | 80 |
| Figura 28 - Redução da área espectral visível (380 – 800 nm) durante 60 min do processo UV/H ₂ O ₂ (n=3). | 81 |
| Figura 29- Redução do COD durante 60 min do processo UV/H ₂ O ₂ (n=3). | 81 |
| Figura 30- Velocidade da decomposição do H ₂ O ₂ ao longo do tempo de irradiação (n=3). | 83 |

| | |
|--|----|
| Figura 31 – Visualização da remoção da cor ao longo do processo combinado EC + UV/H ₂ O ₂ | 84 |
| Figura 32 – Remoção da cor verdadeira durante o processo combinado EC+H ₂ O ₂ (n=10). | 89 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1- Produtos químicos auxiliares utilizados no processo produtivo têxtil. | 38 |
| Tabela 2 – Principais estudos de EC aplicados em efluente têxteis. | 45 |
| Tabela 3 - Potencial redox de oxidantes mais comuns..... | 51 |
| Tabela 4 – Principais sistemas de processos oxidativos avançados. | 51 |
| Tabela 5 - Níveis estudados para as variáveis independentes. | 63 |
| Tabela 6 – Matriz do delineamento experimental. | 63 |
| Tabela 7 - Níveis estudados para as variáveis independentes. | 64 |
| Tabela 8 - Matriz do delineamento experimental. | 64 |
| Tabela 9 - Parâmetros analisados..... | 65 |
| Tabela 10- Caracterização dos efluentes bruto (EB) e pós-tratamento biológico (EP) (n=3). | 67 |
| Tabela 11 – Resultados do PFC 2 ³ quanto a redução dos parâmetros. | 69 |
| Tabela 12- Resultados do PFC 2 ² quanto a redução dos parâmetros. | 74 |
| Tabela 13- Características do efluente eletrocoagulado (n=10)..... | 81 |
| Tabela 14- Eficiência de remoção (%) dos parâmetros físico-químico e biológico pelo processo combinado EC+H ₂ O ₂ (n=10). | 84 |
| Tabela 15 – Valores de ST, SST, SDT e SSed para EP, EC e UV/H ₂ O ₂ (n=3).. | 86 |
| Tabela 16 – Valores de residual de alumínio presentes nas amostras de efluente EP, EC, após UV/H ₂ O ₂ e sobrenadante da neutralização (n=3). | 86 |
| Tabela 17 – Valores de Potencial Zeta (mV) e tamanho hidrodinâmico dos coloides (nm) presentes nas amostras de efluente EP, EC e sobrenadante do processo UV/H ₂ O ₂ (n=3). | 87 |
| Tabela 18 – Características das amostras EP, EC e sobrenadante após neutralização, que influenciam nas análises de toxicidade. | 88 |
| Tabela 19 - CE50 (%), UTa e FD das amostras EP, EC e sobrenadante do processo UV/H ₂ O ₂ (n=3). | 89 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | | |
|-------------------------------|---|--|
| •OH | - | Radical hidroxila |
| ABIT | - | Associação Brasileira da Indústria Têxtil e Confecção |
| ABNT | - | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| Abs. | - | Absorbância |
| A _{UV} | - | Área sob a curva espectral da região UV (200 a 380nm) |
| A _{Vis.} | - | Área sob a curva espectral da região visível (380 a 800 nm) |
| CE _{50%,48h} | - | Concentração efetiva que causa efeito em 50% dos organismos testados |
| CONAMA | - | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| COD | - | Carbono orgânico dissolvido |
| COT | - | Carbono orgânico total |
| DBO ₅ | - | Demanda bioquímica de oxigênio |
| DQO | - | Demanda química de oxigênio |
| EC | - | Eletrocoagulação |
| EB | - | Efluente têxtil bruto |
| EP | - | Efluente têxtil pós-tratamento biológico de lodos ativados |
| FATMA | - | Fundação do Meio Ambiente |
| FIESC | - | Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina |
| HO ₂ • | - | Radical hidroperoxila |
| H ₂ O ₂ | - | Peróxido de hidrogênio |
| IEMI | - | Instituto de Estudos e Marketing Industrial |
| LaRA | - | Laboratório de Reúso de Águas |
| MTE | - | Ministério do Trabalho e Emprego |
| nm | - | Nanômetro |
| NTU | - | Unidade nefelométrica de turbidez |
| pH | - | Potencial hidrogeniônico |
| POA | - | Processos oxidativos avançados |
| PtCo | - | Escala de platina e cobalto |
| R• | - | Radical orgânico |
| RH | - | Composto orgânico |
| RO ₂ • | - | Radical peróxido orgânico |
| SDT | - | Sólidos dissolvidos totais |
| SSed | - | Sólidos sedimentáveis |
| SST | - | Sólidos suspensos totais |
| ST | - | Sólidos totais |
| UFSC | - | Universidade Federal de Santa Catarina |
| US | - | Ultra Son |
| UV | - | Ultravioleta |
| UV-Vis | - | Ultravioleta e visível |
| V | - | Volts |
| Vis | - | Visível |
| W | - | Watt |
| λ | - | Comprimento de onda |
| σ | - | Desvio padrão |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 27 |
| 1.1 | OBJETIVOS | 30 |
| 1.1.1 | Objetivo Geral | 30 |
| 1.1.2 | Objetivos Específicos | 30 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 31 |
| 2.1 | INDÚSTRIA TÊXTIL | 31 |
| 2.1.1 | Processo produtivo | 32 |
| 2.1.2 | Efluente Têxtil | 35 |
| 2.1.3 | Tratamentos convencionais | 39 |
| 2.2 | ELETROCOAGULAÇÃO | 40 |
| 2.2.1 | Efeitos das variáveis dos parâmetros de operação | 44 |
| 2.3 | PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS | 50 |
| 2.3.1 | Processo oxidativo UV/H ₂ O ₂ | 54 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 57 |
| 3.1 | MATERIAIS | 57 |
| 3.1.1 | Reagentes | 57 |
| 3.1.2 | Efluente | 57 |
| 3.2 | REATORES | 58 |
| 3.2.1 | Reator eletroquímico | 58 |
| 3.2.2 | Reator fotoquímico | 60 |
| 3.3 | ESTRATÉGIA DE TRABALHO | 61 |
| 3.4 | PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL | 62 |
| 3.4.1 | Planejamento fatorial | 62 |
| 3.4.1.1 | Eletrocoagulação | 62 |
| 3.4.1.2 | Processo oxidativo UV/H ₂ O ₂ | 64 |
| 3.4.2 | Processo conjugado EC+UV/H ₂ O ₂ | 65 |
| 3.5 | CONTROLE ANALÍTICO | 65 |
| 3.5.1 | Potencial Zeta | 66 |
| 3.5.2 | Análise toxicológica | 66 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 67 |
| 4.1 | CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE | 67 |
| 4.2 | PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO (PFC) | 68 |
| 4.2.1 | Processo de eletrocoagulação | 68 |
| 4.2.2 | Processo UV/H ₂ O ₂ | 74 |
| 4.3 | DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE ENSAIO | 79 |

| | |
|---|------------|
| 4.3.1 Processo de EC | 79 |
| 4.3.2 Processo UV/H ₂ O ₂ | 80 |
| 4.4 EFICIÊNCIA DO PROCESSO COMBINADO (EC+UV/H ₂ O ₂) | 83 |
| 4.4.1 Parâmetros físico-químicos e biológicos | 83 |
| 4.4.2 Residual de alumínio | 86 |
| 4.4.3 Potencial Zeta (ζ) | 87 |
| 4.4.4 Ensaio de Toxicidade | 88 |
| 4.4.5 Processo combinado | 89 |
| 5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES | 91 |
| 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 92 |
| APÊNDICES | 105 |

1 INTRODUÇÃO

Embora a água seja um dos recursos naturais mais abundantes na natureza, além de ser essencial para a vida animal e vegetal, sua escassez tornou-se um dos maiores desafios atuais e futuros devido à poluição dos corpos hídricos advinda do crescimento industrial e da urbanização descontrolada. Decorrente deste fato, a produção e utilização de compostos químicos têm aumentado significativamente, os quais muitas vezes não são biodegradáveis e chegam ao ecossistema sem tratamento adequado (RAJKUMAR; PALANIVELU, 2004). Nesse contexto, a preocupação em se tratar águas residuárias antes de serem descartadas no meio ambiente, levou ao interesse em se desenvolver novas tecnologias, rentáveis e ecologicamente corretas, capazes de promover a reutilização das águas residuárias geradas em vários setores industriais.

Convém destacar que as indústrias têxteis estão entre as indústrias mais poluentes em termos de utilização de água e geração de efluentes. E os efluentes têxteis são conhecidos por conterem grande quantidade de compostos aromáticos e tóxicos, especialmente, os corantes azo. Além do fato que alguns destes corantes e seus subprodutos provenientes da sua degradação, como as aminas aromáticas, são altamente cancerígenos (DANESHVAR; SALARI; NIAEI, 2005). Estes efluentes são considerados um dos mais poluentes, devido à grande variedade de corantes e aditivos químicos, o que dificulta ainda mais o tratamento. Os poluentes surgem principalmente devido aos processos de tingimento e acabamento, e são caracterizados pela alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), alta concentração de sais e sólidos suspensos, e cor devido aos corantes (UN; AYTAC, 2013). Além de apresentar variação de pH (alcalino ou ácido, dependendo do processo produtivo) e temperatura elevada.

Assim, quando este efluente é descartado de forma inadequada nos corpos hídricos, a perturbação ambiental e a poluição estética são muito elevadas. Por isso, é oportuno insistir na necessidade de tratamento eficiente e adequado (DANESHVAR; SALARI; NIAEI, 2005). Vale lembrar que os métodos convencionais mais conhecidos de tratamento de efluentes consistem em uma combinação de processos biológicos e físico-químicos visando a remoção de diferentes poluentes (MOUSSA et al., 2017). Entretanto, segundo Gili (2015), o sistema de tratamento convencional, baseado em lodos ativados e processo físico-químico, apresenta grande investimento inicial, grande área para construção, é sensível a variações climáticas e a temperatura, e apresenta

alta sensibilidade a substâncias incomuns, que podem ser tóxicas ao meio biológico e prejudicar todo o tratamento, além de não degradar corantes. Ainda, soma-se o fato de consumir grande quantidade de insumos químicos e conseqüentemente ter elevada geração de lodo (GILI, 2015) nesse tipo de sistema.

Segundo Justino (2016), esta dificuldade no tratamento de efluentes é a realidade em diversas indústrias do setor têxtil, a nível mundial e local, podendo gerar diversos malefícios aos ecossistemas aquáticos. No Brasil, a problemática é evidente nos setores regionais, como por exemplo, no estado de Santa Catarina que é o segundo maior polo têxtil do país.

Nesse sentido, na impossibilidade da aplicação eficiente do tratamento convencional aos efluentes têxteis, surgem alternativas tecnológicas que prometem minimizar os investimentos iniciais, economia financeira operacional, e padrões de lançamento adequados frente à legislação ambiental. Uma destas tecnologias consiste na aplicação da técnica de eletrólise, para tratamento de efluentes (GILI, 2015), como é o caso da eletrocoagulação (EC).

A eletrocoagulação, recentemente tem ganhado interesse frente às falhas do tratamento biológico, somado ao fato que este método evita a formação de poluentes secundários (ALINSAFI et al., 2005). Inclusive, esta tecnologia tem apresentado uso crescente e aplicabilidade a diversos tipos efluentes, além disso, em estudos realizados anteriormente comprovou-se a eficiência da eletrocoagulação no tratamento de vários poluentes, em especial, o têxtil (LIN; PENG, 1994; ZAROUAL; AZZI; SAIB, 2006).

A teoria sobre a EC é basicamente a mesma que explica processos comuns de coagulação/floculação, ou seja, ambos os métodos visam a remoção de partículas através da desestabilização e neutralização de forças repulsivas que mantêm as partículas suspensas em água. Assim, quando forças repulsivas são neutralizadas, as partículas em suspensão formam flocos que podem se separar mais facilmente da água por meio de sedimentação ou flotação. Ademais, é certo salientar que a diferença da EC com os métodos convencionais está na geração do coagulante *in situ* através da oxidação eletrolítica do material do ânodo, e tal feito resulta em menor geração de lodo – sendo esta a principal vantagem do processo (MOUSSA et al., 2017).

Entretanto, é evidente que esse método aplicado sozinho não é o suficiente para tratar um efluente de alta complexidade. Estudos mostram que a EC combinada a outros processos é uma alternativa interessante ao tratamento de efluentes têxteis, como exposto em

pesquisas sobre EC + eletroflotação (MERZOUK et al., 2010), (EC + foto-Fenton (GHANBARI; MORADI, 2015), entre outros. Em contrapartida, estudos de EC combinado a Processos Oxidativos Avançados (POA) ainda são poucos; recentemente foi publicado o trabalho dos autores Aziz, Asaithambi e Daud (2016), mostrando que esta relação é promissora para o tratamento de inúmeros efluentes industriais.

Este trabalho faz parte de uma sequência de estudos envolvendo processos oxidativos avançados do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), realizados por Nagel-Hassemer (2006), Moreira (2011), Brancher (2012), Coral (2012), Souza (2013), Justino (2016) e Giroletti (2017).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a eficiência do processo de eletrocoagulação associado ao processo oxidativo UV/H₂O₂ como alternativa de tratamento após processo biológico de efluente da indústria têxtil.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Determinar as melhores condições experimentais do processo de eletrocoagulação quanto ao pH, intensidade de corrente e distância entre as placas, através de planejamento fatorial;
- Determinar as melhores condições experimentais do processo oxidativo UV/H₂O₂ quanto ao pH e concentração de peróxido de hidrogênio, através de planejamento fatorial;
- Avaliar a toxicidade dos efluentes (antes e após o tratamento) por meio de ensaios de toxicidade aguda utilizando a *Daphnia magna* como organismo teste;
- Avaliar o efluente após processo combinado frente à legislação pertinente para lançamento em relação aos parâmetros analisados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

O setor têxtil representa um dos ramos industriais mais antigos do país e do mundo, sendo um dos precursores no período da Revolução Industrial. Além de sua importância histórica, a indústria têxtil manteve sua tradição, desempenhando um papel importante para muitos países ao ser responsável por grande parte da economia dos países desenvolvidos e carro-chefe nos países emergentes (SILVA, 2013).

A manufatura dos tecidos é considerada uma das técnicas mais antigas do homem. Com a globalização, o desenvolvimento da moda e a da tecnologia, a indústria têxtil e de confecções tornou-se um segmento de grande importância econômica para diversos países. Atualmente, o mercado mundial de produtos têxteis é um dos mais dinâmicos, chegando a um consumo de 11,6 kg de fibras/habitante em 2010 (ABIT, 2013).

De acordo com dados do Instituto de Estudos e Marketing Industrial – IEMI (2016), entre os 15 maiores produtores do segmento têxtil, oito estão no continente asiático, com destaque para China, responsável por 50,2% da produção e maior consumidor destes produtos no mundo, seguido pela Índia, Paquistão, Indonésia, Taiwan, Coreia do Sul e Tailândia. O continente asiático concentra os principais produtores têxteis do mundo, sendo responsável pela produção de aproximadamente 70% de produtos têxteis e de mais de 65% de produtos de vestuário consumidos mundialmente. Em 2012, este setor movimentou cerca de US\$ 744 bilhões em transações entre países e estima-se que em 2020 este volume aumente para aproximadamente US\$ 851 bilhões (ABIT, 2014).

O Brasil é o único país da América do Sul que se destaca na produção têxtil mundial, ocupa a quinta posição no ranking mundial, responsável por 2,4% da produção, e o quarto maior produtor de vestuário com 2,6%, participando com 0,4% no mercado mundial (ABIT, 2014).

As indústrias têxteis constituem fator de grande importância na economia brasileira e são agrupadas em três categorias principais de fibras: tecidos de algodão, de lã e sintéticos (MELO, 2008). No Brasil o setor apresenta um forte impacto industrial, em 2014 a cadeia têxtil produziu cerca de R\$ 126 bilhões, o que é equivalente a 5,6% do valor total da produção da indústria brasileira de transformação, gerando 1,6

milhões de postos de trabalho, comprovando sua grande relevância econômica (ABIT, 2015).

A indústria têxtil brasileira possui diversos polos regionais de produção, sendo os principais localizados nos estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Ceará e Santa Catarina que é considerado o segundo maior polo têxtil do país (COSTA; ROCHA, 2009).

O complexo industrial têxtil do estado de Santa Catarina está localizado, principalmente, no Vale do Itajaí e do Itapocú, mais especificamente em Blumenau e Brusque, e no norte e nordeste do estado, nos municípios de Joinville e Jaraguá do Sul. Este é considerado um dos polos mais avançados da América Latina, um dos maiores polos têxteis do mundo e o principal polo exportador de confecções de malha e artigos de cama, mesa e banho do Brasil. Nele estão instaladas algumas das maiores empresas do País (ABIT, 2009; FIESC, 2013).

Em Santa Catarina, o segmento têxtil representa mais de 12% de todas as atividades da indústria da transformação para o setor têxtil nacional. Apenas em Brusque, o setor representa 21% das atividades industriais, representando pouco mais de 16% do setor catarinense e mais de 1% do setor nacional, e ainda há geração de mais de 17 mil empregos formais diretos na região (BRASIL-MTE, 2014 *apud* GILI, 2015).

2.1.1 Processo produtivo

O processo produtivo da indústria têxtil se resume em beneficiamento (produção das fibras), fiação, tecelagem e malharia, acabamento e a confecção (Figura 1).

Figura 1 – Fluxograma do processo produtivo têxtil.



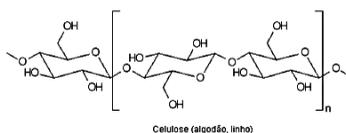
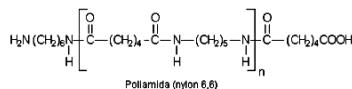
Fonte: Adaptado de Pereira (2017); Silva (2013).

O processo de produção de fios compreende diversas operações por meio das quais as fibras são abertas, limpas e orientadas em uma mesma direção, paralelizadas e torcidas de modo a se prenderem umas às outras por atrito (SILVA, 2013).

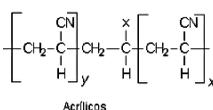
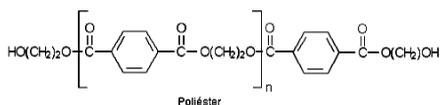
As fibras naturais (lã, algodão, linho, entre outros) e sintéticas fabricadas a partir de produtos naturais de composição macromolecular (viscose, acetato de celulose) são as principais matérias primas do setor têxtil. A Figura 2 apresenta a estrutura química de algumas fibras têxteis naturais e sintéticas (SOUZA, 2009).

Figura 2 - Representação das estruturas químicas dos principais grupos presentes nas fibras têxteis.

Exemplos de fibras naturais:



Exemplos de fibras sintéticas:



Fonte: Souza (2009).

Após a produção de fios, estes seguem para a próxima etapa do processo produtivo - tecelagem e malharia. A tecelagem e a malharia são etapas de transformação dos fios em tecidos planos e malhas, respectivamente. Estes dois são diferenciados pela forma de entrelaçamento dos fios que compõe o tecido. Ou seja, tecelagem é o ato de tecer, em que são produzidos tecidos planos em equipamentos denominados teares, onde os fios de trama e urdume são entrelaçados ortogonalmente (SILVA, 2013). E a malharia, segundo Melo (2008), é entendida como produção de tecidos de malha, cujos são caracterizados pelo entrelaçar de fios têxteis, sempre no mesmo sentido, sendo ou todos

na trama (horizontal) ou todos no urdume, e este processo é realizado com a ajuda de agulhas.

Na etapa de acabamento, os tecidos são tratados para adquirirem as características de toque, impermeabilidade, estabilidade dimensional, entre outras. Esta etapa é dividida nas seguintes etapas (MELO, 2008):

- Tratamento prévio ou preparação: elimina-se a impureza das fibras e melhora a estrutura do material para prepará-lo para as operações de tingimento, estamparia e acabamento.
- Tingimento: etapa onde os materiais têxteis são coloridos uniformemente.
- Estamparia: consiste na aplicação de um desenho colorido no material têxtil.
- Acabamentos: as operações conferem as características essenciais de aspecto, brilho, toque, caimento, amarrotamento, resistência, etc. Após essa etapa, o tecido segue para a confecção.

O tingimento recebe maior enfoque pois é a etapa do processo no qual são aplicados corantes ao material têxtil. Esta é considerada uma das etapas determinantes do sucesso comercial dos produtos têxteis, pois além da padronização da cor, o consumidor exige algumas características básicas do produto, como, elevado grau de solidez em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda serem economicamente viáveis (TWARDOKUS, 2004).

O processo de tingimento causa uma modificação físico-química do substrato de forma que a luz refletida provoque uma percepção de cor. Os produtos que provocam estas modificações são denominados de matérias corantes. Estas substâncias são compostos orgânicos capazes de colorir substratos têxteis ou não têxteis, de forma que a cor seja relativamente resistente (sólida) a luz e a tratamentos úmidos. Os corantes são solúveis ou dispersos no meio de aplicação (água). No tingimento, os corantes são adsorvidos e se difundem para o interior da fibra (TWARDOKUS, 2004).

Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final. A fixação do corante à fibra ocorre através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados, e acontece em

diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante não fixado às fibras nas etapas anteriores (CERQUEIRA, 2006).

A geração de efluentes líquidos pelo setor têxtil é um fator potencialmente poluidor. Além disso, é um dos setores industriais que mais consomem água em seu processo produtivo (MELO, 2008). Na etapa de acabamento têxtil podem ser utilizadas substâncias orgânicas como amido, dextrina, gomas glucose, graxas, pectina, álcoois, ácido acético, sabões e detergentes; e inorgânicas como hidróxidos de sódio, carbonatos, sulfatos e cloretos. Ressalta-se, também, que nas operações de tingimento e secagem dos tecidos são emitidos pó, gases e vapores, entre eles formaldeído, que possuem efeito lacrimogênico e irritam a pele (MATOS, 2011).

2.1.2 Efluente Têxtil

Segundo Souza (2009), um dos maiores problemas ambientais gerados durante o processo de lavagem nas lavanderias industriais é a grande quantidade de despejos altamente poluidores, contendo elevada carga de substâncias tóxicas, dentre estas os corantes.

Estima-se que o volume gerado de efluente na fase de acabamento têxtil varia de 120 a 380 m³ por cada mil metros quadrados de tecido processado. Esse efluente apresenta, geralmente, pH básico (entre 8 e 11), alta turbidez, concentração de sólidos totais variando entre 1000 e 1600 mg.L⁻¹, DBO entre 200 e 600 mg.L⁻¹ e elevada cor. Além de que em algumas tinturarias há presença de metais pesados, como Cromo, Cobalto, Cobre Zinco, entre outros, devido à etapa de tingimento (MATOS, 2011).

Os metais pesados podem ser provenientes da própria molécula do corante, como o cromo no caso de corantes ácidos ou cobre nos corantes diretos, ou serem originários de outros materiais utilizados no processo de tingimento, como o mercúrio presente em vários reagentes químicos ou o cromo proveniente do dicromato de potássio utilizado na oxidação de corantes ao enxofre. Além disso, podem fazer parte constitutiva de produtos como os bronzes metálicos utilizados em estamperia que são derivados de cobre e zinco ou ainda se apresentarem como impurezas do dióxido de titânio (TiO₂) utilizado em pigmentos (GILI, 2015).

A presença de cor é a característica visual mais notória do efluente têxtil, e está associada aos corantes, principalmente aos

corantes solúveis em água. A coloração é devida à presença dos corantes que não se fixam nas fibras durante o processo de tingimento e que posteriormente na lavagem, transferem-se para o efluente (MELO, 2008).

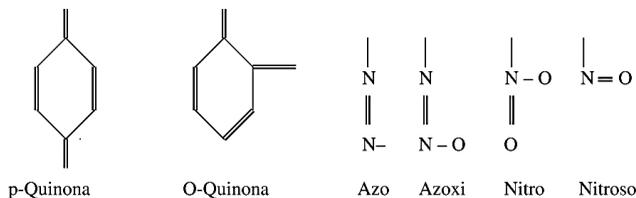
Embora exista uma grande variedade de substâncias químicas presentes nos efluentes têxteis, a grande dificuldade encontrada pelas indústrias do ramo está centrada, principalmente, no controle e na remoção dos corantes presentes nos efluentes. Estima-se que em torno de 15% da produção mundial de corantes seja perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação destes em processos industriais (SOUZA, 2009).

Os corantes residuais ligados aos auxiliares químicos orgânicos e inorgânicos são responsáveis pela cor, sólidos dissolvidos e valores altos de DQO nos efluentes. E a caracterização destes efluentes depende também do corante utilizado, da fibra e do método de tingimento (BELTRAME, 2000).

Segundo Beltrame (2000), os corantes são moléculas pequenas que contêm dois componentes principais: o cromóforo (responsável pela cor) e o grupo funcional (liga o corante à fibra). E estes podem ser classificados em: ácidos, básicos, complexo metálico, ao cromo, dispersos, diretos ou substantivos, azoicos ou naftóis, à cuba ou à tina, ao enxofre, reativos e pigmentos.

No entanto, o grupo mais representativo e utilizado são os azocorantes, que representam cerca de 60% do total de corantes utilizados no mundo. As principais estruturas químicas cromóforas presentes nos corantes são compostas por grupos azo (-N=N-), triazina e ftalocianinas, como também pela antraquinona (C=O) (ALMEIDA et al., 2004). Os principais grupos funcionais responsáveis pela cor estão apresentados na Figura 3.

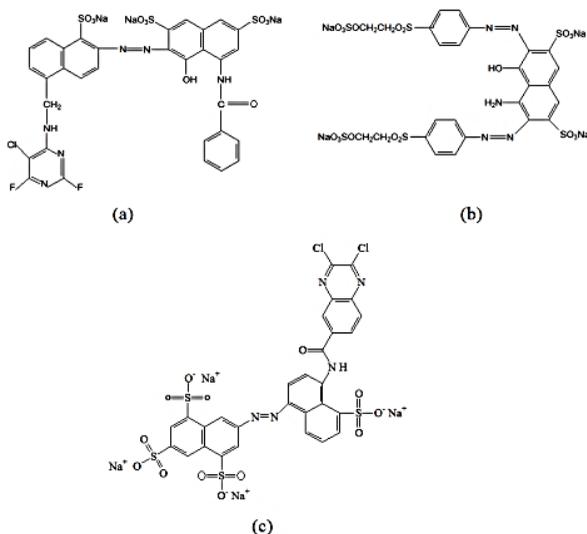
Figura 3 - Representação de alguns grupos cromóforos responsáveis pela cor.



Fonte: (TWARDOKUS, 2004)

Outro grupo de corantes que merece destaque é o dos corantes reativos e/ou grupos cromóforos di-azo portadores de grupos sulfonados. Embora a alta solubilidade desse tipo de corante minimize a absorção no organismo, esses corantes são elaborados para reagirem eficientemente com substâncias portadoras de grupos aminas e hidroxilas, presentes nas fibras naturais, mas também presente nos organismos vivos (proteínas, enzimas) (GUARATINI e ZANONI, 2000). Na sequência (Figura 4) estão apresentados alguns exemplos de estruturas características de corantes reativos.

Figura 4 - Representação da estrutura química de corantes reativos: (a) Levafiz Brilliant Red E4BA, (b) Remazol Preto B 133 % e (c) Levafix Yellow E-3RL.



Fonte: Justino (2016).

Quanto a fixação da molécula do corante as fibras é feita, geralmente, em solução aquosa e pode envolver quatro tipos de interações: ligação iônica, ligação covalente, ligação de hidrogênio e interações de Van der Waals (CERQUEIRA, 2006).

Durante o processo de tingimento, encontram-se presentes várias substâncias que facilitam o fenômeno de adsorção. Na etapa de acabamento têxtil são utilizados diversos produtos químicos, desde os sais minerais até as resinas sintéticas; e podem ser resumidos em ácidos, bases, sais, oxidantes, redutores, solventes e produtos orgânicos diversos (CERQUEIRA, 2006). Os principais produtos, além dos corantes,

utilizados no processo de tingimento, sua composição e função estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1- Produtos químicos auxiliares utilizados no processo produtivo têxtil.

| Descrição | Composição | Função |
|--------------------------------------|---|---|
| Sais | Cloreto de Sódio e Sulfato de Sódio | Retardantes |
| Ácidos | Acético e Sulfúrico | Controle de pH |
| Bases | Hidróxido de Sódio e Carbonato de Sódio | Controle de pH |
| Sequestrantes | EDTA | Sequestrante |
| Dispersantes e Surfactantes | Aniônicos, catiônicos e não-iônicos | Amaciante, dispersante de corantes. |
| Agentes Oxidantes | Peróxido de hidrogênio e Nitrito de Sódio | Insolubilizantes de corantes na fibra após tingimento |
| Agentes Redutores | Hidrossulfito de sódio e Sulfeto de sódio | Remoção de corantes não reagidos, solubilizantes. |
| Carreadores (<i>carriers</i>) | Organoclorados | Aumenta a absorção (fixação) |

Fonte: Peres e Abrahão (1998).

Assim, devido à complexidade do efluente gerado, a toxicidade dos resíduos têxteis é uma das questões mais relevantes no âmbito dos impactos ambientais, tanto para os órgãos ambientais quanto para a própria sociedade. Essa toxicidade é mais relevante quanto mais se faz uso de corantes baseados em metais pesados, enxofre e grupamentos azoicos, além evidentemente, de outros compostos, como os surfactantes, os produtos auxiliares não degradáveis, e outros compostos como fenóis, solventes aromáticos, metileno, cloretos, entre outros (MELO, 2008).

Dois aspectos devem ser avaliados com relação à toxicidade dos corantes: os efeitos agudo e crônico que podem trazer à saúde e ao meio ambiente. O efeito agudo ocorre após uma exposição, de curta duração, enquanto que o efeito crônico surge após um longo período de exposição ao produto (SOUZA, 2009)

No estado de Santa Catarina, a subseção IV do Decreto nº14.250, de 5 de junho de 1981, dispõe sobre os padrões de emissão de efluentes líquidos. O estado possui, também, legislação específica quanto a toxicidade do efluente. A Portaria nº017/02 de 18 de abril de 2002 da FATMA, estabelece limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens. O efluente têxtil possui limite máximo de toxicidade aguda para *Daphnia magna* de 2 FDD (fator de diluição para *Daphnia magna*) e 2 FDBI para *Aliivibrio fisheri* (fator de diluição para *Aliivibrio fisheri*).

2.1.3 Tratamentos convencionais

Os métodos utilizados no tratamento de efluentes industriais, entre eles o têxtil, pode ser dividido em 3 categorias: químicos, físicos e biológicos (CERQUEIRA, 2006).

Esses métodos podem ser divididos também em primários, secundários, terciários e avançados. Em que, os primários removem uma porção dos sólidos e matéria orgânica, com sedimentação ou flotação, por exemplo. Os secundários têm como função a remoção de sólidos suspensos e matéria orgânica biodegradável, geralmente envolvem processos biológicos como tratamento por lodo ativado, filtros biológicos, reatores ou sistemas de lagoas. Já os tratamentos terciários e avançados envolvem operações unitárias e processos para fins específicos, e normalmente, são empregados para reciclagem ou reaproveitamento da água (BELTRAME, 2000).

De acordo com Beltrame (2000), nas indústrias têxteis nacionais, os tratamentos mais utilizados são primários e secundários, ou seja, tratamento biológico por lodos ativados e físico-químico. Enquanto o tratamento terciário normalmente não é empregado devido ao custo mais elevado

Segundo Cerqueira (2006), muitos dos processos físico-químicos utilizados em estações de tratamento de efluentes envolvem a adição de agentes coagulantes e floculantes, como, por exemplo, polieletrólitos e eletrólitos como polímeros, sais de ferro e de alumínio. Tratamentos com polímeros podem causar impactos devido à toxicidade de algumas espécies químicas usadas, podendo, mesmo em baixas concentrações, romper o equilíbrio do meio ambiente em relação à biota do corpo receptor.

Os coagulantes à base de sulfatos elevam a concentração desse íon no efluente final, podendo alterar a qualidade da água do corpo receptor. Excesso de sulfato no leito dos rios poderá precipitar o cálcio presente no sedimento e na água ou participar de processos de oxidação-redução na geração de sulfetos em condições anaeróbias (CRESPILHO; RESENDE, 2004).

Além disso, o sistema de tratamento convencional, baseado em sistemas biológicos (geralmente lodos ativados) e físico-químicos, necessita de elevado investimento inicial, grande área para construção, é sensível a variações climáticas, a temperatura, e apresenta alta sensibilidade a substâncias incomuns, que podem ser tóxicas ao meio biológico, além de não degradar corantes. Também há de se considerar o grande consumo de insumos químicos e geração de lodo (GILI, 2015).

Dessa forma, pesquisas estão sendo desenvolvidas com reatores eletroquímicos para a degradação de diversos tipos de efluentes industriais. Segundo Cerqueira (2006), processos eletroquímicos requerem menor tempo de detenção hidráulica, menor área, podem funcionar em batelada, não são afetados negativamente pela salinidade presente nos efluentes industriais, e pelo contrário, a salinidade melhora a eficiência do processo, pois aumenta a condutividade, além de gerar 33% menos lodo quando comparado com processo biológico de lodos ativados, e é passível de remover cor. Nesse contexto, uma das técnicas eletroquímicas buscadas nos últimos anos é a eletrocoagulação.

2.2 ELETROCOAGULAÇÃO

O tratamento de efluentes por eletrocoagulação (EC) vem sendo praticado com sucesso, mas com popularidade limitada. Na última década, esta tecnologia tem apresentado uso crescente na América do Sul e na Europa para o tratamento de efluentes industriais contendo metais. Na América do Norte a eletrocoagulação é aplicada a vários resíduos líquidos, como no tratamento das águas residuais das indústrias de papel e celulose, mineração e indústrias de processamento de metais (MOLLAH et al., 2001; TCHAMANGO et al., 2010). Outros estudos realizados mostraram a eficiência da eletrocoagulação na degradação de vários efluentes, como provenientes da filetagem de pescados (BALBINOT, 2015), laticínios (THEODORO, 2010; YAVUZ et al., 2011), refinaria de petróleo (EL-NASSA et al., 2009), chorume (ORKUN; KULEVIN, 2012), curtume (BABU et al., 2007), têxtil (LIN; PENG, 1994; ZAROUAL; AZZI; SAIB, 2006), entre outros.

A EC é uma das mais eficientes técnicas para remover cor e poluentes orgânicos das águas residuárias (DANESHVAR et al., 2007), bem como metais pesados (MERZOUK et al., 2009), nitrogênio e fósforo (GILI, 2015), salinidade (LIN; SHYU; SUN, 1998), turbidez, DQO, DBO e COT (MERZOUK et al., 2011), sólidos, entre outros.

A EC é um processo complexo que envolve fenômenos físicos e químicos, e utiliza eletrodos de sacrifício para fornecer íons ao meio. No processo de EC, o coagulante é gerado *in situ* e envolve três etapas sucessivas (MOLLAH, 2004):

- 1) Formação de coagulantes pela oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício (ânodo);
- 2) Desestabilização dos contaminantes, partículas em suspensão e quebra de emulsão;

3) Agregação das fases desestabilizadas em forma de flocos.

Ainda segundo Mollah (2004), o mecanismo de desestabilização de contaminantes, partículas suspensas e quebra de emulsão pode ser resumido nas seguintes etapas:

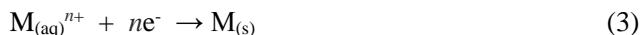
- Compressão da dupla camada difusa das espécies carregadas pela interação de íons gerados na oxidação do ânodo;
- Neutralização da carga: íons (Al^{+3}) produzidos na dissolução do ânodo neutralizam a carga das espécies iônicas fazendo com que haja a redução da repulsão eletrostática entre as partículas, e assim, ocorra a eletrocoagulação devido a predominância da força de Van der Waals.
- Formação de flocos: os flocos já formados na coagulação criam um aglomerado que prende as partículas que estão presentes na solução.

Um reator de EC simples é composto por um ânodo e um cátodo. Quando um potencial é aplicado a partir de uma fonte externa, o material do ânodo é oxidado, enquanto o cátodo fica sujeito à redução de metais elementares. As reações eletroquímicas, com um metal como ânodo, estão descritas nas Equações 1 a 4 (MOLLAH, 2004):

No ânodo:



No cátodo:

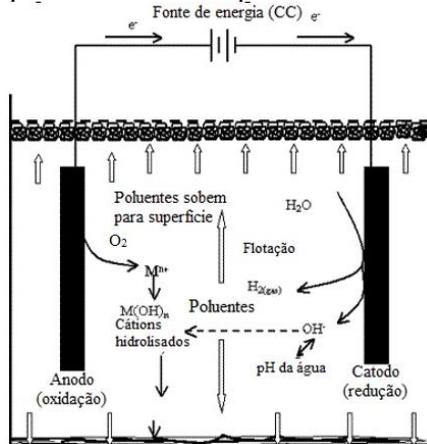


As reações que explicam a eletrólise dependem do pH do meio, da condutividade e tipos de sais dissolvidos, da diferença de potencial aplicada entre os eletrodos, da corrente, do tempo de retenção no reator de eletrocoagulação, da natureza da composição presente na solução a

ser tratada, do material componente dos eletrodos e do formato do reator de electrocoagulação (MOLLAH et al., 2001).

A Figura 5 mostra a geração de íons metálicos que ocorre no ânodo, enquanto a geração de gás ocorre no cátodo (MAIA, 2014).

Figura 5- Reações que ocorrem durante o processo de electrocoagulação.



Fonte: Mollah (2004).

O coagulante no processo é gerado *in situ* pela oxidação do ânodo metálico (M), assim, os cátions são gerados na fase anódica e reagem com as moléculas de água para formar os hidróxidos. Ao mesmo tempo, ocorre a hidrólise da água e a formação de microbolhas de oxigênio no ânodo e de hidrogênio no cátodo, e estes gases sobem para superfície. Enquanto os hidróxidos formados adsorvem as partículas e formam os flocos, a remoção dos poluentes pode ocorrer tanto por complexação como por atração eletrostática. Por fim, os aglomerados formados podem ser flotados em decorrência das microbolhas formadas na eletrólise.

O material do eletrodo aplicado ao tratamento de águas residuais não pode ser tóxico para a saúde humana e ao ambiente. Os materiais comumente empregados são alumínio, ferro, aço inoxidável, aço carbono e grafites; todos apresentam boa eficiência, baixo custo, de fácil aquisição e não são tóxicos (MOLLAH, 2004; KATAL; PAHLAVANZADEH, 2011).

Segundo Khandegar e Saroha (2013), quando o alumínio é utilizado como material do ânodo, as reações que ocorrem nos eletrodos durante a electrocoagulação são as mostradas nas Equações 5 a 7.

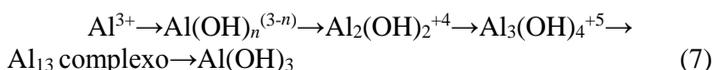
Reação de oxidação no ânodo:



Reação de redução no cátodo:

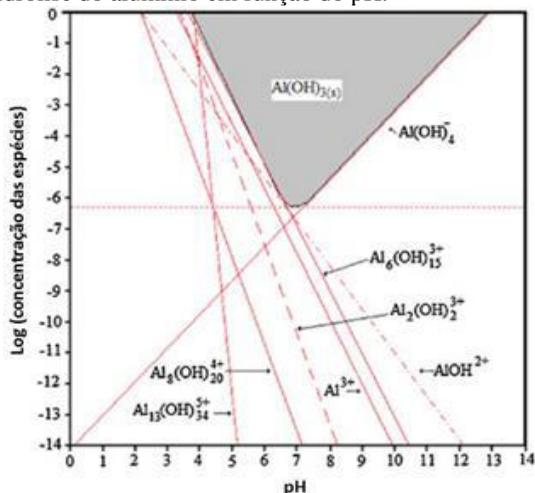


Reação global durante a eletrólise:



Conforme exposto na Figura 6, em pH ácido, o alumínio está praticamente no estado iônico Al^{3+} , como mostrado na Equação (5). Elevando o pH, o cátion Al^{3+} reage com íons OH^- formando espécies iônicas de $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. A solubilidade do alumínio trivalente é praticamente zero em pH entre 6 e 7. Além disso, a solubilidade aumenta com a formação de íons $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (MOLLAH et al., 2001).

Figura 6 – Hidrólise do alumínio em função do pH.



Fonte: Kobya e Demirbas (2015).

2.2.1 Efeitos das variáveis dos parâmetros de operação

A eficiência do processo de EC depende de vários parâmetros operacionais tais como condutividade da solução, forma e arranjo dos eletrodos, tipo de alimentação, pH da solução, densidade de corrente, distância entre os eletrodos, velocidade de agitação, tempo de eletrólise, concentração do poluente inicial, tempo de retenção e a passivação do eletrodo (KHANDEGAR; SAROHA, 2013). Na Tabela 2 estão expostos estudos sobre a EC aplicados em efluentes têxteis, reais ou soluções sintéticas, levando em consideração os principais parâmetros; e na sequência do texto foram apresentadas informações relevantes para cada uma dessas variáveis que interferem no processo.

Tabela 2 – Principais estudos de EC aplicados em efluente têxteis.

| Autor | Solução | Eletrodo | Distância | pH | I | Tempo | Redução (%) |
|---------------------------------|---------------------------------|------------------|-----------|---------|----------------------------|----------------------|---|
| (ZODI et al., 2013) | Corante <i>Direct Red 81</i> | Al (6 placas) | 1 cm | 7,5 | 200 A.m ² | 10 L.h ⁻¹ | 90 % cor |
| (TYAGI, MATHUR, KUMAR, 2014) | Corante <i>basic red 3001 B</i> | Fe (2 placas) | 4 cm | 9 | 14 – 17 mA.cm ² | 20 min | 95% cor, 76% DQO |
| Souza et al. (2015) | Efluente têxtil | Al (6 placas) | 1 cm | 6,23 | 7,58 mA.cm ² | 10 min | 80 a 90% cor |
| (MERZOUK et al., 2009) | Efluente têxtil | Al (2 placas) | 1 cm | 7,6 | 11,55 mA.cm ² | 10 min | 92,5% cor, 86,5% SST; 81,56% turbidez; 83% DBO; 68% DQO |
| (GHANBARI, MORADI, 2015) | Efluente têxtil | Fe (2 placas) | 2 cm | 3 e 6,5 | 200 mA | 40 min | 65% cor em pH 3; 92% cor em pH 6,5 |
| (KOBYA; GENGEÇ; DEMIRBAS, 2016) | Efluente têxtil | Fe/Al (4 placas) | 2 cm | 5,5 | 65 A. m ² | 80 min | Fe: 85% DQO; 76% COT; 95% turbidez Al: 77% DQO; 72% COT; 95% turbidez |
| (NAJE et al., 2015) | Efluente têxtil | Fe/Al (6 placas) | 1 cm | 6 | 0,6 A | - | 97% cor, 93,5% DQO; 90% DBO; 89% SDT; 96% turbidez; 99% fenóis; 97% fósforo |
| (DANESHVAR et al., 2007) | Corante <i>Acid Yellow 23</i> | Fe/Al (2 placas) | 1,5 cm | 6 | 112,5 A.m ² | 5 min | 99% cor, 69% DQO |

pH

O pH da solução é um importante parâmetro operacional na EC, pois, a máxima eficiência de remoção de poluentes ocorre em um pH ideal para determinado poluente. Assim, a eficiência de remoção dos poluentes pode aumentar ou diminuir dependendo da sua variação (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

Além da eficiência da EC, o pH também afeta a solubilidade dos hidróxidos metálicos. Como exposto por Mollah et al. (2004), há maior produção íons Al^{3+} em pH ácido, porém, há relatos de que pode ocorrer melhor remoção de poluentes em pH 7. Entretanto, o consumo de energia é maior em pH neutro, devido à variação de condutividade. Embora, quando a condutividade é alta, o efeito do pH não é significativo (CHEN, 2004).

Intensidade da corrente

A intensidade da corrente aplicada (I) é um parâmetro muito importante, pois é o que determina a quantidade de coagulante, a produção de bolhas, o tamanho e crescimento dos flocos, que podem afetar a eficiência da EC. A velocidade de dissolução do ânodo aumenta quando a intensidade da corrente aumenta, o que leva ao aumento de número de flocos de hidróxido do metal, e conseqüentemente, maior remoção de poluentes. Entretanto, a aplicação da corrente acima da ótima, não resulta no aumento na eficiência de remoção dos poluentes, pois existe uma quantidade suficiente de flocos de hidróxidos metálicos disponíveis para sedimentação (KHANDEGAR; SAROHA, 2013), além de aumentar o consumo de energia elétrica.

Para Mollah (2001), a intensidade de corrente elétrica é identificada como sendo o parâmetro operacional chave da EC, afetando não só o tempo de resposta do sistema, mas também influenciando fortemente o modo dominante de separação e remoção de poluentes.

Koby e Delipinar (2008) avaliaram a interferência da densidade de corrente na remoção dos parâmetros de COT, mantendo pH fixo de 6,5 utilizando a eletrocoagulação com eletrodos de alumínio em efluente oriundo da produção de fermento para pães. De acordo com os autores, o aumento da densidade de corrente de 30 para 100 A.m⁻² eleva a remoção de 21 para 49%. Isso foi atribuído ao fato de que altas densidades de corrente aumentam a quantidade de metal oxidado e por conseqüência a remoção de poluentes. Além disso, os autores

relacionaram que a aplicação de densidades de correntes menores aumenta o tempo de processo. Porém, os autores relatam que a aplicação de corrente muito alta dificulta o processo de remoção de poluentes, porque a turbulência do sistema aumenta, além da geração de calor. Para Chen (2004) densidades de corrente maiores acarretam em um maior número de bolhas, de tamanhos menores, proporcionando maior fluxo gasoso ascendente, com uma remoção mais rápida dos poluentes, porém, o efeito é desprezível para densidades de correntes maiores que 200 A.m⁻².

Velocidade de agitação

A agitação ajuda a manter as condições uniformes e evita a formação de gradiente de concentração na célula de eletrólise. Além disso, a agitação na célula faz com que ocorra a movimentação dos íons gerados. Assim, com o aumento da velocidade de agitação, ao atingir uma velocidade ótima, há um aumento da eficiência de remoção de poluentes. Isto ocorre, porque com aumento na mobilidade dos íons gerados, os flocos são formados muito mais rápido e resulta em um aumento na eficiência de remoção dos poluentes em um determinado tempo de eletrólise. Porém, se aumentar a velocidade mais do que a ideal, pode ocorrer a diminuição da eficiência, pois os flocos se desmancham pela colisão entre eles (MODIRSHAHLA *et al.*, 2008).

Naje *et al.* (2015), utilizaram em seus estudos sobre EC aplicados em efluente têxtil, uma velocidade de agitação ideal de 500 rpm. Já Souza (2015) considerou o valor de 90 rpm, enquanto para Kobya; Can e Bayramoglu (2003), Can *et al.* (2006) e Daneshvar *et al.* (2007), obtiveram bons resultados na descoloração do efluente utilizando a velocidade de 200 rpm.

Distância entre os eletrodos

O campo eletrostático depende da distância entre o ânodo e o cátodo, em que a máxima eficiência de remoção de poluentes é obtida em uma distância ideal. Quando a distância entre os eletrodos aumenta, a eficiência de remoção de cor aumenta. Isto ocorre provavelmente porque os efeitos eletrostáticos dependem da distância entre os eletrodos, assim, quando a distância aumenta, a circulação de íons produzidos seria mais lenta e teriam mais oportunidade para produzir e agregar flocos, por isso, esse aglomerado é capaz de adsorver mais moléculas (DANESHVAR; SORKHABI; KASIRI, 2004). Embora,

quanto maior a distância, maior será o consumo de energia, assim, é importante encontrar uma distância ideal entre os eletrodos. Na literatura encontram-se valores de distância entre os eletrodos variando, geralmente, de 1 a 4 cm.

Condutividade elétrica

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 concentração dos constituintes químicos influenciam também no processo (BALBINOT, 2015).

A condutividade da solução é muito importante no processo de eletrólise, já que a eficiência de remoção do poluente e o custo operacional estão diretamente relacionados com essa característica; além do consumo de energia ser reduzido quando uma solução apresenta alta condutividade (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

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

Tempo de eletrólise

O tempo de tratamento é uma das variáveis mais importantes no processo de electrocoagulação. Ele é entendido como sendo o tempo considerado suficiente para que ocorra todo o processo de formação de hidróxidos de metal até completar a coagulação das partículas presentes no efluente a ser tratado. Geralmente, o processo ocorre entre 15 e 175 min (MURTHY; PARMAR, 2011).

A eficiência de remoção de poluentes aumenta com o aumento do tempo de eletrólise, pois, os hidróxidos de metais são formados com a dissolução do ânodo, e quando aumenta o tempo de eletrólise, aumenta a dissolução do metal e a quantidade de hidróxido de metal, e assim, aumenta a geração de flocos e isto reflete no aumento na remoção de poluentes. Porém, quando vai além do tempo ideal, a eficiência torna-se

constante, não aumentando com o tempo, apenas aumenta o consumo de energia elétrica (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

Passivação dos eletrodos

A passivação do eletrodo é a formação de uma camada inibidora, geralmente de um óxido na superfície, a qual é indesejável para a dissolução do ânodo. A corrente e a potência dependem da resistência total do sistema. Qualquer resistência de uma camada passiva aumenta o potencial da célula, mas não afeta o coagulante ou as taxas de produção de bolhas (KHANDEGAR; SAROHA, 2013; BALBINOT, 2015).

Assim, os eletrodos devem ser mecanicamente limpos periodicamente para remover qualquer material passivante. Isto mantém a integridade dos eletrodos e assegura a dissolução anódica, a uma taxa constante. Além de que, estas camadas impermeáveis podem impedir o transporte de corrente eficaz entre o ânodo e cátodo. A corrosão nos eletrodos pode ser evitada usando corrente alternada ao invés de corrente contínua na eletrocoagulação (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

Processo combinado

É evidente que os processos aplicados isoladamente não solucionariam o problema, justificando assim a junção de duas tecnologias para o tratamento de efluentes complexos. Existem vários estudos mostrando a eletrocoagulação combinada a outros processos para tratamento de efluentes têxteis, como, EC + eletroflotação (MERZOUK et al. 2010), EC + sedimentação (ZODI et al. 2010), EC + nanofitração (AOUNI et al., 2009), entre outros. Porém, os estudos de EC combinado à POA ainda são poucos, recentemente foi publicado o trabalho dos autores Aziz, Asaithambi e Daud (2016), mostrando que esta relação é promissora para o tratamento de inúmeros efluentes industriais. Assim, a EC associada os Processos Oxidativos Avançados (POA), como o processo oxidativo UV/H₂O₂, surge como uma alternativa para o tratamento de efluentes provenientes de indústrias têxteis.

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A busca por tecnologias limpas e eficientes com alto poder de destruição de poluentes vem se tornando constante devido à imposição de leis cada vez mais rigorosas no que diz respeito ao descarte de efluentes líquidos. Dentro deste contexto, os (POA) vêm crescendo e difundindo-se bastante nos últimos anos, principalmente por serem processos de tratamento destrutivos da espécie contaminante, ou seja, o mesmo não é simplesmente transferido de fase, mas sim, degradado totalmente através de uma série de reações químicas, não sendo geradas espécies tóxicas (SOUZA, 2009).

O uso de oxidantes na degradação de poluentes teve início em 1886, porém, somente em 1973 que o termo “Tecnologias de Oxidação Avançada” foi usado pela primeira vez. Em 1998, a USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) publicou o *Handbook of Advanced Oxidation Processes*, reconhecendo a importância desses processos o que colaborou para o crescimento dessa área (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Segundo os autores, os POA apresentam uma série de vantagens, como:

- Mineralizam o poluente, não ocorrendo apenas o processo de transferência de fase;
- São muito usados para compostos resistentes aos outros tipos de tratamento;
- Transformam produtos recalcitrantes em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados em processos combinados, como pré ou pós-tratamento;
- Tem forte poder oxidante com elevada cinética de reação;
- Geralmente não precisam de pós-tratamento ou disposição final;
- Se for usado oxidante em concentração suficiente, mineralizam o contaminante e não geram subprodutos;
- Geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;
- Possibilitam tratamento *in situ*.

Os POA podem ser utilizados em conjunto com outros tratamentos, como os biológicos, para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo de tratamento dos processos tradicionais (DE MORAIS; PERALTA-ZAMORA, 2005). Os

processos oxidativos e seus mecanismos de reação são basicamente uma imitação dos processos naturais fotoiniciados em águas superficiais que estão expostas a luz solar (SOUZA, 2013).

Estes processos são baseados na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um oxidante com alto potencial redox (2,8 V) que perde apenas para o flúor (3,03V), como mostrado na Tabela 3. Em quantidade suficiente pode mineralizar compostos orgânicos em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Nos últimos anos, estes processos estão sendo estudados, devido a sua eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e baixo custo operacional.

Tabela 3 - Potencial redox de oxidantes mais comuns.

| Espécie | Potencial Redox (V) |
|------------------------|----------------------------|
| Flúor | 3,03 |
| Radical Hidroxila | 2,80 |
| Oxigênio Atômico | 2,42 |
| Ozônio | 2,07 |
| Peróxido de Hidrogênio | 1,78 |
| Permanganato | 1,68 |
| Dióxido de Cloro | 1,57 |
| Cloro | 1,36 |
| Iodo | 0,54 |

Fonte: Teixeira e Jardim (2004)

O radical hidroxila é geralmente formado em reações que resultam da combinação de oxidantes, como ozônio e peróxido de hidrogênio, e de catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores, que podem ocorrer com ou sem irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) (NOGUEIRA et al, 2007). A Tabela 4 apresenta os principais sistemas de POA.

Tabela 4 – Principais sistemas de processos oxidativos avançados.

| Sistemas Homogêneos | | Sistemas Heterogêneos | |
|---|--|-------------------------------|-----------------------|
| Com Irradiação | Sem Irradiação | Com irradiação | Sem irradiação |
| O_3/UV | O_3 | Catalisador/UV | Eletro-Fenton |
| $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ | H_2O_2 | Catalisador/UV/ HO_2 | |
| $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ | $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ | | |
| Feixe de Elétrons | $\text{O}_3/\text{OH}^\cdot$ | | |
| US | $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ (Fenton) | | |
| $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$ | | | |
| UV/US | | | |
| $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}/\text{UV}$ (foto-Fenton) | | | |

Fonte: Adaptado Teixeira e Jardim (2004).

Tais processos são limpos e não seletivos e podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa como em fase gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida (SOUZA, 2009).

Todos os POA têm como principal característica a geração de radicais hidroxila. Estes, quando gerados, reagem rápida e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos, ou por adição às duplas ligações ou por abstração de um átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas, resultando em radicais orgânicos que reagem com o oxigênio para iniciar uma série de reações de degradação terminando nos produtos de mineralização, como CO₂, H₂O e produtos de menor massa molar (NOGUEIRA et al., 2007).

Reações envolvendo radical hidroxila

Segundo Nogueira et al. (2007), diferentes reações envolvendo o radical hidroxila podem ocorrer, tais como:

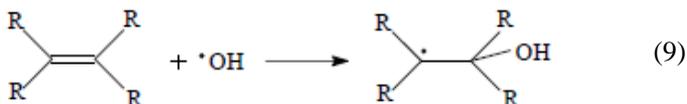
- Abstração de átomo de hidrogênio:

Os radicais hidroxilas gerados reagem com compostos orgânicos (RH) principalmente por abstração de hidrogênio para produzir um radical orgânico (R•). Este radical reage com o oxigênio dissolvido formando um radical peróxido orgânico (RO₂•). A reação por abstração de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos, como mostra as Equações 7 e 8.



- Adição eletrofílica:

A adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos com ligações π leva a formação de radicais orgânicos, e geralmente ocorre com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos (Equação 9).



- Transferência eletrônica:

Na transferência eletrônica, radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) são reduzidos à ânions hidróxido por um substrato orgânico (Equação 10). A reação ocorre quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como na presença de hidrocarbonetos clorados.



- Reações radical-radical:

Reações radical-radical são indesejáveis dependendo da intenção de oxidar compostos orgânicos, pois consomem radicais $\bullet\text{OH}$, o que prejudica a eficiência do processo de fotodegradação. Quando gerados em concentração muito alta, radicais hidroxilas reagem entre si formando H_2O_2 (Equação 11). Além disso, se o peróxido de hidrogênio é usado em excesso, esse reage com $\bullet\text{OH}$ produzindo radical hidroperoxila que é muito menos reativo (Equação 12).



A predominância de uma ou outra reação dependerá de vários fatores, como a presença e concentração do substrato orgânico e sua recalcitrância.

Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

O peróxido de hidrogênio, por ser um oxidante enérgico, é muito utilizado em processos de degradação de compostos recalcitrantes e também para eliminar a coloração persistente de efluentes pós-tratamento biológico (BRITO; SILVA, 2012). Entretanto, para os processos fotoquímicos a transparência óptica do líquido a ser tratado é fundamental. Com o aumento da turbidez a eficácia da ativação dos oxidantes através dos raios ultravioleta diminui devido à absorção da radiação ultravioleta por outras substâncias contidas no meio reacional (KAMMRADT; FERNANDES, 2004).

O H_2O_2 é normalmente empregado em conjunto à radiação ultravioleta (UV) (oxidação fotoquímica), uma vez que o principal mecanismo de degradação se deve aos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) gerados a partir de sua decomposição fotoquímica (CORAL, 2013).

Radiação Ultravioleta (UV)

Os comprimentos de onda emitidos pelas diferentes fontes de radiação, como lâmpadas e o sol, influenciam na absorção de fótons pelo peróxido de hidrogênio. Para que uma reação fotocatalítica ocorra tais reagentes devem ser capazes de absorver a radiação nos comprimentos de onda do espectro da fonte. Quanto à radiação solar, esta compreende a radiação ultravioleta (100-400 nm), luz visível (400-700 nm) e infravermelho (700-1000 nm) (GALVEZ; RODRÍGUEZ, 2003).

A radiação ultravioleta corresponde à faixa do espectro eletromagnético com um comprimento de onda menor que o da luz visível (400nm) e maior que o dos raios X (50 nm) (MASSCHELEIN; RICE, 2002; TARR, 2003). De acordo com Baird e Cann, a faixa UV pode ser dividida em 3 regiões: UV_A (320 a 400 nm), UV_B (280 a 320 nm) e UV_C (200 a 280 nm).

As fontes artificiais de radiação mais comuns para reatores fotoquímicos são as lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa, média ou alta pressão, todas com emissão de luz UV. Estas lâmpadas usualmente são dispostas de forma que o efluente a ser tratado receba a maior concentração de fótons possível, para isso muitos reatores são construídos de forma cilíndrica e de paredes internas de material refletor (MOTA, 2005).

Para o processo UV/H₂O₂, normalmente utilizam-se lâmpadas de mercúrio de baixa ou média pressão, cuja emissão principal é 254 nm. Contudo, lâmpadas que emitem na faixa de 210 a 240 nm seriam mais vantajosas, pois, o comprimento de onde de máxima absorção do peróxido de hidrogênio é de 220 nm.

2.3.1 Processo oxidativo UV/H₂O₂

O emprego do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) combinado com a radiação ultravioleta (UV) (reação indireta) gera o radical hidroxila que é um agente químico com poder de oxidação (BRITO; SILVA, 2012). Este processo oxidativo é bastante simples se comparado a outros POA, pois não gera resíduo final, além de não requerer outros compostos como catalisadores da reação (SOUZA, 2013).

Segunda Teixeira e Jardim (2004), o processo que combina o peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta é muito mais

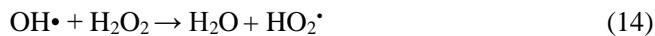
eficiente do que o uso de cada um separadamente, pois ocorre grande produção de radicais hidroxila que são altamente oxidantes.

Este processo é conhecido como fotoperoxidação, é um dos POA mais antigos, e seu uso tem sido relatado em diversas pesquisas apresentando bons resultados na remoção de poluentes presentes em águas residuárias (NOGUEIRA, 2010).

Segundo Gomes (2009), a fotólise do peróxido de hidrogênio com rendimento de dois radicais hidroxila por quantidade de radiação absorvida (Equação 13) é a fonte geradora da espécie oxidante $\bullet\text{OH}$, que atua diretamente nos compostos orgânicos.



Se a irradiação do H_2O_2 acontecer a comprimentos de onda inferiores a 365 nm, e com intensidade adequada, provocam a cisão da ligação de dois átomos de oxigênio do peróxido (O-O), iniciando a reação em cadeia de acordo com as Equações 14 a 16 (PERA-TITUS et al., 2004):



Geralmente, utilizam-se na dissociação do H_2O_2 lâmpadas UV de vapor de mercúrio de baixa pressão, com emissão máxima em 254nm, devido à absorção de H_2O_2 ser no máximo de 220 nm. Também, recomenda-se estabelecer fluxo turbulento para renovar continuamente a solução nas proximidades da fonte luminosa e garantir o espalhamento da radiação UV na solução (ARAÚJO, 2002). Segundo Ruas (2008), deve-se considerar que diferentes condições do meio reacional podem interferir no processo UV/ H_2O_2 durante o tratamento de efluentes, como o pH, concentração de H_2O_2 , característica do efluente, tempo de exposição à radiação UV, entre outras.

De acordo com Mota (2005), fatores como pH, temperatura e concentração de peróxido de hidrogênio devem ser constantemente monitorados. Portanto, é necessária uma quantidade ótima de H_2O_2 de modo a evitar seu excesso, pois pode prejudicar a degradação dos contaminantes. Segundo Nogueira et al. (2007), quando está em excesso pode atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical

hidroperoxila, o qual apresenta menor potencial redutor que o radical hidroxila e desta forma, prejudicando a degradação.

Por outro lado, para Mota (2005), temperaturas elevadas e pH básico favorecem a degradação do H_2O_2 . Segundo Gogate e Pandit (2004), o pH deve ser controlado na faixa de 2,5 e 3,5, pois apresenta resultado com maior eficiência de degradação quando há combinação da fotólise UV com adição de H_2O_2 . Já a dosagem de H_2O_2 , dependendo do composto que será atacado, poderá ser maior ou menor.

Portanto, nota-se que é de fundamental importância controlar e monitorar o pH, temperatura, e concentração de peróxido de hidrogênio durante todo o processo, além de conhecer as características do efluente a ser tratado, bem como realizar testes preliminares para otimização do processo UV/ H_2O_2 .

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados nos procedimentos experimentais e no controle analítico deste trabalho. Os experimentos descritos nesta pesquisa foram realizados no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA) e no Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), pertencentes ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.1 MATERIAIS

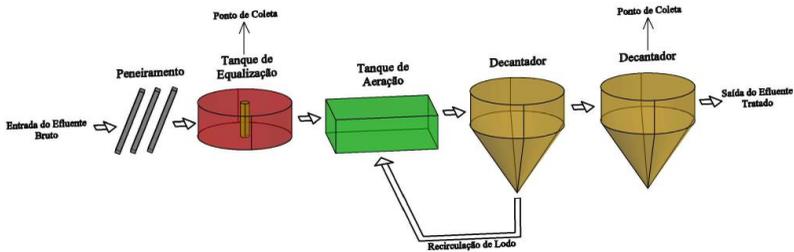
3.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nos ensaios foram: Metavanadato de amônio P.A. (NH_4VO_3 , 99%); Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 100 V) padronizado com Permanganato de Potássio (KMnO_4 , 0,125 N); Ácido Sulfúrico (H_2SO_4 , 96%); Ácido Clorídrico (HCl , 37%); Hidróxido de Sódio lentilhas e perolado (NaOH , 97%), Sulfito de Sódio (Na_2CO_3 , 97%); Graxa de silicone.

3.1.2 Efluente

O efluente têxtil foi gentilmente cedido por uma tinturaria localizada em Brusque/SC que presta serviços de tingimento e acabamento para diversas malharias, as quais fornecem os tecidos para que a empresa efetue os tingimentos. Para atender as necessidades de seus clientes, a empresa dispõe de uma ampla gama de corantes e o com a aplicação destes nos processos de tingimento de tecidos ocorre a geração de efluentes com características bastante diversificadas. Os efluentes gerados na indústria são oriundos dos processos produtivos, dos banheiros e do refeitório e são tratados na ETE da própria indústria. O tratamento é realizado por um sistema composto pelas etapas de peneiramento, trocador de calor, tanque de equalização, processo biológico (lodos ativados) e processo físico-químico (coagulação/floculação/sedimentação) (Figura 7).

Figura 7 – Fluxograma da ETE.



Fonte: o autor.

As amostras do efluente foram coletadas em dois pontos da ETE da empresa. O efluente bruto (EB), no tanque de equalização; e efluente pós-biológico de lodo ativado (EP), na saída do decantador secundário. Foi realizada uma única coleta, 20L do EB e 100L do EP. As amostras foram caracterizadas em laboratório e congeladas com a finalidade de manter suas características.

3.2 REATORES

A unidade experimental consistiu de um sistema de eletrocoagulação e um de oxidação química pertencentes ao LaRA. A descrição de ambos os reatores (eletroquímico e fotoquímico) está apresentada nos itens a seguir.

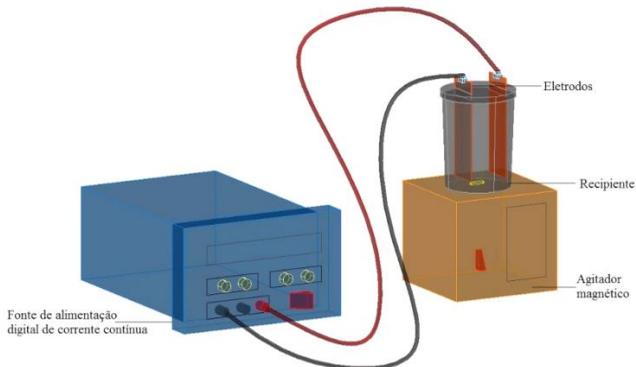
3.2.1 Reator eletroquímico

Os ensaios do processo de EC foram realizados em reator de bancada, com volume útil de 1,1 L, constituído por um bquer de vidro devido sua característica: geometria cilndrica e transparncia, o qual foi equipado com um par de eletrodos constituído por duas placas planas de alumnio (ânodo e cátodo), com dimenses de 16,0 x 5,5 x 0,2 cm e com distância ajustável entre eles (1, 2 ou 3 cm). O par de eletrodos foi inserido verticalmente no reator, parcialmente imerso na solução, apresentando área efetiva de aproximadamente 0,00684 m². Este foi conectado aos terminais de uma fonte de alimentação digital de corrente contínua ajustável, modelo PS – 1001, com variação de 0 a 10 A e tensão de 0 a 30 V.

O reator foi instalado sobre um agitador magnético e a velocidade de rotação aplicada foi de 200 rpm, nestas condições as amostras mantiveram-se homogeneizadas. Esta velocidade de agitação foi

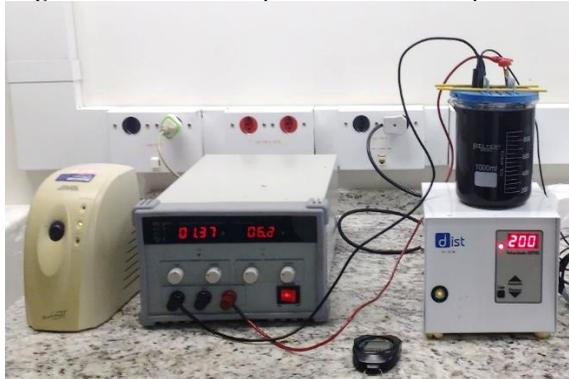
escolhida com base nos estudos de Kobya et al., (2003) e Can et al., (2006). A representação esquemática e a fotografia do reator eletroquímico utilizado neste trabalho estão apresentadas nas Figuras 8 e 9. Os ensaios foram realizados em batelada.

Figura 8 - Representação esquemática do reator eletroquímico.



Fonte: o autor.

Figura 9 - Fotografia do reator eletroquímico utilizado no processo de EC



Fonte: O autor.

Limpeza dos eletrodos

Após cada experimento foi realizada a limpeza dos eletrodos, baseada na metodologia de Souza (2016), para remoção de qualquer incrustação que tenha se formado na sua superfície, visando manter a eficiência do processo nos experimentos seguintes. Para isto, as placas

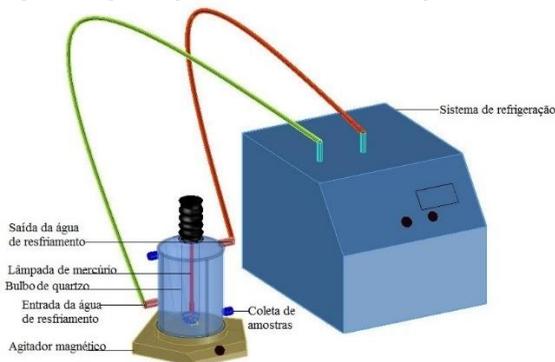
de alumínio eram lavadas com água e sabão, em seguida imergidas durante 5 min em solução de HCl (3 mol.L^{-1}), novamente lavadas com água e secas em estufa. Este procedimento foi realizado a fim de evitar a influência da umidade no peso dos eletrodos.

3.2.2 Reator fotoquímico

Os ensaios do processo UV/H₂O₂ foram realizados em reator fotoquímico de bancada com volume útil de 0,8 L, com parede de vidro dupla para recirculação de água de resfriamento para manter a temperatura dentro do reator em $20 \pm 1^\circ\text{C}$, e evitar o aquecimento do efluente.

A radiação foi conduzida por meio de uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W, inserida na amostra por meio de um tubo de quartzo, o qual protege a lâmpada e permite a passagem de radiação UV. Para manter a amostra em movimento, o reator foi instalado sobre um agitador magnético. As alíquotas para análises foram retiradas via abertura lateral inferior. A representação esquemática do reator é apresentada na Figura 10.

Figura 10 - Representação esquemática do reator fotoquímico.



Fonte: O autor.

Os ensaios foram realizados em batelada, e a cada 5 min alíquotas eram coletadas para monitoramento e análise do sistema. Para estabilização do fluxo de radiação, a lâmpada foi ligada 10 min antes do início de cada ensaio. O reator foi envolvido em papel alumínio evitando desta forma a passagem da radiação UV ao ambiente. A fotografia do reator utilizado neste trabalho é apresentada na Figura 11.

Figura 11 - Fotografia do reator fotoquímico utilizado no processo UV/H₂O₂.



Fonte: O autor.

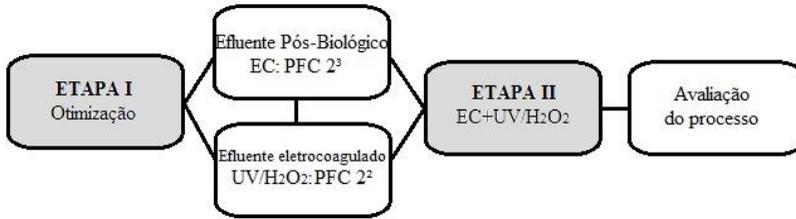
Ao final dos ensaios, o peróxido de hidrogênio residual presente em solução foi neutralizado utilizando uma solução de sulfito de sódio (Na₂SO₃), como descreve Ribeiro (2009) (APÊNDICE I).

3.3 ESTRATÉGIA DE TRABALHO

A pesquisa consistiu em avaliar a eficiência do processo de eletrocoagulação (EC) associado ao processo UV/H₂O₂ como alternativa ao tratamento de efluente têxtil. Para isso, o trabalho foi dividido em duas etapas: (i) otimizar os parâmetros pH, densidade de corrente e distância das placas através de um Planejamento Fatorial Completo (PFC), para então, após encontrar a melhor configuração e tempo ideal da EC, otimizar os parâmetros pH e concentração de H₂O₂ com o efluente eletrocoagulado e; (ii) avaliar a eficiência de remoção dos parâmetros estudados (cor, compostos aromáticos, turbidez, COD, DBO, sólidos, entre outros) no processo combinado (EC + UV/H₂O₂). Na figura 12 está representado o fluxograma da pesquisa.

Antes do efluente eletrocoagulado seguir para o processo UV/H₂O₂, foi realizada a remoção de todo material flotado, e na sequência submetido a uma filtração simples, pois, parte dos flocos possuíam densidade similar à do efluente, ficando dispersos no mesmo (DALLA PORTA, 2016).

Figura 12 – Fluxograma das etapas da pesquisa



Fonte: o autor.

3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os planejamentos experimentais baseados em fundamentos estatísticos são ferramentas empregadas para atingir condições otimizadas de um processo, e o planejamento fatorial completo (PFC) é um meio de se avaliar as variáveis e sua influência no processo e nas respostas desejadas.

3.4.1 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial possibilita a investigação da influência de todas as variáveis de interesse e seus efeitos de interação. Para executar o planejamento fatorial e estudar o efeito de cada fator (variável) sobre uma dada resposta é necessário variar os níveis, para N^k , onde N é o número de níveis, e k é o número de fatores controlados. Os experimentos foram realizados em dois níveis, sendo assim, foi adotado um planejamento fatorial 2^k .

3.4.1.1 Eletrocoagulação

Com o intuito de encontrar a melhor configuração operacional para o processo de EC, foi realizado um estudo para otimizar as variáveis do processo por meio de um PFC composto por três variáveis e dois níveis, onde, $N=2$ e $k=3$, portando, planejamento 2^3 , realizado em triplicata, acrescido de ponto central também em triplicata, totalizando 27 ensaios, com duração de 15 min cada. Além do mais, estes ensaios foram realizados de forma aleatória, pois Segundo Galdámez (2002) e Brasil et al. (2007) a aleatoriedade visa evitar distorções estatísticas que possam comprometer a qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para as variáveis estudadas.

Como parâmetros independentes (variáveis) do reator consideraram-se: pH, intensidade da corrente ($A.m^{-2}$) e distância entre os eletrodos (cm), representados pelos fatores q_1 , q_2 , q_3 , respectivamente. Estes são considerados os fatores que apresentam maior influência no processo, e os níveis estudados foram delimitados com base na literatura e em ensaios preliminares em laboratório. Estes valores estão expressos na Tabela 5, e a matriz do delineamento experimental na Tabela 6.

Tabela 5 - Níveis estudados para as variáveis independentes.

| Parâmetros | Fatores | Níveis | | |
|--|---------|--------|-----|-----|
| | | (-1) | (0) | (1) |
| pH | q_1 | 3,0 | 4,5 | 6,0 |
| Intensidade de corrente ($A.m^{-2}$) | q_2 | 100 | 150 | 200 |
| Distância entre os eletrodos (cm) | q_3 | 1,0 | 2,0 | 3,0 |

Tabela 6 – Matriz do delineamento experimental.

| Ensaio | Fatores | | |
|--------|---------|-------|-------|
| | q_1 | q_2 | q_3 |
| 1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | 1 | -1 | -1 |
| 3 | -1 | 1 | -1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 |
| 5 | -1 | -1 | 1 |
| 6 | 1 | -1 | 1 |
| 7 | -1 | 1 | 1 |
| 8 | 1 | 1 | 1 |
| 9 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | -1 | -1 | -1 |
| 11 | 1 | -1 | -1 |
| 12 | -1 | 1 | -1 |
| 13 | 1 | 1 | -1 |
| 14 | -1 | -1 | 1 |
| 15 | 1 | -1 | 1 |
| 16 | -1 | 1 | 1 |
| 17 | 1 | 1 | 1 |
| 18 | 0 | 0 | 0 |
| 19 | -1 | -1 | -1 |
| 20 | 1 | -1 | -1 |
| 21 | -1 | 1 | -1 |
| 22 | 1 | 1 | -1 |
| 23 | -1 | -1 | 1 |
| 24 | 1 | -1 | 1 |
| 25 | -1 | 1 | 1 |
| 26 | 1 | 1 | 1 |
| 27 | 0 | 0 | 0 |

Os 27 experimentos foram analisados no *software Statistica® 7 (Statsoft, Inc.)* e as respostas dos efeitos avaliadas por meio de diagramas de Pareto e gráficos de superfície de resposta.

3.4.1.2 Processo oxidativo UV/H₂O₂

A fim de otimizar o processo UV/H₂O₂, utilizou-se efluente eletrocoagulado, sendo este previamente tratado nas condições ideais encontradas no processo anterior. Portanto, escolheu-se um PFC por duas variáveis e dois níveis; assim sendo, N=2 e k=2, ou seja, planejamento 2², realizado em duplicata com adicional de ponto central também em duplicata, totalizando 10 ensaios. Estes tiveram duração de 15 min. Todos eles foram executados em ordem aleatória.

Adotaram-se como variáveis independentes do reator fotoquímico: pH e concentração de H₂O₂ (mg.L⁻¹), representadas pelos fatores q_1 e q_2 , respectivamente. Os valores referentes aos níveis estudados para cada fator foram escolhidos com base na literatura e em testes preliminares. Estes estão expressos na Tabela 7, e a matriz do delineamento experimental está apresentada na Tabela 8.

Tabela 7 - Níveis estudados para as variáveis independentes.

| Parâmetros | Fatores | Níveis | | |
|---|---------|--------|-----|-----|
| | | (-1) | (0) | (1) |
| pH | q_1 | 3,0 | 4,5 | 6,0 |
| Concentração de H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹) | q_2 | 50 | 75 | 100 |

Tabela 8 - Matriz do delineamento experimental.

| Ensaio | Fatores | |
|--------|---------|-------|
| | q_1 | q_2 |
| 1 | -1 | -1 |
| 2 | 1 | -1 |
| 3 | -1 | 1 |
| 4 | 1 | 1 |
| 5 | 0 | 0 |
| 6 | -1 | -1 |
| 7 | 1 | -1 |
| 8 | -1 | 1 |
| 9 | 1 | 1 |
| 10 | 0 | 0 |

Os 10 experimentos foram analisados no *software Statistica® 7 (Statsoft, Inc.)* e as respostas dos efeitos avaliadas por meio de diagramas de Pareto e gráficos de superfície de resposta.

3.4.2 Processo conjugado EC+UV/H₂O₂

O efluente tratado pelo processo combinado foi caracterizado e observado se atendia as normas de lançamento. A eficiência do processo conjugado foi avaliada com o sobrenadante do efluente neutralizado após o processo oxidativo. A neutralização foi realizada pela adição de solução de hidróxido de sódio (NaOH 2N).

3.5 CONTROLE ANALÍTICO

A caracterização do efluente, bem como a avaliação do desempenho do tratamento EC+UV/H₂O₂, foi realizada através da análise dos parâmetros apresentados na Tabela 9, os mesmos seguiram as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – APHA (2005).

Tabela 9 - Parâmetros analisados.

| Parâmetro | Método | Unidade |
|--|---|------------------------|
| Alumínio Residual | Colorimétrico – Kit Hach. | mg.L ⁻¹ |
| Condutividade | Medida direta em medidor multiparâmetro Qualxtron QX110. | µS.cm ⁻¹ |
| Compostos aromáticos | Leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/5000. A leitura da absorbância foi realizada no comprimento de onda 280 nm, na faixa UV. | - |
| Cor verdadeira | Colorimétrico. Leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/5000, em comprimento de onda de 455 nm. | mgPtCo.L ⁻¹ |
| COD | Analizador de carbono orgânico TOC-L SHIMADZU. Método fundamentado na oxidação catalítica de compostos orgânicos sob elevadas temperaturas e detecção de CO ₂ por espectroscopia na região do infravermelho; | mg.L ⁻¹ |
| DBO₅ | Método da incubação por cinco dias à 20°C com diluição e sementeira. Leitura do oxigênio dissolvido em oxímetro. | mg.L ⁻¹ |
| Peroxido de hidrogênio Residual | Colorimétrico - Leitura em espectrofotômetro a 446 nm. Metodologia modificada de Oliveira et al. (2001) (Apêndice II). | mg.L ⁻¹ |
| pH | Leitura direta em medidor multiparâmetro Qualxtron QX110. | - |
| ST, SST, SDT e SSed | Método gravimétrico | mg.L ⁻¹ |
| Temperatura | Medição direta em medidor multiparâmetro Qualxtron QX110. | °C |
| Turbidez | Método Nefelométrico em turbidímetro Hach 2100N. | uT |

Com o intuito de avaliar a durabilidade dos eletrodos bem como a qualidade do efluente tratado, foram realizadas algumas análises complementares, descritas nos tópicos a seguir.

3.5.1 Potencial Zeta

A medição do potencial zeta, ou atração/repulsão eletrostática foi analisada através da amostra do efluente coletada no reator e centrifugada a 15000 rpm durante 15 min. O sobrenadante obtido, composto essencialmente por materiais solúveis e coloidais seguiu para análise direta no aparelho Zetasizer Nano, que foi realizada no Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.5.2 Análise toxicológica

A análise toxicológica teve como objetivo avaliar a toxicidade aguda do efluente antes e após o processo conjugado. Esta foi realizada no LABTOX de acordo com a metodologia da NBR 12.713.

Para a avaliação da toxicidade do efluente foi utilizado micro crustáceo *Daphnia magna* como organismo-teste, com 2 a 26 horas de vida, os quais foram expostos a uma série de diferentes diluições da mesma amostra por um período de 48 horas. Os ensaios foram realizados em triplicata. A temperatura foi mantida em 20 e 22 °C, com ausência de alimentação e iluminação. Foram realizadas duas observações de imobilidade/mortalidade, 24 e 48 horas após o início do ensaio. O resultado foi obtido pela Concentração Efetiva que afeta 50% da população dos organismos (CE₅₀) e pelo o fator de diluição (FD). O fator de diluição corresponde à menor diluição da amostra em que não ocorreu a imobilidade em mais que 10% dos organismos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão mostrados os resultados obtidos na caracterização do efluente, os testes realizados para otimização dos processos de EC e UV/H₂O₂ e seu detalhamento nas variáveis escolhidas para estudo dos mesmos, bem como a eficiência dos processos combinados.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

A caracterização do efluente bruto (EB) e pós-tratamento biológico (EP) foi realizada com a finalidade de obter os resultados dos parâmetros físico-químicos e biológicos necessários para a condução dos experimentos. Os resultados desses parâmetros estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10- Caracterização dos efluentes bruto (EB) e pós-tratamento biológico (EP) (n=3).

| Parâmetro | EB ± σ | EP ± σ | Unidade |
|--|---------------|---------------|-----------------------------------|
| pH | 7,9±0,03 | 7,6±0,13 | - |
| Cor aparente | 2945,7±486 | 2832,5±247,5 | mgPtCo.L ⁻¹ |
| Cor verdadeira | 2470,0±154 | 720,0±65 | mgPtCo.L ⁻¹ |
| Compostos aromáticos (λ =280 nm) | 3,985±0,75 | 2,804±0,30 | - |
| Condutividade | 12,7±0,06 | 12,4±0,07 | mS.cm ⁻¹ |
| COD | 283,5±13,8 | 80,5±0,54 | mg.L ⁻¹ |
| DBO | 414,0±8 | 8,7±0,5 | mgO ₂ .L ⁻¹ |
| ST | 7271,3±351 | 6396,7±58,6 | mg.L ⁻¹ |
| SST | 163,1±63,1 | 125,0±42,5 | mg.L ⁻¹ |
| STD | 7108,2±0,01 | 6271,7±0,01 | mg.L ⁻¹ |
| SSed | 0,9±0,01 | 15,0±0,01 | mL.L ⁻¹ |
| Salinidade | 7,1±0,74 | 8,0±0,01 | ‰ |
| Turbidez | 96,5±5,40 | 5,9±1,20 | NTU |

n= número de repetições dos ensaios; σ = desvio padrão.

Em efluentes têxteis é possível encontrar vários tipos de corantes, por isso, o efluente apresentava forte coloração, além da elevada presença de compostos aromáticos, que não foram degradados no processo biológico. A caracterização do efluente estudado evidenciou que os efluentes se mantiveram na faixa da neutralidade, pH entre 7,6 e 7,9; considerável condutividade e salinidade, e esta pode ser explicada devido à adição de sais no processo de tingimento para que aumente a fixação do corante no tecido. Entretanto, análises como a cromatografia e DQO não puderam ser realizadas devido à alta concentração de

cloretos, este mascarava o resultado de outros compostos devido a necessidade de grande diluição (SABESP, 1997).

A turbidez apresentou valores distintos entre o EB e EP, e segundo Richter e Netto (2005), estes valores possuem relação com a matéria em suspensão presente.

Nota-se que os sólidos dissolvidos totais (STD) representam a maior parte dos sólidos totais, segundo Justino (2016), isso pode ser resultado da grande concentração de corantes nos efluentes, além de ser o motivo dos sólidos apresentarem baixa sedimentabilidade, principalmente no EB.

Em relação à matéria orgânica, o EB apresentou valores elevados de DBO (414 mg.L^{-1}) e COD ($283,45 \text{ mg.L}^{-1}$), porém, esses parâmetros tiveram grande redução no processo de lodos ativados na ETE da empresa, com remoção de 97% e 71%, respectivamente. Valores semelhantes foram encontrados por Justino (2016) na caracterização dos efluentes provenientes da mesma empresa.

Através da caracterização dos efluentes observou-se que existe uma elevada concentração de poluentes além de alta condutividade, fatores que favorecem o processo de EC.

4.2 PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO (PFC)

Nessa seção estão apresentados os planejamentos experimentais realizados com o intuito de obter as melhores configurações para o processo de EC e UV/H₂O₂; todos os ensaios nessa seção tiveram duração de 15 min.

4.2.1 Processo de eletrocoagulação

Visando a obtenção das melhores condições do processo de EC aplicado no tratamento de efluente têxtil, foram estudadas três variáveis no processo, sendo elas: pH, intensidade de corrente (A.m^{-2}) e distância entre os eletrodos (cm), em que os níveis e variáveis codificadas foram apresentadas na seção Materiais e Métodos (Tabela 5). Três variáveis de respostas foram consideradas: redução da área espectral da região do visível ($A_{\text{vis.}}$) (380 – 800 nm), área espectral da região UV (A_{UV}) (200 – 380), e carbono orgânico dissolvido (COD).

Para analisar os efeitos das variáveis, foi realizado um PFC 2³, cuja matriz e respostas, valores de porcentagem de redução dos parâmetros citados acima, foram utilizados como dados de entrada no *software Stastisca 7.0*, e estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados do PFC 2³ quanto a redução dos parâmetros.

| Ensaio | Fatores* | | | Redução (%) | | |
|--------|----------|-------|-------|-------------|----------|-------|
| | q_1 | q_2 | q_3 | $A_{vis.}$ | A_{UV} | COD |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 80,46 | 68,22 | 66,10 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | 48,36 | 45,60 | 37,86 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | 93,27 | 76,43 | 70,85 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | 74,02 | 63,04 | 57,83 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | 90,63 | 72,24 | 77,68 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | 53,88 | 43,77 | 41,07 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | 93,59 | 76,11 | 80,06 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 67,94 | 66,95 | 39,8 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 81,89 | 72,09 | 70,76 |
| 10 | -1 | -1 | -1 | 93,36 | 74,46 | 65,35 |
| 11 | 1 | -1 | -1 | 53,14 | 41,42 | 34,35 |
| 12 | -1 | 1 | -1 | 94,91 | 77,11 | 71,74 |
| 13 | 1 | 1 | -1 | 74,19 | 61,39 | 57,07 |
| 14 | -1 | -1 | 1 | 85,95 | 67,18 | 55,91 |
| 15 | 1 | -1 | 1 | 68,48 | 56,81 | 61,41 |
| 16 | -1 | 1 | 1 | 92,07 | 82,74 | 80,79 |
| 17 | 1 | 1 | 1 | 77,55 | 66,69 | 60,65 |
| 18 | 0 | 0 | 0 | 93,99 | 85,47 | 80,90 |
| 19 | -1 | -1 | -1 | 91,69 | 73,35 | 61,64 |
| 20 | 1 | -1 | -1 | 50,31 | 42,89 | 34,58 |
| 21 | -1 | 1 | -1 | 92,64 | 73,56 | 67,59 |
| 22 | 1 | 1 | -1 | 70,36 | 57,48 | 52,40 |
| 23 | -1 | -1 | 1 | 87,61 | 68,67 | 58,60 |
| 24 | 1 | -1 | 1 | 66,33 | 53,92 | 49,45 |
| 25 | -1 | 1 | 1 | 95,57 | 78,34 | 84,49 |
| 26 | 1 | 1 | 1 | 81,00 | 55,87 | 61,28 |
| 27 | 0 | 0 | 0 | 93,34 | 79,48 | 74,36 |

* q_1 , q_2 , e q_3 correspondendo às variáveis pH, intensidade de corrente e distância entre os eletrodos, respectivamente.

A partir da Tabela 11, é possível notar que as melhores respostas correspondem ao ensaio 25 para redução da A_{vis} em torno de 95% e ensaio 18 para redução A_{UV} , em média 85%; já para redução de COD, nota-se que o melhor ensaio foi o 25, atingindo 84% de redução deste parâmetro. Ao observar os níveis referentes às variáveis, percebe-se que estes resultados foram obtidos com pH ácido, na faixa de 3 ou 4,5, e a intensidade da corrente na faixa de 150 ou 200 A.m⁻², e a distância entre às placas estava na faixa de 2 ou 3 cm.

As análises estatísticas foram realizadas sobre o planejamento, e estes resultados foram expressos em formas de gráficos de superfície de resposta e Diagrama de Pareto. Diagrama de Pareto é possível observar os efeitos das variáveis sobre as respostas, como mostra as Figuras 13, 14 e 15.

Figura 13- Diagrama de Pareto dos efeitos estimados sobre a redução de A_{Vis} . (380 – 800 nm)

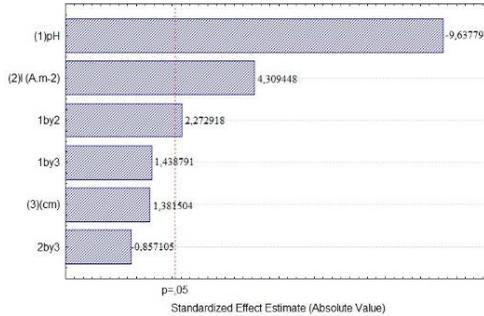


Figura 14 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados sobre a redução de A_{UV} (200 – 380 nm)

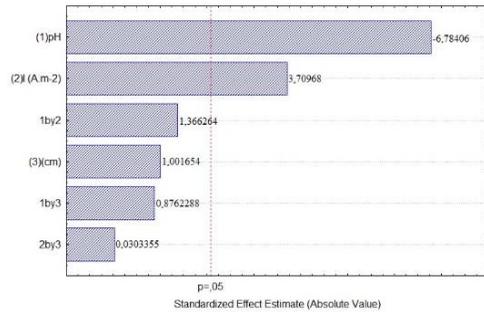
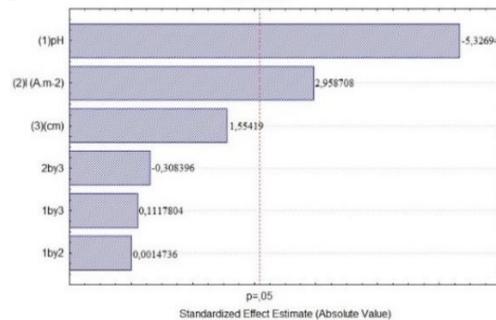


Figura 15 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados sobre a redução de COD.



De acordo com o Diagrama de Pareto, exibido na Figura 13, verificou-se a influência da intensidade da corrente (I) e pH, estando além da linha de significância, e ainda, as variáveis apresentarem

interação entre si. Para todos os parâmetros estudados, o pH foi a variável que apresentou maior efeito significativo, seguido pela intensidade de corrente.

Estes resultados apresentados confirmam o fato de que o pH e a intensidade da corrente são as principais variáveis do processo, como citado na literatura. Entretanto, em ambos os casos, a variável distância entre os eletrodos (cm) não apresentou efeito significativo no processo. Embora, segundo Daneshvar, Sorkhabu e Kasiri (2004), o campo eletrostático depende da distância entre o ânodo e o cátodo, em que a máxima eficiência de remoção de poluentes é obtida em uma distância ideal, neste estudo, sua variação não apresentou efeito significativo estatisticamente. Segundo Daneshar et al. (2007), para alcançar uma densidade de corrente ótima, há um aumento da tensão da célula eletrolítica quando se aumenta a distância entre os eletrodos.

Ao passo que, para Daneshvar, Sorkhabu e Kasiri (2004), quando a distância entre os eletrodos aumenta, a eficiência de remoção de cor e outros poluentes também aumenta. Isto ocorre provavelmente porque os efeitos eletrostáticos dependem da distância entre os eletrodos, pois quando a distância aumenta, a circulação de íons produzidos seria mais lenta e teriam mais oportunidade para produzir e agregar flocos, assim esses aglomerados são capazes de adsorver mais moléculas. Na literatura encontram-se valores de distância entre os eletrodos variando, geralmente, de 1 a 4 cm. Merzouk et al. (2009), em seus estudos com eletrodos de alumínio no processo EC para remoção de parâmetros físico-químicos de efluentes têxteis, avaliaram distâncias de 1, 2 e 3 cm, encontrando os melhores resultados utilizando a distância entre os eletrodos de 1 cm. Neste trabalho, se obteve maiores eficiências quando a distância entre os eletrodos estava em 2 ou 3 cm.

Como em todos os casos, a variável distância entre os eletrodos (cm) não apresentou efeito significativo no processo, para expressar os gráficos de superfície de resposta adotou-se o nível positivo desta variável, pois nestas condições obtiveram-se melhores eficiências na redução dos parâmetros estudados.

Os gráficos de superfície de resposta mostram que se obtêm melhores resultados quando o pH do meio está ácido e a intensidade de corrente alta, para todos os parâmetros, como mostram as Figuras 16, 17 e 18, para redução da A_{Vis} , A_{UV} e COD, respectivamente.

Figura 16 – Superfície tridimensional para redução da A_{vis} (380 – 800 nm).

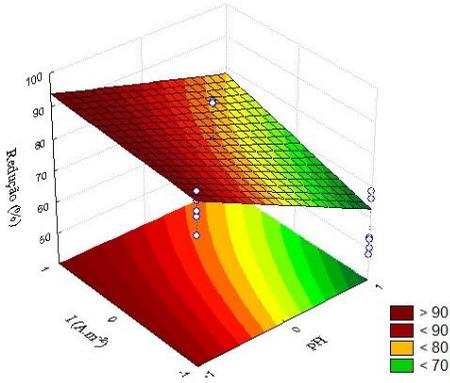


Figura 17 - Superfície tridimensional para redução da A_{UV} (200 – 380 nm).

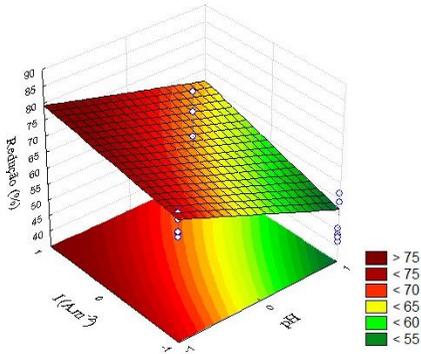
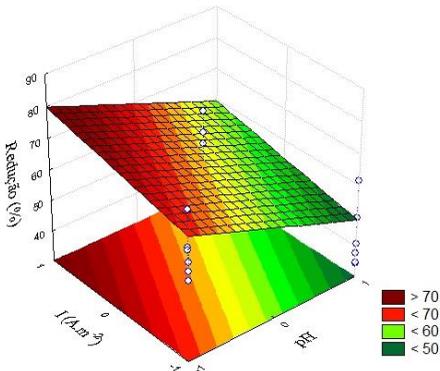


Figura 18 - Superfície tridimensional para redução de COD.



O pH da solução é um importante parâmetro operacional na EC, pois, a máxima eficiência de remoção de poluentes ocorre em um pH ideal para determinado poluente. Assim, a eficiência de remoção dos poluentes pode aumentar ou diminuir dependendo da sua variação (KHANDEGAR; SAROHA, 2013).

Além da eficiência da EC, o pH também afeta a solubilidade dos hidróxidos metálicos. Como exposto por Mollah et al. (2004), há maior produção íons Al^{3+} em pH ácido, porém, há relatos de que pode ocorrer melhor remoção de poluentes em pH 7. Entretanto, o consumo de energia é maior em pH neutro, devido à variação de condutividade (CHEN, 2004). Can et al. (2006), destacaram em seu estudo que a eficiência do tratamento por EC diminui ao passo que o pH aumenta, nesse sentido, sugerem que o pH deve ser ajustado inicialmente abaixo de 6, e corrigido com ácido durante processo.

Em relação à intensidade da corrente aplicada (I), é o parâmetro que determina a quantidade de coagulante, a produção de bolhas, o tamanho e crescimento dos flocos (KHANDEGAR; SAROHA, 2013). Para Mollah (2001), este parâmetro é a chave da EC, pois afeta não somente o tempo de resposta do sistema, mas também influencia no modo dominante de separação e remoção de poluentes. Daneshvar; Sorkhabi; Kasiri (2004), em sua pesquisa, ao aumentar a intensidade de corrente de 40 para 60 $A.m^{-2}$ conseguiram um aumento de 52 para 91% na remoção de cor de uma solução de corante (*Acid red 14*), pois, segundo os autores quando se aumenta a intensidade da corrente aplicada, a eficiência de produção de íons no ânodo e cátodo também aumenta, assim, ocorre um aumento na produção de flocos na solução e consequentemente há melhoria na remoção de cor. Já Zodi et al. (2013) atingiram 90% de descoloração de uma solução de corantes (*Direct red 81*), utilizando I de 200 $A.m^{-2}$.

A partir do PFC foi possível observar que os ensaios em que a variável pH ($q1$) encontrava-se em seu nível inferior (-1), a intensidade de corrente aplicada ($q2$) e distância entre as placas ($q3$) com valor referente ao seu ponto central (0) ou em nível superior (+1), os resultados obtidos foram melhores. Nos gráficos de superfície de respostas, para todos os parâmetros estudados, ficou evidente que a eficiência do processo aumenta conforme o pH do meio diminui, ou seja, encontra-se mais ácido e a intensidade de corrente aumenta. Assim, escolheu-se como melhor configuração para os ensaios de eletrocoagulação pH 3, distância entre os eletrodos de 3 cm, e intensidade de corrente aplicada de 200 $A.m^{-2}$.

Dalla Porta (2016), aplicando o processo de EC em efluentes líquidos provenientes de indústria de processo de pescados, atingiu remoções de quase 90% para os parâmetros cor, turbidez e COT quando o pH inicial do meio estava em 4, a intensidade de corrente em 100 A.m² e tempo de eletrólise de 10 min.

Borba (2010) aplicou a EC em efluente oriundo de frigorífico avícola utilizando eletrodos de alumínio e intensidade de corrente 43,9 A.m⁻², tempo de eletrólise de 20 min e pH inicial de 4; nessas condições o processo atingiu remoções de 99,4% de cor e 97,6% de turbidez.

4.2.2 Processo UV/H₂O₂

Com o intuito de obter as melhores condições do processo oxidativo UV/H₂O₂ como um processo subsequente aplicado no tratamento do efluente têxtil já eletrocoagulado, foram estudadas duas variáveis no processo, sendo elas: pH (q_1) e concentração de peróxido de hidrogênio (mg.L⁻¹) (q_2), em que os níveis e variáveis codificadas foram apresentadas na seção Materiais e Métodos (Tabela 7). Três variáveis de respostas foram consideradas: redução da área espectral da região do visível ($A_{vis.}$) (380 – 800 nm), área espectral da região UV (A_{UV})(200 – 380), e carbono orgânico dissolvido (COD).

Para analisar os efeitos das variáveis, foi realizado um PFC 2², cuja matriz e respostas - valores de porcentagem de redução dos parâmetros citados acima - foram utilizados como dados de entrada no *software Statistica 7.0*, e estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12- Resultados do PFC 2² quanto a redução dos parâmetros.

| Ensaio | Fatores* | | Redução (%) | | |
|--------|----------|-------|-------------|----------|-------|
| | q_1 | q_2 | $A_{vis.}$ | A_{UV} | COD |
| 1 | -1 | -1 | 71,07 | 68,02 | 38,08 |
| 2 | 1 | -1 | 83,53 | 52,98 | 58,22 |
| 3 | -1 | 1 | 96,84 | 55,52 | 55,58 |
| 4 | 1 | 1 | 81,09 | 51,91 | 69,59 |
| 5 | 0 | 0 | 73,02 | 48,28 | 56,91 |
| 6 | -1 | -1 | 66,08 | 40,37 | 39,60 |
| 7 | 1 | -1 | 75,37 | 49,50 | 63,47 |
| 8 | -1 | 1 | 91,76 | 86,10 | 62,59 |
| 9 | 1 | 1 | 95,93 | 57,90 | 48,05 |
| 10 | 0 | 0 | 90,67 | 53,30 | 49,73 |

* q_1 e q_2 correspondendo às variáveis pH e concentração de H₂O₂, respectivamente.

Nota-se que atingiu-se aproximadamente 97% redução da A_{Vis} . no ensaio 3 (área espectral relacionada à cor), quando o pH encontrava-se em 3 e a concentração de H_2O_2 de 100 mg.L^{-1} . Já a redução da A_{UV} (região em que se encontram compostos aromáticos), obteve-se 86% de redução no ensaio 8. Quanto à remoção de COD, a melhor resposta foi de 69% no ensaio 9. Observa-se que para todos os parâmetros, os melhores resultados foram alcançados quando a concentração de H_2O_2 esteve em seu nível superior (+1), referente à 100 mg.L^{-1} .

As análises estatísticas foram realizadas sobre o planejamento, e estes resultados foram expressos em formas de gráficos de superfície de resposta e Diagrama de Pareto. E através do Diagrama de Pareto é possível observar os efeitos das variáveis sobre as respostas, como mostra as Figuras 19, 20 e 21.

Figura 19 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados sobre a redução de A_{Vis} . (380 – 800 nm)

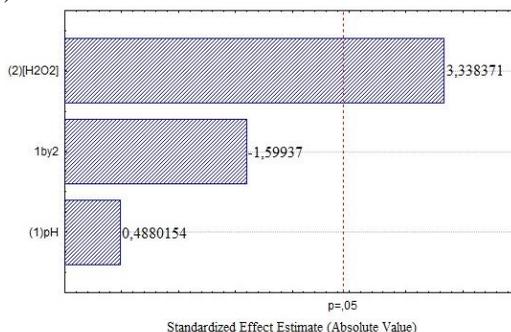


Figura 20- Diagrama de Pareto dos efeitos estimados sobre a redução de A_{UV} (200 – 380 nm)

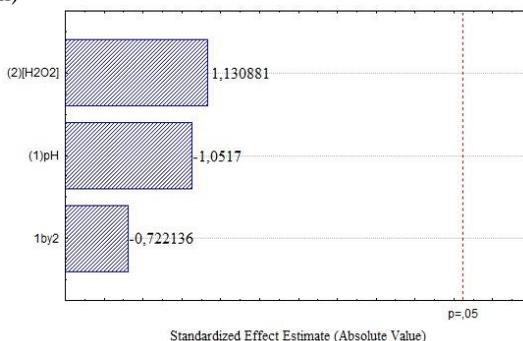
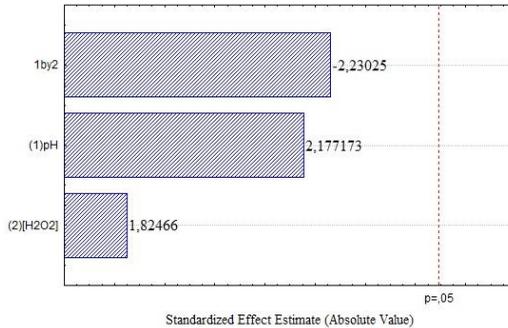
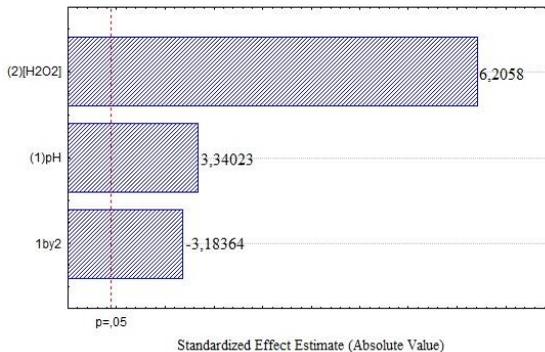


Figura 21 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados sobre a redução de COD.



Através dos diagramas de pareto, observa-se que a única variável que apresenta efeito significativo é a concentração de H_2O_2 , apenas na redução da A_{Vis} , estando além da linha de significância. E que nos demais parâmetros ambas as variáveis não apresentam efeito significativo. Entretanto, quanto a remoção de compostos aromáticos, em que as amostras foram analisadas apenas no comprimento de onda de 280 nm, observa-se, que todas as variáveis são significativas, e inclusive, há interação entre elas, como exposto na Figura 22.

Figura 22 - Diagrama de Pareto dos efeitos estimados sobre a redução dos compostos aromáticos.



A literatura relata a importância da concentração de H_2O_2 utilizada no processo UV/ H_2O_2 , ao passo que se aumenta a dosagem, a eficiência aumenta. Porém, evidencia-se que o H_2O_2 pode agir como sequestrante da radical hidroxila quando se aumenta muito sua concentração, embora, se a concentração for baixa, os radicais formados

não serão suficientes para a degradação do poluente (TUHKANEN, 2004; NOGUEIRA, 2010; TAREK et al., 2011). Girolletti (2016) encontrou uma concentração de 200 mg.L^{-1} como ideal para degradação efluente proveniente da indústria de papel e celulose, entretanto, essa concentração apresentou efeito tóxico reduzindo o crescimento das raízes de *Lactuca Sativa*, recomendando como melhores concentrações 150 mg.L^{-1} ; em seu estudo também reporta que para as concentrações de $15, 30$ e 45 mg.L^{-1} de H_2O_2 os índices de descoloração aumentaram na medida em que o tempo de irradiação foi maior, a partir dos 30 minutos obteve-se remoções de 60 a 75 e 80% respectivamente. Já Nagel-Hassemmer et al., (2012) reportam índices de 96% de remoção da cor de efluente têxtil com aplicação do processo UV/ H_2O_2 utilizando lâmpada de 250 W e concentração de 200 mg.L^{-1} de H_2O_2 após 60 minutos de irradiação, o mesmo trabalho concluiu que concentrações superiores a 200 ou 250 mg.L^{-1} de H_2O_2 , não melhoram os índices de remoção da cor e correspondem a um consumo em excesso do oxidante.

Nessa etapa do presente estudo, atingiu-se até 95% da remoção da cor (referente à redução da $A_{\text{vis.}}$), e essa eficiência pode ser explicada, segundo Almeida et al. (2004) e Zanella et al. (2010), pela capacidade do processo fotoquímico em quebrar as duplas ligações dos compostos orgânicos, fazendo com que as moléculas percam a habilidade de absorver luz na região do Visível.

Os gráficos de superfície de resposta para a redução de todos os parâmetros estudados estão expostos nas Figuras 23, 24, e 25. Nota-se que há um aumento da eficiência de redução da cor ($A_{\text{vis.}}$) e da A_{UV} , quando o pH do meio está no nível inferior (-1), e a concentração do no nível H_2O_2 superior (+1). Ou seja, há melhores reduções dos parâmetros estudados quando o pH está ácido e a concentração de H_2O_2 alta. Segundo Gogate e Pandit (2004), em soluções ácidas o H_2O_2 tende a ser mais promissor para tratamento de efluentes líquidos, porém o valor do pH depende dos contaminantes presentes. Entretanto, para a redução de COD (Figura 25), observa-se que o pH não interfere, apenas a concentração de H_2O_2 .

Figura 23 - Superfície tridimensional para redução da A_{vis} (380 – 800 nm).

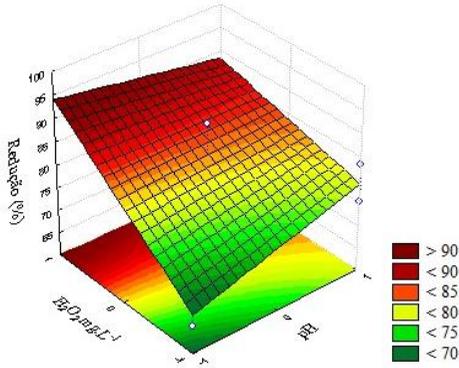


Figura 24 - Superfície tridimensional para redução da A_{UV} (200 - 380 nm).

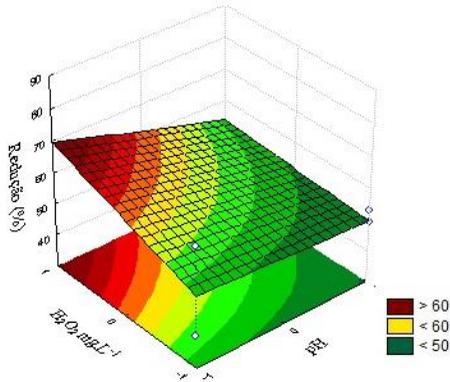
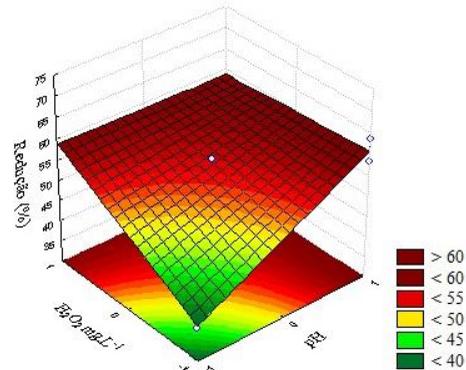


Figura 25- Superfície tridimensional para redução de COD.



Assim, evidencia-se que para se obter um bom desempenho do processo UV/H₂O₂, fatores como pH e concentração de H₂O₂ devem ser monitorados. Gogate e Pandit (2004) sugerem que o pH do efluente com valores na faixa de 2,5 e 3,5 resultam em maior eficiência de degradação quando combinado a fotólise UV com adição de H₂O₂, corroborando com os resultados encontrados.

Conforme o exposto, para os ensaios do processo combinado EC + UV/H₂O₂, adotou-se como melhor pH da solução o valor de 3 e concentração de UV/H₂O₂ de 100 mg.L⁻¹.

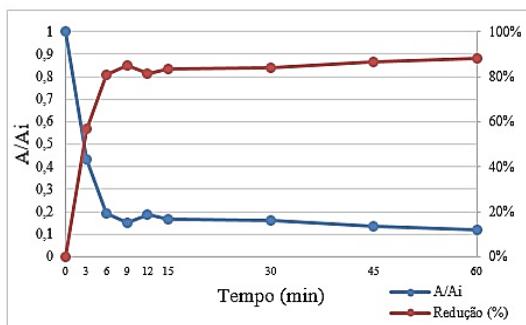
4.3 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE ENSAIO

Após encontrar a melhor configuração para ambos os processos, realizou-se ensaios com duração de 60 min a fim de escolher o melhor tempo de reação para cada processo.

4.3.1 Processo de EC

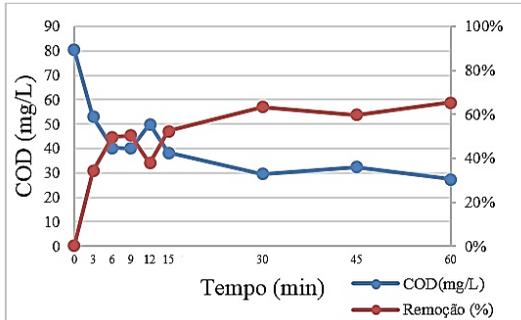
Com a finalidade de se observar a remoção da cor (redução da A_{vis}, sob a curva espectral entre 380 e 800 nm), analisando em unidades de área, onde A_i corresponde a área inicial e A a área espectral no determinado tempo de ensaio; e a remoção de COD ao longo do tempo, foram realizados ensaios nas condições ótimas encontradas, ou seja, pH do EP em 3, distância entre os eletrodos de 3 cm e intensidade de corrente de 200 A.m⁻². Nas Figuras 26 e 27 estão expostos os valores de cada parâmetro e suas respectivas reduções.

Figura 26- Redução da área espectral visível durante 60 min do processo de EC (n=3).



n = número de repetições.

Figura 27- Redução do COD durante 60 min do processo de EC (n=3).



n = número de repetições.

Observa-se que para cor, atinge-se uma eficiência de redução de 85% nos primeiros 9 min de reação, e essa eficiência se mantém aumentando apenas 3% no final dos 60 min. Quanto ao COD, este apresenta um comportamento semelhante, pois alcança 50% de redução nos primeiros 9 min de reação, e essa eficiência se mantém ao longo do processo e aumenta cerca de 10% ao final dos 60 min.

Como a eficiência do processo durante o intervalo de tempo de 9 à 60 min não sofre aumentos significativos, e também considerando que será aplicado o processo UV/H₂O₂ após a EC, adotou-se como tempo ideal para os ensaios que foram realizados para se obter volume necessário para os ensaios oxidativos, 10 min de duração, pois foi considerado tempo suficiente para que ocorra todo o processo de formação de hidróxidos de metal até completar a coagulação das impurezas presentes no efluente a ser tratado. Murthy e Pamar (2011), relatam que o processo pode ocorrer entre 15 e 175 min, dependendo das características do efluente.

4.3.2 Processo UV/H₂O₂

Os ensaios foram realizados utilizando efluente eletrocoagulado nas condições ótimas citadas acima após ser tratado com tempo de reação de 10 min. Após realizar a retirada dos sólidos que flotaram e passar por uma pré-filtração para retirar os sólidos em suspensão, cujas características do efluente eletrocoagulado estão apresentadas na Tabela 13, o mesmo foi submetido ao processo oxidativo UV/H₂O₂ para estudar a redução dos parâmetros cor (redução da A_{vis}, sob a curva espectral entre 380 e 800nm) e COD ao longo do tempo (60 min). Nas Figuras 28

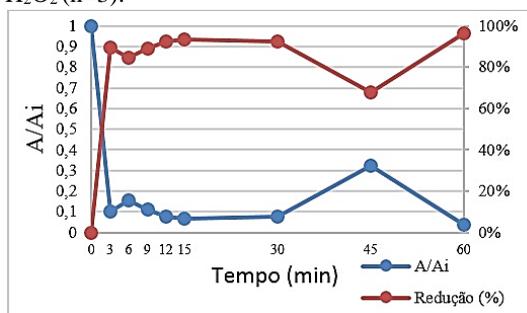
e 29 estão expostos os valores de cada parâmetro e suas respectivas reduções.

Tabela 13- Características do efluente eletrocoagulado (n=10)

| Parâmetro | EC \pm σ |
|--|--------------------|
| Cor verdadeira (mgPtCo.L ⁻¹) | 335,50 \pm 71,92 |
| Compostos aromáticos (λ =280 nm) | 0,749 \pm 0,11 |
| COD (mg.L ⁻¹) | 43,82 \pm 5,06 |
| DBO (mg.L ⁻¹) | 16,95 \pm 8,75 |
| Turbidez (NTU) | 0,58 \pm 0,9 |

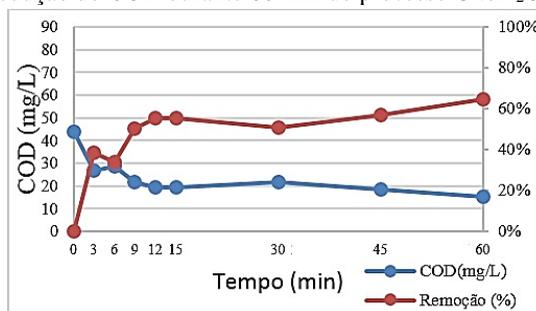
n = número de repetições; σ = desvio padrão.

Figura 28 - Redução da área espectral visível (380 – 800 nm) durante 60 min do processo UV/H₂O₂ (n=3).



n = número de repetições.

Figura 29- Redução do COD durante 60 min do processo UV/H₂O₂ (n=3).



n = número de repetições.

Na Figura 28 é possível notar que em apenas 3 min de reação atinge-se 90% de remoção da cor, e ao longo dos 60 min, aumenta apenas 6%. Em 15 min a reação atinge 93% de redução, considerando

assim, um tempo ideal de reação. Para a redução de matéria orgânica, COD no caso, em 15 min, ocorre a remoção de 56%, este valor aumenta apenas 9% até o final dos 60 min.

Então, com a finalidade de verificar a velocidade média da decomposição do H_2O_2 para a concentração de 100 mg.L^{-1} , realizou-se cálculos determinados pela razão entre a variação da concentração do H_2O_2 e o intervalo de tempo de irradiação. A velocidade de uma reação nos diz quão rápido um número de mols de uma espécie química está sendo consumida para formar outra (FOGLER, 2013). Para Nogueira (2010) as equações ou leis de velocidade determinadas por experimentos cinéticos apontam a variação da concentração de uma espécie molecular em relação ao tempo como uma função matemática da constante de velocidade e da concentração da espécie. Inicialmente a Equação 18 foi usada para verificar a ordem da reação do H_2O_2 .

$$\frac{1}{C_a} - \frac{1}{C_{a0}} = K \times t \quad (18)$$

Onde:

C_a = concentração final do H_2O_2 (mg.L^{-1}).

C_{a0} = concentração inicial do H_2O_2 (mg.L^{-1}).

K = constante de velocidade.

T = tempo da reação (s).

Os cálculos revelaram que a constante cinética da reação do H_2O_2 era de segunda ordem, a partir desta informação foi calculada as constantes de velocidades, dadas pela Equação 19.

$$-r_a = k \times C_a^2 \quad (19)$$

Onde:

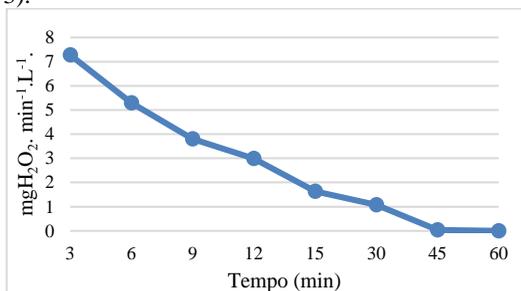
$-r_a$ = velocidade da reação ($\text{mgH}_2\text{O}_2.\text{min}^{-1}.\text{L}^{-1}$).

K = constante específica da reação.

C_a = concentração final do H_2O_2 (mg.L^{-1}).

A Figura 30 mostra a velocidade média de decomposição do H_2O_2 durante os 60 min de irradiação.

Figura 30- Velocidade da decomposição do H_2O_2 ao longo do tempo de irradiação (n=3).



n = número de repetições.

Os cálculos da constante específica de velocidade (K) mostraram que a velocidade da reação de decomposição do H_2O_2 foi maior nos primeiros min de tratamento, seguindo uma tendência de linearidade. Estes resultados eram esperados, uma vez que a velocidade das reações químicas é mais rápida quando se tem maior disponibilidade do reagente. A velocidade média em 60 min foi de $3,15 \text{ mg de H}_2\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Observa-se que em 3 min de reação são consumidos quase 50% do peróxido de hidrogênio adicionado, em 15 min foram consumidos 73%, em 45 min 96%, e ao término dos 60 min não havia mais peróxido de hidrogênio residual.

4.4 EFICIÊNCIA DO PROCESSO COMBINADO (EC+UV/ H_2O_2)

Neste item serão apresentadas as eficiências do processo combinado EC+ H_2O_2 quanto aos parâmetros estudados.

4.4.1 Parâmetros físico-químicos e biológicos

Na Tabela 14 estão expostos os valores e eficiência atingida no processo quanto à remoção dos parâmetros físico-químicos e biológicos.

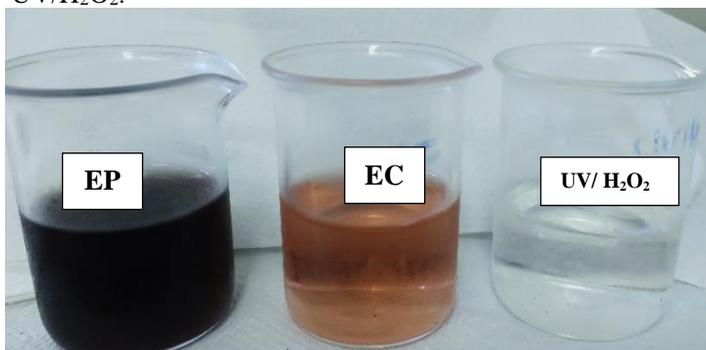
Tabela 14- Eficiência de remoção (%) dos parâmetros físico-químico e biológico pelo processo combinado EC+H₂O₂ (n=10).

| Parâmetro | EP ± σ | EC ± σ | UV/H ₂ O ₂ ± σ | Eficiência EC+H ₂ O ₂ (%) |
|--|------------|------------------|--------------------------------------|---|
| Cor verdadeira (mgPtCo.L ⁻¹) | 720,00±65 | 335,50±71,9 2 | 29,00±5,78 | 96% |
| Compostos aromáticos (λ =280 nm) | 2,804±0,30 | 0,749±0,11 | 0,143±0,025 | 95% |
| COD (mg.L ⁻¹) | 80,5±0,54 | 43,82±5,06 | 14,26±3,42 | 82% |
| DBO (mg.L ⁻¹) | 8,70±0,5 | 16,95±8,75 | 70,7±3,9 | - |
| Turbidez (NTU) | 5,64±1,20 | 0,58±0,90 | 0,20±0,05 | 96% |

n = número de repetições; σ = desvio padrão.

No Brasil a legislação a Resolução CONAMA nº 357/2005 complementada pela 410/2009 e pela 430/2011, dispõe do valor máximo de cor verdadeira de até 75 mg PtCo.L⁻¹ para lançamento de efluentes em corpos hídricos classificados como águas doce classe II e III. Embora a remoção de cor na EC tenha alcançado 53 %, observa-se que apenas o processo de EC não conseguiu atingir o padrão exigido pela legislação, porém, após passar pelo processo UV/H₂O₂, alcançou-se 96% de remoção da cor do efluente, cumprindo assim os padrões de lançamento para esse parâmetro. É possível observar a remoção da cor visivelmente na Figura 31.

Figura 31 – Visualização da remoção da cor ao longo do processo combinado EC + UV/H₂O₂.



Fonte: o autor.

Observa-se ainda, que além da remoção da cor e compostos aromáticos (95%), o processo de EC+ UV/H₂O₂ foi eficiente na remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) e turbidez, atingindo

um percentual de 82% e 96%, respectivamente. Garcia et al. (2015), em seus estudos, aplicando o processo de EC em águas residuárias de uma estação de tratamento de efluentes industriais proveniente de 136 indústrias diferentes, em pH 4, e intensidade de corrente variando de 1 a 3 A, alcançou uma remoção de cor, turbidez e carbono orgânico total de 97%, 91% e 48%, respectivamente.

Quanto à DBO, segundo a Resolução nº 430 do CONAMA, a remoção mínima de DBO₅ para o lançamento é de 60%, neste caso, não se enquadrando, portanto, nos limites da legislação. Pois após passar pelo processo combinado, a DBO₅ aumentou. Segundo Justino (2017), o aumento na DBO ocorreu possivelmente em função da transformação de compostos recalcitrantes em biodegradáveis pelo processo oxidativo, pois em seus estudos aplicando o processo o FeOx/H₂O₂/UV no tratamento de efluente têxtil o mesmo foi observado para este parâmetro. Comportamento semelhante ocorreu com Nagel-Hassemmer (2000), ao analisar POA (ozônio) na remoção de DQO. Isto pode ser explicado pelo fato de que as moléculas de corantes (polímeros estruturados) são oxidados pelo processo oxidativo à pequenas moléculas, as quais podem atribuir uma considerável quantidade de DQO, possivelmente também de DBO, embora possam ser facilmente biodegradadas (RICE, 1981 *apud* NAGEL-HASSEMER, 2000).

Segundo Vasconcelos e Gomes (2009), a turbidez se dá pela presença de partículas em suspensão, causada por uma gama de materiais que provocam dispersão e absorção da luz, dando aspecto turvo ao meio aquoso. Porém, observa-se que após a EC, a turbidez diminuiu, possivelmente devido ao fato de que as partículas em suspensão formaram flocos maiores e foram removidos por flotação ou sedimentação dos mesmos, e após o POA, ela diminuiu ainda mais.

Neste estudo, a EC mostra ser uma técnica promissora no tratamento de efluentes têxteis, na remoção dos parâmetros cor, compostos aromáticos, turbidez e COD. Entretanto para o parâmetro cor, este processo sozinho não conseguiu atingir os padrões de lançamento exigidos em legislação, reforçando a eficiência do processo combinado. Aziz, Asaithambi e Daud (2016), comprovaram que combinação entre EC e POA é promissora para o tratamento de inúmeros efluente industriais; os autores estudaram a EC associada à ozonização, peroxidação e radiação UV, e para a associação entre EC e ozônio atingiram 100% de remoção de cor e DQO.

Em relação aos sólidos, os valores de ST, SST, SDT e SSed estão expressos na Tabela 15, onde observa-se que houve um aumento desses

parâmetros após a EC, isto pode ser explicado pela solubilização de alumínio no meio que atua como coagulante.

Tabela 15 – Valores de ST, SST, SDT e SSed para EP, EC e UV/H₂O₂ (n=3).

| Parâmetro | EP ± σ | EC ± σ | UV/H ₂ O ₂ ± σ |
|----------------------------|-------------|---------------------|--------------------------------------|
| ST (mg.L ⁻¹) | 6396,7±58,6 | 11278,33± 121,20 | 10785,00± 310,99 |
| SST (mg.L ⁻¹) | 125±42,50 | 211,7±30,10 | 193,3±58,90 |
| STD (mg.L ⁻¹) | 6271,70 | 11075,63 | 10474,01 |
| SSed (mL.L ⁻¹) | 15,0 | 15,0 | 120,0 |

n = número de repetições; σ = desvio padrão.

Evidencia-se que a maior parte dos sólidos é composta por SDT, e este parâmetro indica que parte da matéria orgânica e inorgânica presente no efluente está dissolvida, além do mais, representam a parcela mais difícil de remoção, pois corresponde à matéria recalcitrante do efluente (GIORDANO, 2009).

4.4.2 Residual de alumínio

Na Tabela 16 estão apresentados os valores de residual de alumínio (Al³⁺) para o EP, EC, após processo UV/H₂O₂ e o sobrenadante após neutralização do pH (6,5 a 7), visando atender os padrões de lançamento. Observa-se que a concentração de alumínio aumentou durante o processo de EC, sofreu uma pequena queda durante o processo oxidativo, e após neutralizar o pH, a concentração de alumínio no meio líquido diminuiu, ou seja, o alumínio tornou-se insolúvel e precipitou.

Tabela 16 – Valores de residual de alumínio presentes nas amostras de efluente EP, EC, após UV/H₂O₂ e sobrenadante da neutralização (n=3).

| Amostra | Residual de alumínio (mg.L ⁻¹) (média ± σ) |
|----------------------------------|--|
| EP | 0,09±0,01 |
| EC | 76,65±4,01 |
| UV/H ₂ O ₂ | 52,25±0,50 |
| Sobrenadante* | 0,09±0,04 |

*Sobrenadante do efluente neutralizado após processo UV/H₂O₂.

n = número de repetições; σ = desvio padrão.

A Resolução CONAMA 357/2005 indica que para lançamento em rios de classe III, o limite de alumínio dissolvido deve ser de 0,2 mg.L⁻¹, assim, evidencia-se que o tratamento atende aos padrões de lançamento após o processo conjugado EC+UV/H₂O₂.

4.4.3 Potencial Zeta (ζ)

O Potencial Zeta é definido como a diferença de potencial entre a junção da fina camada de íons sobre a superfície da partícula e a região eletro neutra da solução. Este é um indicador chave da estabilidade da emulsão, ou seja, quanto maior o Potencial Zeta, maior a estabilidade (AN et al., 2017). Na Tabela 17 estão expostos os valores do potencial zeta para amostras dos efluentes sem tratamento, eletrocoagulado e após corrigir o pH. Observa-se que o EP apresenta alta estabilidade dificultando assim a aglomeração das partículas coloidais, entretanto, após o processo de EC nota-se a desestabilização das mesmas favorecendo o processo de formação de flocos, e após a neutralização, elas voltam a ficar estáveis.

Tabela 17 – Valores de Potencial Zeta (mV) e tamanho hidrodinâmico dos coloides (nm) presentes nas amostras de efluente EP, EC e sobrenadante do processo UV/H₂O₂ (n=3).

| Amostra | Potencial Zeta (mV) $\pm \sigma$ | Tamanho hidrodinâmico (nm) $\pm \sigma$ |
|------------------------------------|-------------------------------------|--|
| EP | -19,53 \pm 0,70 | 9132,50 \pm 1563,02 |
| EC | -5,43 \pm 0,11 | 7232,00 \pm 1159,35 |
| Sobrenadante após neutralização | -25,93 \pm 1,88 | 2658,67 \pm 255,44 |

n = número de repetições; σ = desvio padrão.

Quando na eletrocoagulação são empregados eletrodos de alumínio, a formação Al³⁺ gerado na reação de oxidação no ânodo possui a capacidade de provocar a aglomeração de produtos orgânicos coloidais através da redução do valor absoluto do Potencial Zeta, para um nível em que as forças de *Van Der Waals* (atração) são maiores do que as forças de repulsão entre as cargas negativas dos coloides (METCALF; EDDY, 2003). Quando o íon Al³⁺ reage com o OH⁻ livre em água, forma complexos catiônicos que são altamente eficazes na remoção de materiais orgânicos carregados negativamente, devido a sua elevada capacidade de neutralização das cargas (SAHU; MAZUMDAR; CHAUDHARU, 2014). Além disso, sua área superficial ampla é capaz de adsorver partículas coloidais e orgânicas, formando flocos que podem ser removidos do meio líquido por processo de separação de fases (MOLLAH et al., 2004).

4.4.4 Ensaios de Toxicidade

Os ensaios de toxicidade aguda com *D. magna* foram realizados com 3 amostras – efluente pós-biológico (EP), efluente eletrocoagulado (EC) e sobrenadante após neutralização. Alguns fatores podem influenciar no teste de toxicidade aguda, como pH, condutividade, salinidade e temperatura, os quais foram analisados antes do início do teste. Na Tabela 18 estão apresentados os resultados dessa caracterização.

Tabela 18 – Características das amostras EP, EC e sobrenadante após neutralização, que influenciam nas análises de toxicidade.

| Amostra | pH | Condutividade (mS.cm ⁻¹) | Salinidade (‰) | Temperatura (°C) |
|------------------------------------|------|---|-------------------|---------------------|
| EP | 7,6 | 13,94 | 8,0 | 20 ± 2 |
| EC | 6,30 | 13,80 | 9,0 | 20 ± 2 |
| Sobrenadante após neutralização | 7,22 | 13,35 | 9,0 | 20 ± 2 |

Segundo a NBR 12713 (ABNT, 2009), em pH neutro (entre 6 e 9), não é necessário o seu ajuste e a temperatura deve estar entre 18 e 22 °C para ser considerada ótima. Em relação à salinidade, Fuzinato (2009) destaca em seu estudo que quando a salinidade está inferior à 6‰ não se observa efeito tóxico, desta forma, as amostras passaram por correção para se tornarem aptas ao teste.

Ensaios toxicológicos têm por objetivo verificar o potencial de uma substância causar um efeito deletério a um organismo. Em testes de toxicidade aguda com microcrustáceo *D. magna* é observado a letalidade ou imobilidade após 48 horas de exposição. Através desse teste é possível determinar a concentração efetiva da amostra que causa efeito em 50% (CE_{50%}) dos organismos testados. Assim, o CE_{50%} demonstra uma relação inversa à toxicidade, ou seja, quanto maiores os valores numéricos, menores toxicidades.

Ainda, para comparar esse parâmetro para que tenha uma relação direta com a toxicidade, os valores também foram expressos em unidades tóxicas agudas (U_{Ta}), o qual foi determinado por Baptista, 2001:

$$U_{Ta} = 100 / CE_{50\%} \quad (19)$$

Além deste, o Fator de Diluição (FD) é um parâmetro fundamental de ser analisado, pois corresponde à diluição em que não

houve efeito tóxico. Na Tabela 19 estão apresentados os resultados para $CE_{50\%}$, UTa e FD para as amostras dos efluentes estudados.

Tabela 19 - CE_{50} (%), UTa e FD das amostras EP, EC e sobrenadante do processo UV/H₂O₂ (n=3).

| Amostra | $CE_{50\%,48h}$ (%)* | UTa | FD |
|---------------------------------|----------------------|------|----|
| EP | 68,33 ± 1,93 | 1,46 | 4 |
| EC | 66,74 ± 2,29 | 1,54 | 4 |
| Sobrenadante após neutralização | 71,14 ± 0,61 | 1,41 | 2 |

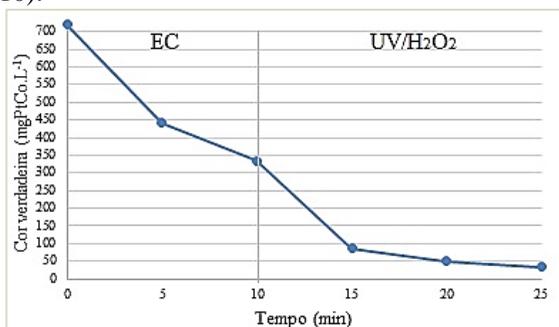
*média ± σ ; n = número de repetições; σ = desvio padrão.

Evidencia-se que o processo EC+ UV/H₂O₂ propiciou a redução do FD de 4 para 2, além da diminuição dos valores de UTa. O aumento que ocorreu na UTa para a amostra de EC, pode ser explicado pela presença de alumínio no meio, entretanto, após passar pelo processo oxidativo e corrigir o pH, este não se encontra mais presente no meio líquido na forma solúvel, garantindo a não toxicidade do efluente final tratado. O efluente final apresentou valores menores que o EP para todos os parâmetros analisado, e atingiu o FD igual a 2, ficando dentro do limite permitido pela Portaria 017/2002 – FATMA, em que estabelece que o limite máximo de toxicidade aguda (*D. magna*) para efluente têxtil deve ter um FD igual à 2.

4.4.5 Processo combinado

Na Figura 32 é apresentada a remoção de cor ao longo do tratamento.

Figura 32 – Remoção da cor verdadeira durante o processo combinado EC+H₂O₂ (n=10).



n = número de repetições.

A partir do monitoramento do processo combinado EC+H₂O₂ operado nas condições ótimas encontradas, é possível observar o decaimento da cor gradativamente ao longo do tempo. Observa-se que o processo EC quando combinado ao POA atinge alta eficiência na remoção dos parâmetros físico-químicos estudados, em especial, na remoção da cor que era o foco principal desse estudo, comprovando assim sua eficiência na degradação de poluentes presentes no efluente têxtil após tratamento biológico.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A avaliação dos resultados obtidos no estudo do processo EC, UV/H₂O₂ e processos combinados (EC+ UV/H₂O₂) aplicados no tratamento de efluentes da indústria têxtil, permitiu concluir que:

- As variáveis mais relevantes na eletrocoagulação aplicadas no tratamento de efluente têxtil são pH e intensidade de corrente.
- A melhor configuração encontrada através do planejamento fatorial foi: pH 3, intensidade de corrente de 200 A.m⁻² e distância entre os eletrodos de 3 cm.
- Para o processo UV/H₂O₂ a melhor configuração encontrada foi: pH 3 e concentração de peróxido de hidrogênio de 100 mg.L⁻¹.
- O processo combinado EC+UV/H₂O₂ mostrou-se eficiente na remoção dos parâmetros cor, compostos aromáticos, turbidez e COD, atingindo remoções de 96, 95, 96 e 82 %, respectivamente, com tempo de tratamento de 10 min para EC e 15 min para UV/H₂O₂.
- O processo EC+UV/H₂O₂ permitiu atender os padrões de lançamento de efluentes para os parâmetros cor e alumínio dissolvido exigidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005 complementada pela 410/2009 e pela 430/2011.
- O processo combinado propiciou redução da toxicidade aguda do efluente, após o tratamento atingiu-se um FD de 2, atendendo as normas de toxicidade para emissão de efluente têxtil da Portaria nº 017/02 da FATMA.

Algumas sugestões de trabalhos futuros da aplicação do processo EC+UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes da indústria têxtil são:

- Estudo da cinética de remoção de cor do processo EC.
- Avaliar a toxicidade crônica do efluente tratado.
- Avaliar os custos dos processos.
- Avaliar o lodo gerado no processo.
- Avaliar se é possível remoção de fenóis pelos processos individuais e combinado.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

NAJE, A.S.; CHELLIAPAN, S.; ZAKARIA, Z.; ABBAS, S.A. Enhancement of an Electrocoagulation Process for the Treatment of Textile Wastewater under Combined Electrical Connections Using Titanium Plates. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 4495 – 4512, 2015.

ALINSAFIA, A; KHEMIS, M.; PONS, M.N.; LECLERC, J.P.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A.; NEJMEDDINE, A. Electrocoagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. **Chemical Engineering and Processing**, v. 44, p. 461–470, 2005.

AN, C.; HUANG, G.; YAO, Y.; ZHAO, S. Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 537–556, 2017.

AOUNI, A.; FERSI, C.; ALI, M.B.S.; DHAHBI, M. Treatment of textile wastewater by a hybrid electrocoagulation/nanofiltration process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168 (2–3), p. 868–874, 2009.

APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

ARAÚJO, R.N. Degradação do corante azul reativo 19 usando UV, H₂O₂, H₂O₂/UV, Fenton e foto-Fenton. Aplicação em efluentes têxteis. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campinas, Campinas, SP, 2002.

ABIT (Brasil) (Org.). **Associação Brasileira da Indústria Têxtil e Confecção**. Disponível em: <http://www.abit.org.br/site/>. Acesso em: Dezembro de 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E CONFECÇÃO (ABIT). **Agenda de Prioridades Têxtil e Confecção - 2015/2018**. São Paulo. ABIT, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E CONFECÇÃO (ABIT). **Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira**. Brasília. ABIT, p.44, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Ecotoxicologia aquática** – Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp. (Cladocera, Crustacea): NBR 12.713. Rio de Janeiro: ABNT, 2003a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Ecotoxicologia Aquática** - Toxicidade crônica - Método de ensaio com *Ceriodaphnia* spp. (Crustacea, Cladocera): NBR 13.373. Rio de Janeiro: ABNT, 2003b.

AZIZ, A.R.A.; ASAITHAMBI, P.; DAUD, W. Combination of electrocoagulation with advanced oxidation processes for the treatment of distillery industrial effluent. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 99, p. 227-235, 2016

BABU, R.R.; BHADRINARAYANA, N.S.; MEERA, K.M.; BEGUM, N.; ANANTHARAMAN. Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation. **Journal of the University of Chemical Technology Metallurgy**, v. 42 (2), p. 201–206, 2007.

BALBINOT, E. **Eletrocoagulação No Tratamento De Efluentes Da Filetagem De Pescado**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2015.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4 ed. Porto Alegre, Bookman, 2011.

BELTRAME, T.C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2000.

BORBA, F.H. **Aplicação dos processos foto-fenton e eletrofloculação no tratamento de efluente de curtume**. 161 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - Centro de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.

BRANCHER, M. **Avaliação da degradação fotocatalítica de H₂S em um reator anular**. 142 p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-

Graduação de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2012.

BRASIL, J.L.; VAGHETTI, J.C.P.; SANTOS JR., B.R.A.; SIMON, N.M.; PAVAN, F.A.; DIAS, S.L.P.; LIMA, E.C. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes-pecã como biossorvente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 548-553, 2007

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA.

BRITO, N.N.; SILVA, V.B.M. Processo Oxidativo Avançado e sua aplicação ambiental. **Revista eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n.3, p. 36-47, 2012.

CAN, O.T; KOBYA, M; DEMIRBAS, E; BAYRAMOGLU, M. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. **Chemosphere**, v. 62, p. 181–187, 2006.

CERQUEIRA, A.A. **Aplicação da Técnica de Eletrofloculação no Tratamento de Efluentes Têxteis**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2006.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11-41, 2004.

CORAL, L.A. **Avaliação da pré-ozonização no controle de cianobactérias e degradação de microcistinas**. 216 p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Programa de Pós-Graduação de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2012.

COSTA, A.C.R.; ROCHA, E.R.P. **Panorama da cadeia produtiva têxtil e de confecções e a questão da inovação**. BNDES. Rio de Janeiro, n.29, p. 159-202, 2009.

CRESPILHO, F.N.; REZENDE, M. O. O., **Eletroflotação: Princípios e Aplicações** 1 ed. São Carlos, Rima, 2004.

DALLA-PORTA, M.G.A. **Avaliação Da Eletrocoagulação No Tratamento De Efluentes Líquidos Da Indústria De Processamento De Pescado**. Dissertação de Mestrado, Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Química, Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

DANESHVAR, N.; KHATAEE, A.R.; AMANI GHADIM, A.R.; RASOULIFARD, M.H. Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 3, p. 566–72, 2007.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; NIAEI, A.; RASOULIFARD, M.H.; KHATAEE, A.R. Immobilization of TiO₂ nanopowder on glass beads for the photocatalytic decolorization of an azo dye C.I. Direct Red 23, **Journal of Environmental Science and Health** 40, p. 1–13, 2005.

DANESHVAR, N.; SORKHABI, H.A.; KASIRI, M.B. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. **Journal of hazardous materials**, v. 112, n. 1-2, p. 55–62, 9 ago. 2004.

DE MORAIS, J. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, n. 1-3, p. 181-186, 2005.

EL-NASSA, M.H.; AL-ZUHAIR, S.; AL-LOBANEY, A.; MAKHLOUF, S. Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. **Journal of Environmental Management**, 91 (1), pp. 180–185, 2009.

ESTADO DE SANTA CATARINA. Decreto nº 14.250, de 5 de junho de 1981. Regulamenta dispositivos da Lei nº 5.793, de 15 de outubro de 1980, referentes à Proteção e a Melhoria da Qualidade Ambiental. Conselho de Meio Ambiente (CONSEMA/SC).

ESTADO DE SANTA CATARINA. Portaria da Fundação do Meio Ambiente nº 17, de 18 de abril de 2002. Estabelece os Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. Fundação do meio ambiente de Santa Catarina (FATMA).

FIESC – Federação das Indústrias do Estado de Santa Catarina. **Santa Catarina em Dados 2014**. Unidade de Política Econômica e Industrial. – Florianópolis : FIESC , 2014.

FIESC (Org.). **Santa Catarina em Dados: 2012**. Disponível em: <<http://www2.fiescnet.com.br/>>. Acesso em: Novembro de 2015.

FOGLER, H.S.; **Elementos de engenharia das reações** químicas. 4 ed. Rio de Janeiro. LTC, 2013.

FUZINATTO, C.F. **Avaliação da qualidade da água de rios localizados na Ilha de Santa Catarina utilizando parâmetros toxicológicos e o índice de qualidade de água**. 245f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

GALDÁMEZ, E.V.C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. 133p. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2002.

GALVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M. **Solar detoxification**. Unesco, 2003. 246 p

GARCÍA, A.G.; MIRANDA, V.M.; CIENFUEGOS, I.G.M.; SANCHEZ, P.T.A.; JUAREZ, M.C.; HERNANDEZ, I.L. Industrial wastewater treatment by electrocoagulation–electrooxidation processes powered by solar cells. **Fuel**, v. 149, p. 46–54, 2015.

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(1), p. 499–506, 2015.

GILI, I. **Tratamento De Efluentes Por Eletrólise: Estudo De Caso**

Para Efluentes Têxteis. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2015.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais.** Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2009.

GIROLETTI, C.L. **Processo Oxidativo Avançado UV/H₂O₂ Aplicado Como Pós-Tratamento De Águas Residuárias Da Indústria De Papel E Celulose.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2017.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-551, 2004.

GOMES, L.M. **Estudo Da Otimização do Processo Fenton para o Descoramento de Corantes Azo.** Dissertação de Mestrado, Química Analítica, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

JUSTINO, N.M. **Processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato (FeOx/H₂O₂/UV) aplicado ao tratamento de efluente têxtil.** 132f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2016.

KAMMRADT, P.B; FERNANDES, C.V.S., **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada.** 107 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, 2004.

KATAL, R., PAHLAVANZADEH, H. Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation

efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater. **Desalination**, v.265, p. 99-205, 2011.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A.K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 949–963, 2013.

KOBYA, M.; DELIPINAR, S. Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v.154, n. 1-3, p. 1133-1140, 2008.

KOBYA, M; CAN, O; BAYRAMOGLU, M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, p. 163–178, 2003.

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

KOBYAA, M.; GENGEÇ, E.; DEMIRBAS, E. Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process. **Chemical Engineering and Processing**, v. 101, p. 87–100, 2016.

LIN, S.H.; SHYU, C.T.; SUN, M.C. Saline wastewater treatment by electrochemical method. **Water Research**, v. 32, n. 4, p. 1059–1066, abr. 1998.

LIN, S.H.; PENG, C.F. Treatment of textile wastewater by electrochemical method. **Water Research.**, 28 (2), pp. 277–282, 1994.

MAIA, L. G.C. **Estudo Do Processo De Eletrocoagulação/Floculação Aplicado Ao Polimento De Efluente Doméstico**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2014.

MASSCHELEIN, W.J.; RICE, R.G. **Ultraviolet Light in Water and Wastewater Sanitation**. Boca Raton: CRC Press, 2002.

MATOS, A.T. **Poluição Ambiental: Impactos no Meio Ambiente**. Editora UFV, Viçosa – MG, 2011, 260p.

MELO, A.R. **Uso integrado e eficiente da água nas indústrias têxteis catarinenses**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, p. 161, 2008.

MERZOUK, B.; GOURICH, B.; SEKKI, A.; MADANI, K. M. Chibane. Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation–electroflotation technique: A case study. **Journal of Hazardous Materials**, 164 (1), p. 215–222, 2009.

MERZOUK, B.; MADANI, K.; SEKKI, A. Using electrocoagulation–electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. **Desalination**, v.250 p. 573–577, 2010.

MERZOUK, B.; YAKOUBI, M.; ZONGO, I.; LECLERC, J.P.; PATERNOTTE, G.; PONTVIANNE, S.; LAPICQUE, F. Effect of modification of textile wastewater composition on electrocoagulation efficiency. **Desalination**, v. 275, n. 1-3, p. 181–186, 2011.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering – Treatment and reuse**. 4. ed. Boston: McGraw-Hill, 2003.

MODIRSHAHLA, N., BEHNAJADY, M.A., MOHAMMADI-AGHDAM, S. Investigation of the effect of different electrodes and their connections on the removal efficiency of 4-nitrophenol from aqueous solution by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154 (1 e 3), p. 778 e 786, 2008.

MOLLAH, M.Y.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J.A.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D.L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, n. 1, p. 199-210, 2004.

MOLLAH, M.Y.; SCHENNACH, R.; PARGA, J.R.; COCKE, D.L. Electrocoagulation (EC)—science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, n. 1, p. 29-41, 2001.

MOREIRA, I.M. **Síntese e caracterização de foto catalisadores aplicados a desinfecção do ar de ambientes internos climatizados.** 140 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental. Programa de Pós-Graduação de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2011.

MOTA, A.L.N. **Desenvolvimento De Um Reator Fotoquímico Aplicável No Tratamento De Efluentes Fenólicos Presentes Na Indústria Do Petróleo.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2005.

MURTHY, Z.V.P.; PARMAR, S. Removal of strontium by electrocoagulation using stainless steel and aluminum electrodes, **Desalination**, v. 282, p.63-67, 2011.

NAGEL-HASSEMER, M.E.; CORAL, L.A.; LAPOLLI, F.R.; AMORIM, M.T.S.P. Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, v.35, p. 900-904, 2012.

NAGEL-HASSEMER, M. E. **Tratamento de efluente têxtil** – processo físico-químico com ozônio e floculação em meio granular. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

NAGEL-HASSEMER, M.E. **Oxidação Fotoquímica – UV/H₂O₂-para Degradação de Poluentes em Efluentes da Indústria Têxtil.** 175p. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2006.

NOGUEIRA, M.R.C.; **Tratamento de efluentes líquidos através de adsorção e oxidação catalítica utilizando.** 85 f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, M.R.A.S.; VILLA, R.D.; OLIVEIRA, M.C. Fundamentos e Aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, São Paulo, v.30, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; GOMES NETO, J.A.; JARDIM, W.F.; ROHWEDDER, J.J.R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, n.2, v.24, p. 188-190, 2001.

ORKUN, M.O.; KULEYIN, A. Treatment performance evaluation of chemical oxygen demand from landfill leachate by electro-coagulation and electro-fenton technique. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v.31 (1), p. 59–67, 2012.

PERA-TITUS, M., GARCIA-MOLINA, V., BAÑOS, M.A. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, p.219–256, 2004.

PEREIRA, G. S. Introdução à Tecnologia Têxtil: Curso Têxtil em Malharia e Confecção. Disponível em: <https://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/images/7/7d/Apostila_tecnologia.pdf>. Acesso em: 15 de junho de 2017.

PERES, C.S.; ABRAHÃO, A.J. Características e Sistemas de Tratamento de águas Residuais da Indústria Têxtil – Uma Primeira Abordagem. **Química Têxtil**, p. 22-39, 1998

RAJKUMAR, D.; PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, n. 1-3, p. 123–9, 10 set. 2004.

RIBEIRO, K. **Estudo experimental e modelagem matemática de reator solar híbrido para degradação de fenol em solução aquosa pelo processo foto-Fenton**. 185f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

RUAS, D.B. **Aplicação do processo oxidativo avançado H₂O₂/UV como pós-tratamento de reator anaeróbio em efluentes de indústrias de celulose Kraft branqueada**. Dissertação de mestrado UFSCAR. São Carlos/SP, 2008.

SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Norma Técnica Interna, **NTS 004**. Demanda Química de Oxigênio. São Paulo, 1997

SAHU, O.; MAZUMDAR, B.; CHAUDHARI, P.K. Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 4, p. 2397-2413, 2014.

SILVA, L.G.M. **Biopurga De Malha De Algodão Utilizando Processo Enzimático Com Associação De Enzimas**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2013.

SOUZA, A.R.C. **Remoção do fármaco cloridrato de ciprofloxacina em solução pelo processo de eletrocoagulação**. 122 f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Toledo, 2016

SOUZA, C.R. **Avaliação Da Remoção De Amoxicilina E Cefalexina Da Urina Humana Por Oxidação Avançada (H₂O₂/UV) Com Vistas Ao Saneamento Ecológico**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2013.

SOUZA, K.V. **Desenvolvimento de espécies de ferro imobilizadas em matrizes poliméricas e sua utilização na remediação de resíduos industriais**. 167 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

SOUZA, P.C.; SANTOS, L.R.; ALMEIDA, G.B.E.; PEREIRA, N.C. Evaluation of electrocoagulation processes and natural polymers for the treatment of textile effluents. **In: V Congresso Brasileiro de Engenharia de Produção**, Ponta Grossa, 2015.

TAREK S.J; MONTASER Y.G; IBRAHIM E.E.S; EGLAL R.S; RABAB A.N. A comparative study among different photochemical oxidation processes to enhance the biodegradability of paper mill Wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 353-358, 2011.

TARR, M.A. **Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications.** Environmental Science and Pollution Control Series. CRC, 2003.

TCHAMANGO, S. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. **Science of the Total Environment**, v.408, p. 947-952, 2010.

TCHAMANGO, S., NANSEU-NJIKI, C.P., NGAMENI, E., HADJIEV, D., DARCHEN, A. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 947–952, 2010.

TEIXEIRA, C.P.A.B; JARDIM, W.F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos. **Caderno temático**, vol. 3, UNICAMP. Campinas/SP, 2004.

THEODORO, P.S. **Utilização Da Eletrocoagulação No Tratamento De Efluentes Da Indústria Galvânica.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR, 2010.

TUHKANEN, T.A. **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment.** 1 ed. IWA Publishing, London, UK, 2004.

TWARDOKUS, R.G. **Reuso De Água No Processo De Tingimento Da Indústria Têxtil.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2004.

TYAGI, N.; MATHUR, S.; KUMAR, D. Electrocoagulation process for textile wastewater treatment in continuous upflow reactor. **Journal of Scientific & Industrial Research** v. 73, p. 195-198, 2014.

UN, U.T.; AYTAC, E. Electrocoagulation in a packed bed reactor-complete treatment of color and cod from real textile wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 123, p. 113–119, 2013.

VASCONCELOS, D.V.; GOMES, A. Tratamento de efluentes de postos de combustíveis para o reúso usando processos oxidativos avançados. **Cadernos UniFOA** edição nº 11, dezembro 2009.

YAVUZ, Y.; OCAL, E.; KOPARAL, A.S.; OGUTVEREN, U.B. Treatment of dairy industry wastewater by EC and EF processes using hybrid Fe–Al plate electrodes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86 (7), p. 964–969, 2011.

ZANELLA, G.; SCHARF, M.; VIEIRA, G. A.; PERALTA-ZAMORA, P. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-Fenton e avaliação da potencialidade de reuso. *Quím. Nova*. [S. l.], v.33, n.5, p.1039–1043, 2010.

ZAROUAL, Z.; AZZI, M.; SAIB, N.E. Chainet. Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v.131 (1–3), p. 73–78, 2006.

ZODI, S.; MERZOUK, B.; POTIER, O.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J.P. Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor. **Separation and Purification Technology** v. 108, p. 215–222, 2013.

ZODI, S.; POTIER, O.; LAPICQUE, F.; LECLERC J.P. Treatment of the industrial wastewaters by electrocoagulation: optimization of coupled electrochemical and sedimentation processes. **Desalination**, v. 261 (1–2), p. 186–190, 2010.

APÊNDICES

APÊNDICE I

Neutralização do Peróxido Residual

Ao final da reação fotocatalítica, o peróxido de hidrogênio residual presente nos efluentes tratados foi neutralizado utilizando sulfito de sódio (Na_2SO_3), conforme a Equação 20 (RIBEIRO, 2009):



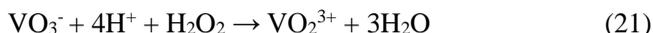
Com base na reação acima e na determinação da concentração de peróxido de hidrogênio residual espectrometricamente ($C_{[\text{H}_2\text{O}_2]}$ em mg.L^{-1}) foi elaborado um cálculo para estimar o volume necessário de uma solução de 50 g.L^{-1} de sulfito de sódio (V , em mL) para neutralizar o H_2O_2 das amostra.

$$V=0,7411.C_{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

APÊNDICE II

Peróxido Residual

A determinação de peróxido residual foi realizada de acordo com metodologia proposta por Oliveira et al. (2001). O método baseia-se na reação entre o íon vanadato e peróxido de hidrogênio em meio ácido levando a uma coloração vermelha devido à formação do cátion peroxovanádio (VO_2^{3+}) conforme a Equação 21:



A solução de vanadato de amônio foi preparada dissolvendo-se 1,17 g metavanadato de amônio (NH_4VO_3) em 5,56 mL de H_2SO_4 9 mol.L^{-1} em chapa aquecedora. Após diluída, completou-se o volume até 100 mL com água destilada.

Para a leitura das concentrações de peróxido foram adicionados 4 mL de solução de vanadato e 2 mL de amostra em um tubo de ensaio. A coloração resultante Leitura em espectrofotômetro Hach modelo DR/5000 no comprimento de onda de 446 nm. Foi elaborada uma curva calibração com a solução de vanadato de amônio e concentrações conhecidas de peróxido de hidrogênio (0, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 mg.L^{-1})