

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
REGIONAL CATALÃO
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE FÍSICA E QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tratamento de efluente real de indústria de tintas pelo uso de métodos conjugados de coagulação química e eletroquímico

Larissa Ferreira da Silva

Bolsa CAPES

CATALÃO – GO

Fevereiro/2016

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, *impressão e/ou download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Nome completo do autor:

Larissa Ferreira da Silva.

Título do trabalho:

Tratamento de efluente real de indústria de tintas pelo uso de métodos conjugados de coagulação química e eletroquímico.

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Larissa Ferreira da Silva

Assinatura do (a) autor (a)

Data: 14 / 09 / 2016.

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS – REGIONAL CATALÃO
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE FÍSICA E QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Tratamento de efluente real de indústria de tintas pelo uso de métodos conjugados de coagulação química e eletroquímico

Larissa Ferreira da Silva

Dissertação a ser apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade

CATALÃO – GO

Fevereiro/2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Silva, Larissa Ferreira da
Tratamento de efluente real de indústria de tintas pelo uso de métodos conjugados de coagulação química e eletroquímico. [manuscrito] / Larissa Ferreira da Silva. - 2016.
5, 65 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão, 2016.

Bibliografia.

Inclui lista de figuras, lista de tabelas.

1. Reuso de água. 2. oxidação anódica. 3. eletrodo de diamante dopado com boro. 4. coagulação química. 5. águas residuais de fábrica de tintas. I. Andrade, Leonardo Santos, orient. II. Título.

CDU 544.6

Relatório de Defesa de Dissertação
Candidata: **Larissa Ferreira da Silva**

Aos 09/03/2016 às 14 horas, realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: **“Tratamento de efluente real de indústria de tintas pelo uso de métodos conjugados de coagulação química e eletroquímico”** apresentada pela candidata: **Larissa Ferreira da Silva**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

Participantes da Banca:	Função	Instituição
Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade	Presidente	UFG – Catalão
Prof. Dr. Heber Martins de Paula	Titular	UFG – Catalão
Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado	Titular	UFG – Catalão

Resultado Final: Aprovada.

Parecer da Comissão Julgadora:

Todos os requisitos foram satisfeitos, justificando a aprovação.

Encerrada a sessão reservada, o presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar eu Michelle Aparecida Machado representante do Programa de Pós Graduação em Química lavrei o presente relatório que será assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.

Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade

Prof. Dr. Heber Martins de Paula

Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado

Representante do PPG Michelle Aparecida Machado

Não houve alteração no título.

Houve. O novo título passa a ser:

Dedico este trabalho aos meus pais, Silmar e Itamar, à minha irmã, Isabella, e ao meu marido, Romário, que sempre me apoiaram e deram força total nesta realização profissional.

Agradecimentos

A Deus, por guiar-me em toda minha vida, sempre fiel.

Aos meus pais e à minha irmã, que sempre me incentivaram e deram forças, carinho e amor.

Ao meu marido, Romário pelo incentivo e apoio em todos os momentos, pela força, carinho e amor.

Ao Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade, obrigado pela confiança, paciência, orientação e dedicação ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

A minha amiga e parceira de trabalho Andreia, pela amizade, paciência e por todo auxílio e companhia na execução do trabalho que contribuiu para finalização deste estudo.

As queridas amigas: Rívia, Paula Daiany, Ana Carolina (Carol), Kamila, Karoline, Maíra, pela compreensão, paciência, carinho e amizade.

Ao Prof. Dr. Heber por toda dedicação, paciência e ensinamentos que foram indispensáveis para que o presente trabalho se concretizasse.

Ao Prof. Dr. Lincoln por todo auxílio e dedicação no desenvolvimento de parte deste estudo.

Ao Prof. Dr. Geraldo que prontamente nos auxiliou na metodologia para os testes toxicidade com *Artemia salina*.

Aos técnicos do laboratório didático: Márcia, Glenda e Régis, que sempre foram muito solícitos.

Ao Departamento de Química, pela oportunidade de realizar este trabalho e pela infraestrutura concedida.

Aos professores do Departamento de Química pela dedicação e grande contribuição em minha formação profissional e conhecimento que adquiri durante toda a minha graduação.

À UFG Regional Catalão em especial ao Programa de Pós-Graduação em Química e todos os docentes ligados ao programa que de alguma forma contribuíram para minha formação.

A Capes pelo apoio financeiro.

A todos muito obrigada...

“Por vezes sentimos que aquilo que
fazemos não é senão uma gota de água no mar.
Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

Nos últimos anos os problemas em relação à disponibilidade e qualidade de água vêm ganhando muita atenção, visto que as últimas crises hídricas que ocorreram no país não ficaram restritas às regiões áridas e semiáridas, mas sim em regiões de maior concentração populacional e de maior atividade industrial. A indústria tem chamado maior atenção pelo fato de consumir volumes muito grandes de água, além de lançar efluentes que contaminam lagos, rios e lençóis freáticos. Nesse sentido, a busca por tratamento de efluentes tem se tornado bastante promissora, uma vez que esse processo permite o reuso da água, diminuindo assim, o consumo. O presente trabalho descreve e discute um estudo sobre o tratamento de água residual de fabricação de tintas (textura acrílica à base de água) pelo uso combinado dos métodos de coagulação química (sulfato de alumínio) e eletroquímico (eletrodo de diamante dopado com boro – DDB). Das duas propostas que são apresentadas, a primeira delas considera a viabilidade de reutilização de águas residuais tratadas pelos métodos separadamente e em combinação, enquanto a segunda examina a possibilidade de sua disposição em corpos de água. Para este fim, os parâmetros tais como a toxicidade, turbidez, cor, carga orgânica, alumínio dissolvido, alcalinidade, dureza e odor são avaliados. Além disso, a proposta de reutilização de água é respaldada pela qualidade das tintas à base de água produzidas utilizando as águas residuais tratadas através dos dois métodos (combinados e separados), a qual foi avaliada com base em alguns parâmetros típicos para o controle de qualidade. Sob condições otimizadas, o uso de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ na dosagem de 12 mL/L, por si só, demonstrou viabilidade de reuso do efluente tratado no processo de fabricação de tintas. No entanto, a utilização do método eletroquímico ($i = 10 \text{ mA/cm}^2$ e $t = 90 \text{ min}$) foi necessário para processar o efluente tratado visando seu descarte apropriado em corpos de água.

Palavras chave: Reuso de água, oxidação anódica, eletrodo de diamante dopado com boro, coagulação química, águas residuais de fábrica de tintas.

ABSTRACT

In the last years problems regarding the availability and quality of water are gaining a lot of attention once the latest water crisis that occurred in Brazil were not restricted to arid and semiarid regions, but in regions with higher population density and industrial activity. Some types of industry activities have called more attention because its consume large volumes of water and contaminate lakes, rivers and groundwater. In this sense, the search for new wastewater treatments has become very promising, since this process can allows the reuse of the water and then reducing the consumption. The present work describes and discusses an investigation into the treatment of paint manufacturing wastewater (water-based acrylic texture) by coagulation (aluminum sulfate) coupled to electrochemical methods (BDD electrode). Two proposals are put forward, based on the results. The first proposal considers the feasibility of reusing wastewater treated by the methods separately and in combination, while the second examines the possibility of its disposal into water bodies. To this end, parameters such as toxicity, turbidity, color, organic load, dissolved aluminum, alkalinity, hardness and odor are evaluated. In addition, the proposal for water reuse is strengthened by the quality of the water-based paints produced using the wastewater treated by the two methods (combined and separate), which was evaluated based on the typical parameters for the quality control of these products. Under optimized conditions, the use of the chemical coagulation (12 mL/L of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dosage) treatment, alone, proved the feasibility of reusing the treated wastewater in the paint manufacturing process. However, the use of the electrochemical method ($i = 10 \text{ mA/cm}^2$ and $t = 90 \text{ min}$) was required to render the treated wastewater suitable for discharge into water bodies.

Keywords: Water reuse, anodic oxidation, Boron-doped diamond electrode, chemical coagulation, paint manufacturing wastewater

Lista de Tabelas

TABELA 1 - Características do efluente bruto de textura acrílica à base de água.	25
TABELA 2: Limites máximos de coeficientes de DFZ recomendados para descarte.....	26
TABELA 3 - Resultados obtidos do tratamento de efluente bruto a partir de diferentes dosagens de coagulante químico adicionado ao efluente bruto.....	36
TABELA 4 - Resultados obtidos do tratamento de efluente bruto antes e após o tratamento por coagulação química sob condição otimizada de dosagem de coagulante (12 mL/L).	38
TABELA 5 - Resultados obtidos a partir de parâmetros avaliados ao longo das eletrólises realizadas após o método de tratamento por coagulação química sob condições otimizadas de dosagem de coagulante (12 mL/L). As condições iniciais ($t = 0$) são apresentadas na TABELA 3.....	42
TABELA 6 - Análise elementar e semi-quantitativa realizada por EDX do filme eletrodepositado no catodo de aço inoxidável.....	43
TABELA 7 - Identificação dos principais compostos intermediários voláteis presentes no efluente bruto, após a coagulação química e tratamentos eletroquímicos.....	48
TABELA 8 - Resultados obtidos sobre a qualidade das tintas acrílicas a base de água produzidas usando água tratada a partir de processos de coagulação química e eletrólise. Os resultados referem-se às médias de determinação de três ensaios ($n = 3$).....	50

Lista de Figuras

FIGURA 1 – Reservatório onde foi coletado o efluente de textura acrílica à base de água	24
FIGURA 2 – Equipamento Jar Test utilizado nos ensaios de coagulação química.....	26
FIGURA 3 - Fotografias do sistema experimental e do reator utilizado nas eletrólise do efluente..	27
FIGURA 4 – Espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX – 7000, Shimadzu).....	31
FIGURA 5 – Esquemas a) da fibra de SPME, e b) de adsorção na fibra. (SANTOS, 2015)	32
FIGURA 6 – Efluente tratado após a coagulação química na condição otimizada (12 mL/L). Tempo de sedimentação de 30 min.....	37
FIGURA 7 - (a) Espectro de absorção e (b) Cromatograma obtido por CLAE de alíquotas não diluídas do efluente após o tratamento de coagulação química (pH = 6,93, Al ₂ (SO ₄) ₃ = 12 mL/L).....	39
FIGURA 8 - Concentração normalizada em função do tempo para a degradação electrooxidativa do efluente após o tratamento de coagulação química em diferentes densidades de corrente: (■) 5,0 mA/cm ² (linha pontilhada), (●) 10 mA/cm ² (linha a tracejada) e (▲) 20 mA/cm ² (linha cheia). [DQO] ₀ = 225 mg/L.....	41
FIGURA 9 – (a) Cromatogramas de CLAE e (b) ensaios de toxicidade obtidos em diferentes densidades de corrente no início e o fim de 3 h de eletrólises, realizadas a 5,0 mA/cm ² , 10 mA/cm ² e 20 mA/cm ² por injeção direta de alíquotas não diluídas.	45
FIGURA 10 - Cromatogramas de CG-EM para a identificação de compostos voláteis obtidos (a) do efluente bruto, (b) após o processo de coagulação química e (c) ao final de 180 min de eletrólise. A temperatura e tempo de headspace foram de 60 °C e 60 min, respectivamente.....	47
FIGURA 11 - Resíduo da indústria de tintas antes e após os tratamentos por coagulação combinada à degradação eletroquímica.	50
FIGURA 12 - Tinta após alguns meses fechada (à esquerda), e os tijolos recobertos pela tinta produzida com água após os tratamentos e com a tinta comercial. Todos os recobrimentos foram feitos com um total de 5 demãos de tinta.....	52

Sumário

CAPÍTULO 1	1
1 - INTRODUÇÃO	2
1.1 - Indústria de produção de tintas	10
1.2 - Coagulação/floculação	11
1.3 - Tratamento eletroquímico	16
1.4 - Eletrodo de diamante dopado com boro (DDB)	18
1.5 - Justificativa	19
CAPÍTULO 2	21
2.1 – Objetivos gerais	22
2.2 – Objetivos específicos	22
CAPÍTULO 3	23
3 - Parte Experimental	24
3.1 - Materiais e Reagentes	24
3.2 - Efluente Bruto	24
3.3 - Coagulação química	26
3.4 - Tratamento eletroquímico	27
3.5 - Determinação da corrente limite	28
3.6 - Determinação de voláteis	31
3.7 - Toxicidade	33
CAPÍTULO 4	35
4 - Resultados e discussão	36
4.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
CAPÍTULO 5	55
5 - CONCLUSÕES	56
CAPÍTULO 6	57
6 - REFERÊNCIAS	58

CAPÍTULO 1

1 - INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais frequentes e críticos, principalmente devido ao crescimento descontrolado das populações e atividades industriais, especialmente aquelas que envolvem o uso excessivo de água na produção. Dada à realidade da escassez de água em muitas partes do mundo, o uso descontrolado da água tornou-se uma preocupação crescente, considerando que apenas 2,5% da água do mundo é água doce para consumo humano (ALI *et al.*, 2011).

Embora o Brasil seja considerado um dos países que mais dispõe de água doce no mundo, os problemas de escassez de água em períodos de estiagem ocorridos recentemente mostram que eles não ocorreram somente em regiões áridas e semiáridas do país, mas também em áreas com altas concentrações de população e atividade industrial. Por exemplo, no ano de 2014, os 20 milhões de moradores da Grande São Paulo sofreram interrupções intermitentes no fornecimento de água, levando-os a um rigoroso racionamento de água o qual pode se estender nos próximos anos. Esta foi a maior crise de água do Brasil em 80 anos e as perspectivas futuras não são animadoras.

O município de Catalão, localizado no estado de Goiás, também não ficou distante de tal realidade visto que neste mesmo ano, a Superintendência Municipal de Água e Esgoto (SAE), empresa responsável pelo fornecimento e abastecimento de água no município teve que suspender a captação de água no Ribeirão Samambaia, necessitando de captação auxiliar no Ribeirão Pari, para conseguir manter o abastecimento de água e, ainda assim, adotando um sistema de rodízio em toda a cidade.

No ano de 2015, as estimativas globais publicadas no Relatório sobre o Desenvolvimento Mundial da Água (RDMA, UNESCO, 2015) indicaram que as reservas de água do mundo poderiam diminuir em até 40% até 2030 no âmbito do cenário atual ou do termo comumente utilizado da língua inglesa, *business-as-usual* (BAU, WGR 2030, 2009). De acordo com este relatório, a água disponível no mundo será suficiente para atender às necessidades crescentes do planeta, desde que mudanças dramáticas na sua utilização, gestão e partilha de recursos sejam implementados.

Neste contexto, a investigação de métodos de tratamento de águas residuais é bastante promissora, considerando não só a disposição final deste efluente, mas também a sua possível reutilização, uma vez que tais métodos diminuem os custos de produção ou mesmo permitem o descarte em corpos d'água.

As águas residuais de plantas têxteis e fabricação de tinta têm despertado grande interesse na comunidade científica porque estas indústrias são os maiores consumidores de água e produtos químicos nos seus processos (VERMA *et al.*, 2012). Além disso, estas águas residuais apresentam elevada coloração, turbidez, odor forte, e contém cargas elevadas de substâncias químicas orgânicas e tóxicas, tais como agentes tensoativos, bactericidas, óleos, solventes, e agentes conservantes (VERMA *et al.*, 2012).

A liberação destes efluentes diretamente nos corpos de água pode dar origem à instabilidade ecológica grave, uma vez que a presença de cor impede a passagem da luz do sol, evitando assim a fotossíntese das plantas aquáticas, que por sua vez leva ao esgotamento do oxigênio dissolvido. Além disso, a mera presença de substâncias tóxicas em corpos de água pode causar a morte de vários seres vivos (VERMA *et al.*, 2012; ZHRIM, TIZAOUI E HILAL, 2011).

Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), órgão vigente no Brasil responsável em estabelecer as normas de lançamentos e disposição final dos resíduos, a Resolução nº 430 estabelece que empresas geradoras de resíduos devam ter como objetivo prioritário a não geração de resíduos, ou em segundo plano, minimizá-los seja pela redução, reutilização, reciclo e tratamento para então descartá-los.

No entanto, considerando que o tratamento de efluentes de indústrias têxteis e de produção de tintas por métodos convencionais, tais como química ou degradação biológica, é geralmente ineficaz (AKYOL, 2012), o desenvolvimento de tecnologias novas e mais eficazes para o tratamento e/ou reutilização destes tipos de águas residuais tornou-se cada vez mais urgente.

Na literatura encontram-se muitos métodos propondo tratamento destes efluentes, como a adsorção (KEHINDE e AZIZ, 2015; PANG e ABDULLAH, 2013), nanofiltração (ZHRIM *et al.*, 2011; FERSI e DHAHBI,

2008; SUKSAROJ *et al.*, 2005), os processos oxidativos avançados (MANENTI *et al.*, 2015; HAYAT *et al.*, 2015; MANENTI *et al.*, 2014; TROVÓ *et al.*, 2013 ; KURT *et al.*, 2006), coagulação/eletrocoagulação (EL-ASHTOUKHY *et al.*, 2015; FREITAS *et al.*, 2015; AKYOL *et al.*, 2012; ZAHRIM *et al.*, 2011; ZODI *et al.*, 2009; ZONGO *et al.*, 2009; MO *et al.*, 2007; ABOULHASSAN *et al.*, 2006; JEWELL *et al.*, 2004; DEY *et al.*, 2004), e métodos eletroquímicos (AQUINO *et al.*, 2014; DIAMADOPOULOS *et al.*, 2009).

KEHINDE e AZIZ (2015) realizaram um estudo de otimização de tratamento de águas residuais de indústria têxteis empregando clinoptilolita natural como adsorvente, visando obter eficiência na remoção de cor, sólidos suspensos (SS) e demanda química de oxigênio (DQO), onde o emprego de 8 g de clinoptilolita, com tamanho de partícula variando entre 75-250 μm , mostrou remoção de 89% da cor, 90% de SS e 79% de DQO, quando aplicada à águas residuais em pH baixos (2-3), com tempo de contato de 100 min e 150 rpm. Foram testadas também quantidades maiores de clinoptilolita, entretanto, melhoras significativas apenas na remoção de SS atingindo 96% de remoção foram observadas, enquanto os demais parâmetros mantiveram os mesmos percentuais de remoção.

PANG e ABDULLAH (2013) propuseram o uso de nanotubos de TiO_2 dopados com Fe^{3+} para degradação de efluente têxtil por adsorção sonocatalítica. Neste estudo verificou-se que quando se faz a pré-adsorção e em seguida a sonocatálise, maiores eficiências são obtidas em comparação com o sistema de adsorção e sonocatálise simultânea. Obteve-se melhor degradação das águas residuais de indústrias têxteis, em condições de pH = 3, $[\text{Fe-TiO}_2] = 6 \text{ g/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 40 \text{ mmol/L}$, com um frequência de ultrassônica de 35 kHz e uma potência de saída de 50 W. Após 1 h de adsorção, seguido por 3 h de irradiação ultrassônica sob aeramento constante, remoções de 79,9% de cor, 59,4% da DQO e 49,8% de carbono orgânico total (COT) foram atingidas.

ZAHRIM *et al.* (2011) discutem sobre estudos que apontam a coagulação/floculação como sendo um processo bastante eficaz a se adotar antes da nanofiltração, a fim de se evitar o entupimento das membranas bem como de aumentar sua vida-útil. Neste sentido, a boa escolha do coagulante (um metal ou polímero), a otimização de sua dosagem, bem como do pH, são

essenciais na eficiência do processo e influenciam diretamente no desempenho da nanofiltração.

Com a finalidade de limitar o efeito de entupimento de membranas causado pelas partículas presentes no resíduo de indústria têxtil, FERSI e DHAHBI, 2008, propõem o uso da ultrafiltração (UF) como pré-tratamento para o processo de nanofiltração (NF), comparando as performances de NF direta e UF/NF combinadas. Com base nos resultados obtidos, o uso combinado da UF/NF apresentou maior retenção na maioria dos parâmetros analisados: 95% de retenção de cor, 80% de retenção de condutividade e sais dissolvidos totais, a retenção de íons bivalentes excederem a 95%, além de melhorar o tempo de execução da membrana.

SUKSAROJ *et al.*, (2005) realizaram um estudo onde propõem o tratamento de efluente de indústria têxtil após o tratamento biológico convencional, combinando coagulação/floculação com nanofiltração e/ou osmose reversa para o reuso no processamento têxtil. Com o uso combinado dos coagulantes cloreto férrico e polieletrólito orgânico nas respectivas concentrações de 84 mg/L e 2 mg/L, obteve-se os melhores resultados para proceder com o tratamento por nanofiltração e/ou osmose reversa. Realizando-se a NF a uma taxa de fluxo 90 L/h m² e a uma pressão transmembrana de 18,5 bar, os resultados mostram-se bem parecidos aos dos obtidos por osmose reversa, e com qualidade que permite seu reuso no processamento têxtil. Entretanto, os autores apontam que ainda há muito que se investigar sobre esta metodologia.

MANENTI *et al.* (2015) realizaram um estudo sobre o processo foto-Fenton solar para tratamento de efluente real de indústria têxtil, empregando complexos de ferro (III) ligado a diferentes agentes orgânicos (ácido oxálico e EDDS). A adição dos ligantes orgânicos aumentou significativamente a reação de foto-Fenton, evitando a formação de poluentes complexos de ferro-orgânica. A atividade catalítica dos complexos de ligantes de ferro aumentou na seguinte ordem: Fe(III)-EDDS < Fe(III)-citrato < Fe(III)-oxalato. Todos os ligantes contribuíram para uma descoloração efetiva bem como da mineralização do resíduo, entretanto, as maiores eficiências foram obtidas pelo uso do Fe(III)-oxalato como ligante.

HAYAT *et al.* (2015) fizeram um estudo comparativo a fim de avaliar as vantagens de se utilizar o método biológico ou Fenton para tratamento de efluente de indústria têxtil. Os autores verificaram que para uma melhor remoção de cor ($> 92\%$), o processo Fenton a $\text{pH} = 3$ foi o mais indicado, enquanto o processo de digestão anaeróbica (biológico) foi mais eficaz na remoção de matéria orgânica (DQO). Já a remoção de turbidez pelo método Fenton foi obtida com eficiência independente do pH utilizado..

MANENTI *et al.*, (2014) desenvolveram um sistema de vários estágios para o tratamento de águas residuais de indústrias têxteis, onde faz-se o uso combinado dos métodos de eletrocoagulação, foto-Fenton e tratamento biológico por lodo ativado, dos quais foram otimizados pela avaliação dos parâmetros carbono orgânico dissolvido (COD), DQO, e índice de biodegradabilidade. O processo por eletrocoagulação, segundo os resultados obtidos, resultou na remoção de 36% de DQO, foi o mais indicado a ser o primeiro estágio de tratamento. Em seguida, conseguiu-se um índice de biodegradabilidade de 70%, empregando-se o processo foto-Fenton nas seguintes condições: 6,9 kJ/L de energia acumulada, $[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 2,8$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12 \text{ mmol/L}$. No último estágio do tratamento utilizou-se processo de digestão por lodo ativado conseguindo-se obter um efluente com $[\text{DQO}] = 139 \text{ mg/L}$, valor este abaixo do limite máximo permitido pela legislação portuguesa para seu descarte em corpos aquáticos.

TROVÓ, *et al.*, (2013) avaliaram a utilização de reações Fenton induzidas por radiação solar no tratamento de efluente de fábrica de tintas para construção civil, das quais na condição otimizada obteve-se remoção de cerca de 80% da DQO, além da desintoxicação deste efluente. Este resultado quando comparado aos obtidos por reações Fenton sugere que o uso da tecnologia foto-Fenton solar é bastante eficaz e promissor no tratamento deste efluente.

KURT, *et al.* (2006) propõem um tratamento de águas residuais de indústrias de tintas à base de água pelo uso do método de oxidação de Fenton, por diferentes reatores (coluna e reator misto), comparando a eficiência do processo tendo como fonte de ferro o sulfato ferroso e o ferro da ferrugem, descartada em processos de laminação. Segundo os autores, os resultados obtidos da eliminação da matéria orgânica devem-se principalmente às doses

suficientes de íons de Fe e H_2O_2 . A ferrugem não se mostrou uma fonte de ferro eficaz, tendo o $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ apresentado maior eficiência na remoção de matéria orgânica. Utilizando-se reator de coluna e reator misto melhores resultados foram obtidos quanto à remoção de DQO.

EL-ASHTOUKHY *et al.* (2015) relatam a eletrocoagulação das águas residuais reais produzidas a partir de uma estação de lavagem de carro usando um novo projeto de célula que caracteriza um anodo espiral horizontal colocado acima de um catodo de disco horizontal. Vários parâmetros foram estudados para otimizar o rendimento do processo, tais como densidade de corrente, pH inicial, concentração de NaCl, temperatura e material de eletrodo. Os resultados indicaram maiores reduções de DQO e remoção de turbidez com o aumento da densidade de corrente e concentração de NaCl. Em faixas de pH entre 7 e 8 foram verificados ótimos resultados para o tratamento de águas residuais. A temperatura apresentou efeito insignificante sobre o processo. O uso de alumínio mostrou ser mais promissor que o de ferro como um material de eletrodo de sacrifício no tratamento de águas residuais da lavagem de carro.

AKYOL (2012) realizou um estudo sobre o tratamento de efluente de fábrica de tintas empregando o processo de eletrocoagulação, no qual foi investigado o melhor material de eletrodo (Al ou Fe), a influência do pH e da densidade de corrente. As eficiências mais elevadas de remoção de DQO e COT foram obtidas, respectivamente, com 93% e 88% para Fe e 94% e 89% para os eletrodos de Al nas condições ideais ($35 A/m^2$, 15 min e pH 6,95). Teste de toxicidade apontaram que o efluente tratado não apresentou toxicidade. Os resultados apontaram ainda que o desempenho de Al como material de eletrodo foi melhor do que o eletrodo de Fe.

ZODI *et al.* (2009) estudaram o tratamento de efluente têxtil pela técnica eletrocoagulação com ênfase no processo de sedimentação. Foram avaliados parâmetros tais como a influência de material de eletrodo, nas características de sedimentação do lodo bem como no desempenho em termos de velocidade de sedimentação, em níveis de sólidos suspensos e na redução da turbidez. O uso de ferro como o material de eletrodo mostrou ser mais eficiente para o tratamento do efluente têxtil investigado.

ZONGO *et al.* (2009) empregaram a técnica de eletrocoagulação em regime de fluxo para o tratamento de águas residuais de indústria têxtil. Os dois metais (Al e Fe) foram apontados serem bons materiais de eletrodo a se empregar na eletrocoagulação, levando-se em conta a eficiência da corrente da dissolução, a voltagem da célula, o consumo de energia para atingir uma boa redução de matéria orgânica e da turvação.

MO *et al.* (2007) realizaram um estudo propondo a coagulação química (BOC-100A, alumínio e cloreto férrico) como pré-tratamento de processos de membrana para águas residuais sintéticas de tingimento. Foi possível obter resultados bastante satisfatórios para todos os coagulantes empregados no estudo onde 90% de remoção foi obtida para todos os coagulantes utilizados, segundo análises de absorvância no espectrofotômetro UV. Sob as melhores condições, as concentrações de coagulante adicionadas ao efluente sintético foram de 2000 ppm (em pH = 7) para o coagulante BOC-100A, 4000 ppm (em pH = 7) para o sulfato de alumínio, e 1500 ppm (em pH 10) para o cloreto férrico.

ABOULHASSAN *et al.* (2006) realizaram um estudo para avaliar a eficiência do processo de coagulação com adição sequencial de coagulantes para o tratamento de águas residuais de indústria de tintas. Os resultados indicaram que FeCl_3 foi eficiente na faixa de pH 8-9 e dosagem de 650mg/L, permitindo a remoção de 82% de DQO e 94% da cor. No entanto, a adição sequencial de cloreto de ferro, PolySep 3000 (floculante catiônico) e Praestol 2515 TR (floculante aniônico) melhoraram a remoção de poluentes, além de gerar menores volumes de lodo em comparação com os resultados obtidos quando o coagulante FeCl_3 era utilizado sozinho. Nestas condições, a eficiência de remoção de DQO atingiu valores de 91% enquanto a de cor 99%.

JEWELL *et al.* (2004) relatam sobre o cuidado que se deve ter no tratamento das águas residuais geradas no processo de produção de lotes de tintas à base de água quando os vasos e linhas de enchimento são lavadas entre lotes. Isto resulta numa corrente de água de lavagem de tinta diluída. Assim, a mesma dosagem não necessariamente deve ser empregada ao longo do processo visto que o resíduo se apresenta em diferentes condições ao longo do processo, sendo necessário a análise do teor de sólidos antes de

submeter ao tratamento para garantir a floculação e a utilização eficiente coagulante.

DEY *et al.* (2004) estudaram um tratamento terciário de efluentes por coagulação química e microfiltração de fluxo cruzado (0,2 mm de tamanho de poro) para produzir água de qualidade suficiente para reutilização em vários estágios de fabricação de tintas à base de água. Os resultados mostraram que ao final do processo o efluente estava livre de microrganismos, permitindo assim sua reutilização em uma fábrica de tintas na Malásia, o que resultou em redução de 55% no consumo de água.

AQUINO *et al.* (2014) estudaram a degradação eletroquímica de um efluente real têxtil empregando Ti-Pt/ β -PbO₂ e Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂ (DSA[®]) como anodos numa célula do tipo filtro-prensa, na presença e ausência de íons de cloro, variando o pH (3, 7, 11) e temperatura (25 °C e 45 °C) do efluente. As melhores condições experimentais para remoção de turbidez e DQO foram obtidas em meios neutros e alcalinos, independentemente da temperatura. A utilização de íons de cloro resultou em melhores eficiências na remoção de DQO utilizando ambos os materiais de eletrodos, devido a processos de oxidação indireta mediada pelas espécies ativas de cloro.

DIAMADOPOULOS *et al.* (2009) propuseram o tratamento de efluentes de impressão flexográfica por precipitação/coagulação e oxidação eletroquímica empregando eletrodo de diamante dopado com boro (DDB). A primeira etapa (por precipitação/coagulação) foi responsável pela remoção completa da turbidez e de apenas 20% da DQO. Já com o tratamento eletroquímico, obteve-se remoção de cerca 50% da DQO e 64% da absorbância, desempenho este considerado baixo, mas que ocorreu, segundo os autores, devido à precipitação de calcário na superfície do eletrodo.

SIMATE (2015) realizou um estudo que trata da integração de sistemas e dispositivos de tratamento, a fim de reduzir a turbidez e DQO em águas residuais de cervejaria para reutilização. Para este fim, utilizou-se uma estação de tratamento de água semi-contínuo à escala laboratorial, o qual o uso do método de coagulação/floculação e sedimentação foi empregado para melhorar a eficiência do tratamento. Em particular, o esquema de tratamento em que os nanotubos de carbono (NTC) foram adicionados a ambos os reservatórios de coagulação/floculação e a cama do filtro foi considerada a

melhor opção para o tratamento de águas residuais fábrica de cerveja. Este esquema de tratamento removeu 96,0% de DQO e turbidez residual de apenas 5 NTU permaneceu no efluente.

YANG, *et al.* (2015) empregaram a técnica microaeróbia hidrólise-acidificada (MHA) e anoxic-oxic (A/O) para o tratamento de águas residuais de indústria petroquímica. Os resultados mostraram que a eficiência global de remoção de DQO foi de 72-79% no tempo de retenção hidráulica de 20 h, sendo a técnica de MHA responsável por 33-42% de remoção de DQO, apresentando, portanto, boa eficiência de fermentação acidogênica. A remoção de amônio do efluente foi superior a 94%. Os principais poluentes identificados no efluente, pela técnica de cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas (CG/EM) foram benzeno, acetona, álcoois, amina, nitrilas ($R-C\equiv N$) e fenóis, sendo que a maioria dos contaminantes pôde ser removida pelo tratamento MHA-A/O. *Proteobacteria* foi a bactéria mais dominante no sistema, sendo responsável por mais de 55% das leituras. A presença desta bactéria em lodos é bem favorecida, uma vez que é capaz de degradar uma vasta gama de contaminantes orgânicos, remoção de fósforo, etc.

Assim, considerando-se os trabalhos já propostos para tratamento de efluentes, levando-se em conta que todos os métodos expostos, uma investigação sobre o tratamento de efluentes de indústria de tintas pelo uso combinado dos métodos coagulação química e eletroquímico se mostra bastante promissora uma vez que nenhum trabalho reporta esta combinação e o uso destas técnicas não satisfazem os requisitos legais para descarte do efluente.

1.1- Indústria de produção de tintas

Segundo a Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (ABRAFATI, 2015), o Brasil é um dos cinco maiores mercados mundiais de tintas, tendo obtido no ano de 2014, um faturamento líquido de R\$ 9,6 bilhões, com a produção de 1,4 bilhão de litros de tintas, sendo esta produção destinada à diversas aplicações e referente à fabricantes de grande, médio e pequeno porte espalhados por todo o país. Entretanto, apesar da produção de

grandes volumes de tintas ao longo dos anos, fábricas de produção tintas são responsáveis também pela geração de grandes volumes de efluentes.

No entanto, a preocupação em relação a este efluente não se limita aos grandes volumes que são gerados, mas também sobre sua disposição final, tendo em vista que ao longo do processo se consome muitos produtos químicos. Águas residuais de plantas de fabricação de tintas apresentam elevada coloração, turbidez, odor forte, e contém cargas elevadas de substâncias químicas orgânicas e tóxicas, tais como agentes tensoativos, bactericidas, óleos, solventes, e agentes conservantes (VERMA *et al.*, 2012). Em função disto, os métodos convencionais, sejam químicos ou por digestão biológica não satisfazem as normas de lançamentos de efluentes: CONAMA Resolução nº 430/2011.

Porém, o grande desafio não está restrito apenas na busca por tecnologias de tratamentos que resulte em um efluente que atenda as normas para sua disposição final, mas também permite sua reutilização, o que levaria a diminuição dos custos do processo, o que é difícil quando se trata de águas residuais de processos de fabricação de tintas à base de água. Segundo DEY e colaboradores (2004), a reciclagem deste efluente impedida pela atividade microbiana, o que compromete na qualidade do produto final, bem como diminui a sua vida útil. Neste sentido se faz necessário levar em conta os parâmetros de qualidade da tinta para então avaliar se o reuso desta água na produção é possível diante do método proposto.

1.2- Coagulação/Floculação

O processo de coagulação/floculação é uma técnica que permite a remoção de materiais em suspensão coloidal ou que permanecem dispersas na solução e não são removidos por processos físicos convencionais (LEE *et al.*, 2014).

Geralmente é realizada empregando-se sais de alumínio e de ferro, dentre os quais na presença de água sofrem hidrólises, onde íons de alumínio e ferro, carregados positivamente, formam fortes ligações com os átomos de oxigênio, podendo se coordenar com até seis moléculas de água, liberando os átomos de hidrogênio na forma de íons H^+ , levando assim a

redução de pH. Além disso, dependendo da dosagem, pode ocorrer também a formação de precipitado de hidróxido do metal. Posteriormente, as espécies hidrolisadas entram em contato com as impurezas formando partículas desestabilizadas (etapa esta que ocorre na unidade de mistura rápida). Assim, a eficiência do processo de coagulação é dependente da concentração do coagulante e do pH final da mistura (DI BERNARDO E DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2010).

Em seguida, ocorre a etapa essencialmente física, a qual consiste na colisão destas partículas desestabilizadas, formando partículas maiores, denominadas de flocos (floculação), as quais podem ser removidas por sedimentação, flotação ou filtração rápida (DI BERNARDO E DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2010).

A coagulação tem como principal objetivo elevar significativamente a velocidade de sedimentação do aglomerado de partículas que se formam pela adição de coagulante (LIBÂNIO, 2010).

É de grande importância na coagulação química a otimização dos parâmetros de dosagem, ou concentração do coagulante empregado. BELLO, e colaboradores (2015) ressaltam fortemente a importância de se controlar as dosagens de coagulante, quando propõem um método de controle do processo de coagulação nas diferentes unidades da estação de tratamento de água utilizando múltiplos modelos preditivos de controle (MMPC). Neste método, evita-se o desperdício dos produtos químicos utilizados, diminuindo consequentemente os custos operacionais, além de garantir a potabilidade e maior qualidade da água ao final do processo.

Diferentes coagulantes podem ser empregados no tratamento de águas residuais, dentre eles os inorgânicos como sais de alumínio e de ferro. O maior problema relacionado ao uso de coagulantes químicos a base de alumínio é o resíduo de alumínio que pode estar presente no efluente tratado, que em concentrações superiores a 200 µg/L pode causar a Doença de Alzheimer (CAMPOS E POVINELLI, 1987; BHATTI, *et al.*, 2009).

No entanto, apesar de se obter resultados satisfatórios na remoção de sólidos em suspensão, este tipo de tratamento, por si só, não satisfaz os critérios legais para a eliminação, especialmente considerando parâmetros como a carga orgânica, cor e odor se fazendo necessário o uso de

tratamento adicional (KURT *et al.*, 2006). Nesse sentido, segue abaixo a descrição de alguns trabalhos encontrados na literatura envolvendo o processo de coagulação no tratamento de efluentes têxteis.

HANS, *et al.* (2016), propõem o uso combinado do processo de osmose, com a coagulação/floculação e osmose/coagulação/floculação em um sistema híbrido para o tratamento de águas residuais têxteis. O processo de osmose inicialmente se mostrou bastante eficaz uma vez que na etapa de coagulação/floculação conseguiu-se obter boa remoção dos corantes com baixas dosagens de coagulantes (500-1000 ppm, mistura de: cloreto de ferro (II) anidro, óxido de cálcio, sulfato de alumínio octadecahidratado, poli cloreto de alumínio (PACl), cloreto de polydialildimetil amônio, poliacrilamida catiónica, e cianoguanidina). O sistema híbrido de osmose/coagulação/floculação apresentou vantagens tais como alto fluxo de água e taxa de recuperação, entupimento da membrana bem controlado e impacto ambiental mínimo. Assim, esse sistema pode abrir nova exploração de tecnologias alternativas para o tratamento eficaz e reutilização de efluentes têxteis.

HARRELKAS *et al.*, (2008) propõem o uso da coagulação/floculação (CF) para o tratamento de efluentes têxtil, monitorando parâmetros como turbidez, DQO e absorvância. Em pH = 5 e $[Al_2(SO_4)_3] = 100$ mg/L, e concentrações de floculantes de 100 mg/L e 4 mg/L, obteve-se a melhor condição experimental. Apesar de obter-se uma remoção eficaz de turbidez, as remoções de matéria orgânica e de cor não foram satisfatórias, o que justificou o uso combinado com a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF) e adsorção (Ads). Assim, as combinações CF/MF, CF/UF e CF/Ads resultaram em remoção de DQO de 37%, 42% e 80%, respectivamente, e uma redução de cor em 65%, 74% e 50%, respectivamente.

KHOUNI, *et al.* (2011) avaliaram a eficiência de descoloração de efluentes têxteis simulados, onde os corantes em estudos foram azul Bezaktiv S-GLD 150 e preto Novacron R, por diferentes processos (coagulação/floculação, catálise enzimática e nanofiltração). A otimização de ambos os processos foi realizada a partir da metodologia de superfície de resposta. Por coagulação, a remoção máxima de cor que se conseguiu foi em torno de 94%, ao passo que por catálise enzimática conseguiu-se remoção de até 99%.

LI, *et al.* (2016) estudaram o uso de hidróxido de magnésio como coagulante associado com caulim para o tratamento de águas residuais contendo corantes reativos. A relação entre o grau de floculação e remoção de corantes reativos foi discutida com experiências controladas usando *intelligent Particle Dispersion Analyze (iPDA)*. A dosagem adequada de íons de magnésio foi de 144 mg/L em pH 12. Os resultados mostraram que a turbidez final diminuiu com o aumento da dosagem de coagulante e que a eficiência de remoção de corantes reativos aumentou com a presença de caulim. Com base nas mudanças de potencial zeta e propriedades dos flocos, a neutralização de cargas e precipitação foram propostas como os principais mecanismos de coagulação.

YEAP, *et al.* (2014) propõem a síntese de um novo coagulante híbrido inorgânico-orgânico: policloreto de alumínio (policloreto de 3-acrilamido-isopropanol), PACI-PAMIPCI. O desempenho de floculação foi avaliado com corantes simulados (reativo cibracon azul, RCA e disperso terasil amarelo, DTA), tendo o coagulante com maior viscosidade apresentado o melhor desempenho de floculação. Obteve-se uma redução de 92% para DQO e 95% para a cor em pH 7,5 utilizando 50 mg/L de dosagem para o corante RCA. Para o corante DTA, utilizando-se 20 mg/L de coagulante em pH = 3 obteve-se uma redução de 93% para DQO e 96% para a cor.

MORSHEDI, *et al.* (2013) propõem o uso de nanofibrilas proteicas como coagulante para remoção de corantes azoicos em meios aquosos. O potencial das nanofibrilas proteicas para remoção de corantes foram avaliadas pela remediação de vermelho ácido 88, Bismarck marrom R, violeta direto 51, preto reativo 5, e vermelho do Congo. No entanto, a eficiência de nanofibrilas em coagular com diferentes corantes foi variável (60-98%) e dependente das estruturas de corantes e as condições físico-químicas das soluções (tais como pH, força iônica, temperatura). Além disso, citotoxicidade não foi detectada após tratamento de culturas de células com as soluções após a coagulação. Assim, através da integração de processos biológicos e biofísico químicos, as nanofibrilas proteicas podem ser candidatas promissoras para o tratamento de águas residuais coloridas. A facilidade de produção, a dispersão adequada e rápida em água, sem a produção de corante perigoso subprodutos e derivados, são algumas das principais vantagens de nanofibrilas.

EL-GOHARY e TAWFIK (2009) realizaram um estudo comparando o uso de cloreto de magnésio associado com cal $[MgCl_2/CaO]$ como coagulante com o sulfato de alumínio também associado com cal $[Al_2(SO_4)_3/CaO]$ e óxido de cálcio $[CaO]$ para o tratamento de águas residuais coloridas e com elevada DQO. Com base nos resultados obtidos apenas o óxido de cálcio, 600 mg/L, a um pH de 11,7 pôde remover 100% a cor e 50% de DQO, seu uso combinado, $[MgCl_2/CaO]$ cal $[Al_2(SO_4)_3/CaO]$ não melhora a eficiência de remoção de cor e de matéria orgânica.

MO *et al.* (2007) realizaram um estudo propondo a coagulação química (BOC-100A, alúmen e cloreto férrico) como pré-tratamento de processos de membrana para águas residuais sintéticas de tingimento. Resultados bastante satisfatórios foram obtidos para todos os coagulantes empregados no estudo, onde 90% de remoção foi obtida para todos os coagulantes utilizados segundo análises de absorvância no espectrofotômetro UV. Sob as melhores condições, as concentrações de coagulante adicionadas ao efluente sintético foram de 2000 ppm (em pH = 7) para o coagulante BOC-100A, 4000 ppm (em pH = 7) para o sulfato de alumínio, e 1500 ppm (em pH 10) para o cloreto férrico.

SANGHI, BHATTACHARYA, 2005, realizaram um estudo avaliando a eficiência do coagulante policloreto de alumínio (PACl), combinado ou não com os coagulantes quitosana e psílio, na remoção de corantes reativos, dispersos e ácidos. O uso combinado de todos os coagulantes em dosagens mínimas resultou em uma ótima remoção de cor.

FREITAS e seus colaboradores (2015) realizaram um estudo sobre o uso de coagulante natural (quiabo, *Abelmoschus esculentus*) no tratamento de águas residuais de indústria têxtil por coagulação/floculação, comparando sua eficiência com o coagulante químico cloreto férrico, bem como com o uso combinado destes coagulantes, analisando o efeito do pH e dosagem na remoção de cor, turbidez e DQO. Elevadas remoções de cor (93,57%), turbidez (97,24%) e DQO (85,69%) foram obtidas utilizando uma baixa quantidade de coagulante natural (3,20 mg/L) combinada a 88,0 mg/L de Fe^{3+} a pH 6,0. A quantidade de Fe^{3+} foi reduzida em 72,5% (de 320,0 mg/L para 88,0 mg/L) e pôde aumentar a remoção de DQO em cerca de 35,74%, com adição do coagulante natural. A mucilagem de quiabo residual mostrou ter

atividade coagulante no tratamento de águas residuais de indústria têxtil e mostrou-se um coagulante disponível, biodegradável e não-tóxico.

MURALIMOHAN e PALANISAMY (2014) realizaram um estudo empregando diferentes coagulantes naturais (*Moringa oleifera*, *Tamarina indica* e *Strychnomous potatorum*) em diferentes dosagens visando verificar qual deles era o mais adequado para o tratamento de efluente real de uma indústria têxtil, em termos de remoção de sólidos e de matéria orgânica. Segundo os autores, a *Moringa oleifera* foi o coagulante natural mais indicado no tratamento deste efluente quando comparado com os outros.

1.3- Tratamento eletroquímico

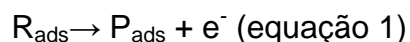
A tecnologia eletroquímica tem se tornado uma proposta bastante promissora para o tratamento de diversos efluentes, uma vez que se baseia na oxidação de uma grande variedade de compostos orgânicos, seja meios concentrados ou diluídos, pequenos e grandes volumes apresentando alta eficiência, uma vez obtidas a condição otimizada, a fim de se minimizar perda de energia através de queda ôhmica ou com reações paralelas (ANDRADE *et al.*, 2009; PEREIRA, *et al.*, 2012).

É uma técnica que não apresenta custo elevado, visto que os materiais necessários para sua implantação são relativamente baratos, além do sistema ser de fácil operação, podendo ser facilmente automatizado, uma vez que as únicas variáveis controladas são corrente (I) e potencial (E). (ANDRADE *et al.*, 2009; PEREIRA, *et al.*, 2012).

Outra grande vantagem de se adotar esta tecnologia para tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos é que não envolve o uso de reagentes químicos para que a mesma ocorra, já que o elétron é o reagente principal para que ocorra a degradação destes compostos. (DE AMORIM, *et al.*, 2014; ANDRADE *et al.*, 2009; PEREIRA, *et al.*, 2012).

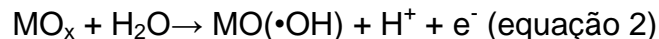
Nesses processos, compostos orgânicos podem ser convertidos em produtos biodegradáveis ou, eventualmente, em CO₂ e H₂O, então denominado de combustão eletroquímica. A oxidação eletroquímica pode ocorrer por dois tipos: por eletrólise direta ou eletrólise indireta.

A oxidação é dita direta quando a espécie R a ser oxidada se adsorve fracamente à superfície do eletrodo e troca elétrons diretamente com o mesmo (equação 1):



Geralmente, este tipo oxidação ocorre quando o material de eletrodo é um metal nobre, como ouro, platina, etc. Entretanto, este tipo de processo apresenta baixa eficiência de degradação, além de apresentar baixo rendimento por possível polimerização de moléculas orgânicas sobre a superfície de eletrodos, o que, conseqüentemente, resulta na inativação de sua superfície (PANIZZA & CERISOLLA, 2009).

A oxidação de matéria orgânica também pode ocorrer também a partir da geração de espécies intermediárias da reação de oxidação da água, também denominadas reação de desprendimento de oxigênio, RDO. Esta reação ocorre pela geração do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) fracamente adsorvido na superfície do eletrodo através da troca de um elétron conforme descrito na equação 2 a seguir:



Estes radicais são agentes oxidantes muito fortes, atacam carbono oxidáveis podendo levar à mineralização completa dos poluentes orgânicos, tal como representado na equação 3 abaixo:



Para este fim, é desejável a utilização de materiais de eletrodo que apresentem alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) visando obter um melhor rendimento faradaico da reação, sendo que eletrodos de PbO_2 , $\text{DSA}^{\text{®}}$ e, mais recentemente, diamante dopado com boro (DDB), satisfazem esse critérios (COMNINELLIS, 1996; DE AMORIM *et al.*, 2013 e 2014).

Dependendo do meio, a oxidação destes compostos também pode ocorrer de forma indireta pela geração eletroquímica *in situ* de espécies oxidantes tais como íons $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$, cloro ativo (Cl_2 , HOCl , OCl^-), dentre outros.

1.4- Eletrodo de diamante dopado com boro (DDB)

Diferentes eletrodos de carbono têm sido empregados no campo da eletroquímica, devido principalmente as suas características, tais como ampla janela de potencial de trabalho, estabilidade e facilidade de modificação química. Quando um filme de diamante é apropriadamente dopado, ele adquire boa condutividade e pode se tornar um material promissor para ser empregado como eletrodo (FUJISHIMA, 1999 e MEDEIROS, 2011).

O diamante dopado com boro, DDB, é um excelente material de eletrodo o qual tem sido bastante empregado em métodos eletroquímicos, uma vez que este possui propriedades eletroquímicas distinguíveis de outros carbonos ligados por sp^2 comumente usados como eletrodos, tais como carbono vítreo, grafite pirolítico e pasta de carbono, tais como: (i) baixa e estável corrente de fundo; (ii) larga janela de potencial em meios aquosos e não aquosos; (iii) extraordinária estabilidade morfológica e micro-estrutural a altas temperaturas (por exemplo, 180 °C) e densidades de corrente (por exemplo, 0,1-10 A/cm², 85% v/v H₃PO₄); (iv) boa resposta, com pré-tratamento convencional, a alguns analitos aquosos e não-aquosos; (v) fraca adsorção de moléculas polares, o que melhora a resistência do eletrodo à desativação ou envenenamento; (vi) estabilidade na resposta a longo prazo (por exemplo, exposição ao ar durante meses); e (vii) transparência óptica nas regiões de UV/Vis e IV do espectro eletromagnético, propriedades úteis para medidas espectro eletroquímicas (FUJISHIMA, 1999; ANDRADE *et al.*, 2009; PEREIRA, *et al.*, 2012).

Usualmente estes filmes são dopados durante o crescimento, geralmente sobre substratos de silício, molibdênio, tungstênio, platina ou quartzo, sendo o processo de deposição de vapor química (DVQ) o mais usual, sendo que o boro atualmente é o dopante mais utilizado. A resistividade do diamante depende da concentração de boro no filme, sendo que suas propriedades variam sucessivamente, à medida que essa concentração aumenta, de material dielétrico a semicondutor, a semicondutor degenerado e, finalmente, a semi-metal (ANDRADE *et al.*, 2009).

Tendo em vista as características do eletrodo de diamante dopado com boro e os relatos de ser um material bastante promissor na

geração de radicais hidroxilas, surge-se o interesse em seu emprego como material de eletrodo para a degradação de poluentes orgânicos.

1.5 Justificativa

Conforme verificado nos trabalhos acima descritos, muitos deles exploram e investigam métodos para tratamentos de efluentes têxteis e de indústrias de tintas e tais métodos propostos, apesar de melhorarem a qualidade final do efluente, a maioria deles relatada apenas a disposição dos efluentes tratados não abordando-se, por exemplo, a possibilidade de reutilização destas águas no processo em que foram originalmente geradas. Neste sentido, tendo em vista a natureza muito complexa destes efluentes, a proposta de utilização de técnicas combinadas pode satisfazer os critérios tanto visando seu descarte como, possivelmente, sua reutilização.

Ademais, processos têxteis e de fabricação de pintura consomem grandes quantidades de água, gerando grandes quantidades de efluentes. Portanto, do ponto de vista ambiental, a ideia de reutilizar a água de efluentes tratados, quando possível, parece ser uma alternativa mais atraente. No entanto, dada a alta complexidade dessas águas residuais, é seguro assumir que é praticamente impossível usar apenas uma técnica no tratamento de efluentes para fins de descarte. Por outro lado, mesmo que tais efluentes tratados por meio de uma única técnica não satisfaçam os requisitos legais para seu descarte, uma alternativa que tem sido muito pouco explorada seria a de reutilizá-los nos processos industriais que os geraram. Claro que a viabilidade de reutilização de efluentes industriais tratados está fortemente dependente a qualidade final da água tratada. Para isso, são necessários testes específicos para garantir que a água em questão atenda aos requisitos mínimos de controle de qualidade de um produto que venha a ser produzido com ela.

Em face do exposto, nesta dissertação são descritos e discutidos os resultados de uma investigação que envolveu o tratamento de água residual na fabricação de tintas (efluente bruto da produção de textura acrílica) por coagulação química (sulfato de alumínio), combinada com método eletroquímico (eletrodo DDB). Propostas tanto para a eliminação como para a reutilização das águas residuais tratadas são discutidas com base em dados

obtidos a partir de parâmetros científicos monitorados, tais como toxicidade, turbidez, cor, carga orgânica, alumínio dissolvido, alcalinidade, dureza e odor. Os parâmetros de qualidade das tintas produzidas com as águas residuais tratadas utilizando os dois métodos (em combinação ou separadamente), também foram avaliados adequadamente.

CAPÍTULO 2

2 - OBJETIVOS

2.1 – Objetivos gerais

Desenvolver um sistema para tratamento de efluente real de fábrica de tintas pelo uso combinado dos métodos de coagulação química (sulfato de alumínio) e eletroquímico (eletrodo de DDB), visando o descarte final em corpos hídricos e/ou reutilização em processo de fabricação de tinta.

2.2 – Objetivos específicos

- Otimizar a dosagem coagulante $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;
- Otimizar a densidade de corrente a ser empregada no tratamento eletroquímico;
- Avaliar o uso combinado ou não de ambas as técnicas para o descarte final do efluente em corpos hídricos;
- Avaliar o uso combinado ou não das técnicas para reuso do efluente na produção de tintas.

CAPÍTULO 3

3 - Parte Experimental

3.1 - Materiais e Reagentes

As soluções para as determinações analíticas foram preparadas usando água desionizada (Millipore, Brasil). Todos os produtos químicos, incluindo Na_2SO_4 (PA, Synth), mono-hidrogênio fosfato de sódio (PA, Synth), NaOH (PA, Synth), H_2SO_4 (PA, Synth) e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Quimidrol), foram utilizados como recebidos. O metanol utilizado foi de grau HPLC (JT Baker, Philipsburg, EUA).

3.2 - Efluente Bruto

As águas residuais da fábrica de tintas (textura acrílica à base de água), localizada no município de Catalão-GO, foram coletadas diretamente no reservatório da fábrica (FIGURA 1) e utilizada sem qualquer pré-tratamento.



FIGURA 1 - Reservatório onde foi coletado o efluente de textura acrílica à base de água.

Para conservar as suas características, o efluente foi armazenado a 5 °C. O efluente de textura acrílica à base de água apresentou uma cor vermelha muito forte (vide FIGURA 1) e algumas das suas principais características são descritas na TABELA 1.

TABELA 1: Características do efluente bruto de textura acrílica à base de água.

Parâmetros	Valores
Turbidez (NTU)	>1200*
DFZ (m ⁻¹)	>300*
Cor	Vermelho forte
Dureza (g/L)	1.8
Alcalinidade (g/L)	1.6
COD (mg/L)	1545
Sólidos totais (kg/m ³)	10.7
Condutividade µS/cm	82
Odor	Muito forte
pH	7.54
Toxicidade (% Mortalidade <i>Artemia Salina</i>)	100

*Acima do valor máximo mensurável.

No Brasil, o órgão responsável pelas normas de lançamento de efluente, o CONAMA, adota o método padrão Pt-Co para avaliação da cor de efluentes. Entretanto, em um estudo realizado por LUCIDO (2010), ficou evidente que este método quando comparado aos métodos padrões de determinação de cor internacionais apresenta grande discrepância entre os resultados. Neste sentido, com a finalidade de se realizar medidas mais precisas, decidiu-se adotar uma norma padrão para determinação de cor internacional, no caso da Alemanha (ISO 7887/2011). De acordo com esta norma, o valor limite para lançamento direto ou indireto de efluentes em um corpo hídrico no que se refere ao parâmetro cor, é fixado em termos do coeficiente DFZ (DurchsichtFarbZahl):

$$DFZ = \frac{A}{l}$$

Onde A é a absorvância medida em $\lambda = 525$ nm (comprimento de onda estabelecido para a cor vermelha, segundo ISO 788/2011, TABELA 2) e l é o caminho ótico da cubeta (em m).

TABELA 2: Limites máximos de coeficientes de DFZ recomendados para descarte.

Parâmetro	Padrão de lançamento
Amarelo ($\lambda = 436 \text{ nm}$) / m^{-1}	7
Vermelho ($\lambda = 525 \text{ nm}$) / m^{-1}	5
Azul ($\lambda = 620 \text{ nm}$) / m^{-1}	3

3.3 - Coagulação química

Os testes de coagulação química foram realizados num reator estático Jar Test (Etik[®]), o qual possui seis cubas com capacidade de 2 L e regulador de rotação das hastas misturadoras (FIGURA 2). Uma velocidade de rotação de 100 rpm foi aplicado durante 1 min, seguido de mistura lenta durante 20 min a 40 rpm. No final dos ensaios, os flocos resultantes foram deixados em repouso durante tempos de avaliação de 30 min e 60 min para assegurar a sedimentação.



FIGURA 2 - Equipamento Jar Test utilizado nos ensaios de coagulação química.

Os ensaios de otimização da dosagem de coagulante foram realizados adicionando diferentes volumes de uma solução de sulfato de alumínio (50 g/L) à 1 L de efluente bruto resultando em dosagens de 0, 3,0 mL/L, 6,0 mL/L, 9,0 mL/L, 12 mL/L e 15 mL/L.

Para isso, foram realizadas análises dos parâmetros de turbidez (turbidímetro DLT-WV, marca Del Lab[®]), pH (pHmetro Gehaka, PG 1800), cor (o procedimento adotado para determinação do índice de cor foi segundo a

norma alemã ISO 7887/2011). As alíquotas foram analisadas em espectrofotômetro na região UV/Vis (Varian) em cubetas de 10 mm de caminho ótico no comprimento de onda de 525 nm, considerando que o efluente empregado no estudo possui cor vermelha (ISO 788/2011).

Definida a melhor dosagem do coagulante sulfato de alumínio, analisaram-se os seguintes parâmetros:

- a) Dureza e alcalinidade (kit de potabilidade da água - Alfakit[®]), DQO, (HACH DR 2000, $\lambda = 620$ nm)
- b) Alumínio residual (HACH DR 890 fotocolorímetro)
- c) Teor de sólidos totais (TST)

Este último parâmetro (TST) envolveu testes criodessecação (Edwards) de 10 mL das amostras de efluente homogeneizadas, as quais foram então pesadas e as massas resultantes foram então convertidas em unidades de kg/m^3 .

3.4 - Tratamento eletroquímico

Depois de determinar as melhores condições de coagulação para o tratamento, foram realizadas eletrólises em um reator de fluxo, como mostrado na FIGURA 3, utilizando-se como eletrodo de trabalho o DDB (2000-4000 mg/L em Boro, DIACHEM[®], Alemanha) com área igual a 36 cm^2 e duas placas de aço inoxidável como contra-eletrodo. As eletrólises foram conduzidas tendo como eletrólito suporte o sulfato de sódio 0,100 mol/L.

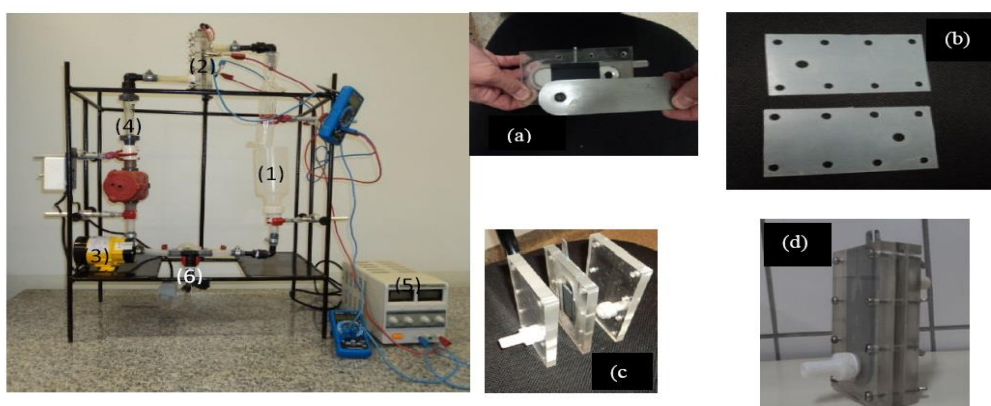


FIGURA 3 - Fotografias do sistema experimental e do reator utilizado nas eletrólises do efluente.

Conforme a representação acima, o sistema experimental constitui-se da seguinte forma: o reservatório do efluente a ser tratado (1), com capacidade de 0,5 L, era conduzido ao reator eletroquímico (2, a-d) por uma bomba de arraste magnético (3), controlada com auxílio de um rotâmetro (4). A fonte de alimentação, Instrutherm[®] FA-3005 (5) fornecia corrente para o sistema. As alíquotas para as medidas da degradação do efluente eram retiradas por meio de uma torneira (6), com o auxílio de um béquer.

Na fotografia do reator eletroquímico, em (a) é onde está embutido o eletrodo de trabalho (Nb/DDB, $A = 36 \text{ cm}^2$) bem como os dois catodos de aço inoxidável, em (b) são as mantas de silicone, as quais eram colocadas entre cada uma das placas de acrílico do reator, e que servem para evitar vazamentos. Estas placas foram então justapostas (c) e prensadas (d) com o auxílio de porcas e parafusos. A distância entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, medida com um paquímetro, era de 5,3 mm. (DE AMORIM *et al.*, 2014).

3.5 - Determinação da corrente limite

Conhecer o valor da densidade de corrente limite é importante para se estipular valores de corrente que serão aplicados durante os experimentos, evitando que parte da corrente seja desperdiçada, por exemplo, em processos de desprendimento de oxigênio, que são reações que competem com a reação de oxidação de matéria orgânica de interesse.

O eletrodo de DDB possui característica de formar radicais $\bullet\text{OH}$ fracamente adsorvidos em sua interface e são eles os principais responsáveis pela degradação da matéria orgânica por possuírem alto poder oxidante. Desconsiderando a adsorção de moléculas na superfície do eletrodo e levando-se em conta que moléculas orgânicas possuem coeficientes de difusão muito próximos (KAPALKA, *et al.*, 2008), pode-se definir a corrente limite do sistema, i_{lim} (em A), conforme a equação abaixo.

$$i_{\text{lim}}(t) = nFAk_m C \text{ (equação 4)}$$

Onde:

n é o número de elétrons envolvidos na reação

F a constante de Faraday (96485 C/mol)

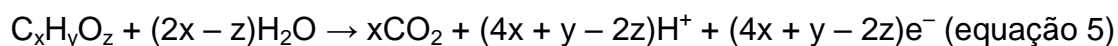
k_m o coeficiente de transporte de massa (m/s)

A é a área do eletrodo (m^2)

C a concentração de espécies eletroativas (mol/m^3)

Um processo de eletrólise realizado nessas condições de corrente limite resulta em um processo no qual sua velocidade de oxidação é limitada pelo transporte de massa da espécie oxidada/reduzida em direção à superfície do eletrodo,

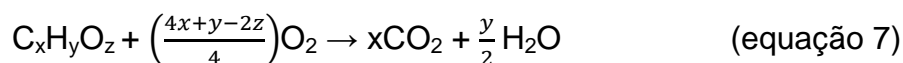
Para oxidação de compostos orgânicos, C pode ser expressa em função do número de mols de oxigênio (a partir da DQO) necessários para decompor a molécula orgânica totalmente a CO_2 e H_2O , de acordo com a seguinte equação:



Rearranjando as equações (4) e (5) acima, obtém-se (equação 6):

$$i_{lim}(t) = (4x + y - 2z)Fk_m C \text{ (equação 6)}$$

Partindo-se da equação de mineralização da matéria orgânica (equação 7), pode-se obter uma relação entre C e demanda química de oxigênio, DQO, tal que:



$$C = \left(\frac{4}{4x+y-2z}\right)DQO \text{ (equação 8)}$$

Assim, rearranjando-se as equações (8) com (6) tem-se que a i_{lim} é:

$$i_{lim}(t) = 4Fk_m DQO \text{ (equação 9)}$$

Assim a influência da densidade de corrente aplicada (i_{apl}) sobre o tratamento foi investigada considerando três situações diferentes: i) $5,0 \text{ mA/cm}^2$ ($i_{apl} < i_{lim}$), ii) $10,0 \text{ mA/cm}^2$ ($i_{apl} = i_{lim}$), e iii) $20,0 \text{ mA/cm}^2$ ($i_{apl} > i_{lim}$).

O consumo total de energia (CTE) necessária para remover a 1 kg de DQO (medido em kWh/kg_{DQO}), que foi obtido nas degradações eletroquímicas realizados em diferentes densidades de corrente, foi calculado tendo usando a seguinte equação 10:

$$CTE = \frac{t \times E \times I}{V \times \Delta DQO} \times 1000 \quad (\text{equação 10})$$

Onde, t é o tempo de eletrólise (em h), E é o potencial de célula da eletrólise (em V), I a corrente aplicada durante a eletrólise (em A), V o volume do efluente (em L), e ΔDQO a variação de DQO (mg/L).

A cinética dos processos foi monitorada pela diminuição de parâmetros tais como dureza, alcalinidade e DQO. O aparecimento/desaparecimento de substâncias durante o tratamento de efluente por ambos os métodos foi monitorado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE Shimadzu, com um sistema detector SPD- 20A). A fase móvel utilizada na técnica de CLAE era uma mistura de $0,01 \text{ mol/L}$ de mono-hidrogenofosfato de potássio (pH ajustado para 5,0) e metanol numa proporção volumétrica de 75:25. A vazão empregada foi de $1,0 \text{ mL/min}$ e a detecção foi monitorada a $\lambda = 270 \text{ nm}$. A coluna analítica ($150 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm id}$) foi empacotada com sílica octil Luna[®] ($10 \mu\text{m}$, 120 \AA ; Phenomenex, Torrance, CA, EUA) (ANDRADE et al., 2009). As amostras foram analisadas no início e ao final de 3 h de eletrólise. Para as análises, volumes de 20 uL de cada solução foram injetados na coluna analítica.

Após as eletrólises, verificou-se a formação de um filme fino de coloração branca sob a superfície do catodo. Com a finalidade de investigar a composição química deste filme, retirou-se parte do material da superfície do eletrodo raspando-a com o auxílio de uma espátula. Em seguida, as amostras foram levadas para análise elementar utilizando-se um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX – 7000, Shimadzu,

FIGURA 4) o qual identifica elementos da tabela periódica do sódio ao urânio. As análises foram feitas utilizando filme de polipropileno como película protetora do tubo de raios X, atmosfera de ar e colimador de 5 mm.



FIGURA 4 - Espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX – 7000, Shimadzu).

3.6 - Determinação de voláteis

Sob condições otimizadas de processos de coagulação química e eletroquímico, o odor da água residual foi avaliado através da identificação de intermediários voláteis utilizando a técnica de SPME no modo *headspace* estático. Esta técnica baseia-se na utilização de fibras de sílica fundida recobertas com material poroso, onde ficam adsorvidos os compostos orgânicos voláteis, COVs, presentes no efluente durante a exposição (FIGURA 5).

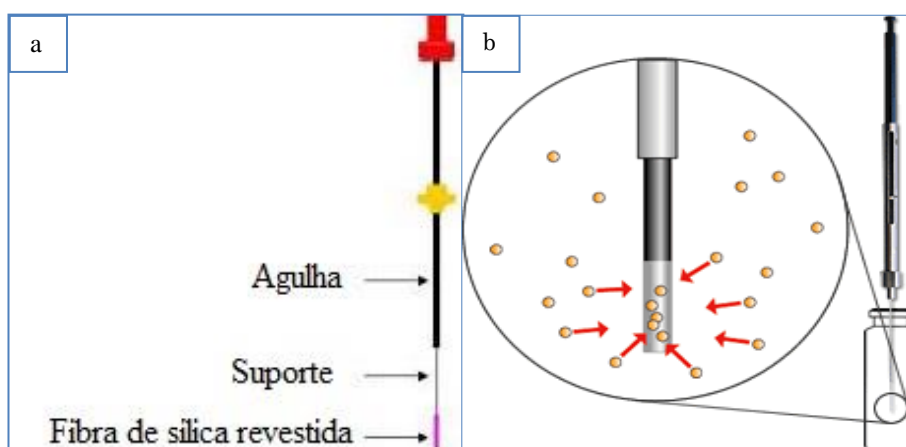


FIGURA 5 - Esquemas a) da fibra de SPME, e b) de adsorção na fibra.

Antes de iniciar-se as análises, a fibra empregada no estudo (70 μm , de poliacrilato SPME, Sigma-Aldrich, EUA) foi pré-condicionada a 250 $^{\circ}\text{C}$ durante 30 min. Em seguida, inseriu-se a fibra manualmente em frascos contendo alíquotas de 100 mL do efluente (assegurando-se sempre que a fibra não tivesse contato direto com o efluente). Estes frascos (com a fibra) foram mantidos a 60 $^{\circ}\text{C}$ durante 60 min para permitir que a fibra adsorvesse as substâncias voláteis.

Após o término do período de amostragem, as fibras foram retiradas imediatamente e levadas para análise em sistema de cromatografia gasosa (CG - modelo 7820A, Agilent Technologies) acoplada a um detector de espectrometria de massas (EM - modelo 5975 Series MSD, Agilent Technologies).

O CG era equipado com um injetor splitless e foi acoplado a um detector de massa de quadrupolo. A fibra de SPME foi então inserida diretamente no injetor do CG-EM e os compostos foram separados por dessorção em uma coluna capilar de sílica fundida HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). O programa de temperatura do forno do GC foi de 50 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 min, seguido de um aumento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 150 $^{\circ}\text{C}$, e de 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 250 $^{\circ}\text{C}$, onde foi mantido durante mais 4 min. Gás hélio foi utilizado como gás transportador, a um fluxo constante de 1,0 mL/min. O injetor foi operado no modo splitless e a sua temperatura foi fixada em 250 $^{\circ}\text{C}$. A temperatura da linha de transferência foi mantida a 250 $^{\circ}\text{C}$ e o espectrômetro de massa de quadrupolo foi operado no modo de impacto de eletrônico (IE) com a temperatura da fonte a 230 $^{\circ}\text{C}$.

Inicialmente, os dados do modo de digitalização completos foram registrados para determinar massas apropriadas para aquisição de dados e mais tarde no modo de monitoramento de íon selecionado (SIM) em uma escala de massa de 35-350 amu. Todas as análises foram realizadas com a energia de ionização 70 eV fixada em corrente de emissão de 150 μA no filamento e a tensão do multiplicador de elétrons a 1200 V.

3.7 - Toxicidade

A toxicidade do efluente bruto e tratado (pelos métodos de coagulação química e eletroquímico) foi realizada tendo como organismo teste

a *Artemia salina*. Os ensaios foram realizados preparando-se uma solução com sal marinho na concentração de 30 g/L. Os cistos foram colocados para eclodir nesta solução salina por 48 h, com aeração constante (bomba de aquário) a 28 °C.

Em seguida, os náuplios de *A. salina* foram expostos às amostras durante 48 h antes (efluente bruto), durante e após os dois processos de tratamento. Para isso, foram colocados 10 náuplios previamente selecionados em cada tubo de ensaio contendo 10 mL da amostra (previamente preparada com sal marinho, mantendo a concentração da solução incubadora). Os testes foram realizados em triplicata para cada amostra. Foram realizados também controles, onde colocavam-se os náuplios na solução salina a fim de comprovar que a mortalidade é resultante da toxicidade do efluente e/ou de subprodutos gerados durante o processo de tratamento do mesmo. São considerados válidos apenas os testes em que o controle apresenta mortalidade igual ou inferior à 20% (LEWAN, ANDERSSON e MORALES GOMEZ, 1992).

Após este tempo de exposição, as larvas vivas e mortas foram colocadas em placas de Petri e contadas com auxílio de um estereomicroscópio (Motic[®], SMZ168). As larvas foram consideradas mortas quando não apresentavam nenhum movimento por 15 s (LEWAN, ANDERSSON e MORALES GOMEZ, 1992).

Os resultados de toxicidade foram expressos como taxa de mortalidade de *A. salina* ($M_{A.s}\%$), sendo calculados utilizando a seguinte equação 11:

$$\% M_{A.s} = 100 \times \left(\frac{\% M_{TW} - \% M_C}{100 - \% M_C} \right) \quad (\text{equação 11})$$

Onde:

$M_{TW}\%$ são as taxas de mortalidade da *A. salina* obtida em tempos diferentes após a exposição ao efluente tratado e $M_C\%$ taxa de mortalidade do controle.

CAPÍTULO 4

4 - Resultados e discussão

Para determinação da dosagem ótima (em mL/L) de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a ser utilizada no tratamento de coagulação química, diferentes volumes de uma solução estoque de coagulante foram adicionados ao efluente bruto. Os resultados dos parâmetros de turbidez, pH e cor (DFZ), estão listados na TABELA 3.

TABELA 3: Resultados obtidos do tratamento de efluente bruto a partir de diferentes dosagens de coagulante químico adicionado ao efluente bruto.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mL/L)	0	3	6	9	12	15
Turbidez (NTU)	>1200*	574	13,9	4,8	3,0	4,5
pH	7,54	7,32	7,27	7,07	6,93	6,79
DFZ (m^{-1})	>300*	>300*	11,8	6,0	2,5	2,5

*Acima do valor máximo mensurável.

Como pode ser verificada na TABELA 3, a dosagem de coagulante claramente apresenta um papel importante na remoção de turbidez e cor. A dosagem de coagulante que produziu os melhores resultados em termos de remoção de sólidos, expressos como turbidez e DFZ (cor), foi de 12 mL/L. O aumento da turbidez observado quando a dosagem de coagulante adicionado ao efluente aumentou de 12 mL/L a 15 mL/L é justificado pela saturação da solução causada pela precipitação de hidróxidos de alumínio que permaneceram suspensas no efluente tratado. Além disso, a adição de grandes dosagens de coagulante causa uma diminuição no pH devido à hidrólise de íons Al^{3+} , que resultam na liberação de íons H^+ para a solução.

Na dosagem de 12 mL/L, a cor da água residual foi praticamente toda removida ($\text{DFZ} = 2,5 \text{ m}^{-1}$), conforme pode ser verificado na FIGURA 6. Importante ressaltar que a eliminação da cor neste processo apenas foi possível porque a maior parte do pigmento (a base de óxidos de ferro) usado na produção de texturas acrílicas à base de água estava na forma de suspensão, fato este que não ocorre quando utiliza-se corantes orgânicos, que se dissolvem completamente e são compostos bastantes estáveis. De acordo

com a norma ISO 2011, o valor DFZ limite para a descarga direta ou indireta de águas residuais (coloração vermelha, $\lambda = 525 \text{ nm}$) nos corpos de água é de $5,0 \text{ m}^{-1}$. Vale ressaltar também que o tempo de 30 min para sedimentação dos flocos já é suficiente visto que os resultados em tempos superiores mantiveram-se inalterados.

Ainda sobre a coagulação é possível afirmar, que o mecanismo de coagulação se deu por varredura, visto que após a etapa de mistura lenta, tem-se a formação de redes entre os flocos e o mesmo quando em repouso sedimenta-se por gravidade varrendo os demais até que todos os flocos sedimentam-se tal como ilustrado na FIGURA 6.

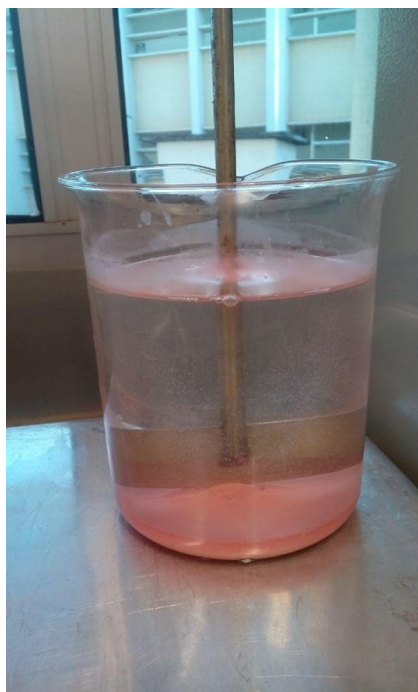


FIGURA 6 - Efluente tratado após a coagulação química na condição otimizada (12 mL/L). Tempo de sedimentação de 30 min.

No entanto, considerando-se a baixa variação do pH e levando-se em conta que a formação de flocos no processo de coagulação química quando se utiliza $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ como agente coagulante é favorecida num intervalo de pH entre 4 e 7 (SAHU e CHAUDHARI, 2013), a escolha de uma dosagem de coagulante de 12 mL/L foi considerada a mais adequada para este tratamento.

Assim, após determinada a melhor dosagem de coagulante para o tratamento do efluente, outros parâmetros foram analisados sob esta condição. Os resultados desta medida estão descritos na TABELA 4.

TABELA 4: Resultados obtidos do tratamento de efluente bruto antes e após o tratamento por coagulação química sob condição otimizada de dosagem de coagulante (12 mL/L).

Parâmetros	Antes	Depois	%Remoção
Dureza (mg/L CaCO ₃)	1800	400	78
Alcalinidade (mg/L CaCO ₃)	1600	300	81
DQO (mg/L)	1550	225	85
TST (kg/m ³)	10.7	0.37	97
Al ³⁺ (µg/L)	-	75	-
Toxicidade (%M _{A,s})	100	100	0

Os resultados descritos na TABELA 4 mostram que o método de coagulação química, por si só, reduziu com êxito quase todos os parâmetros avaliados em mais de ~80% (em % de remoção). Nesta condição, o teor de sólidos totais (realizada por criodessecação) no efluente diminuiu de 10,7 kg/m³ no início (efluente bruto) para 0,37 kg/m³, no final do processo de coagulação. O teor de sólidos totais medidos incluem ambos os sólidos dissolvidos e suspensos, todos não voláteis. Além disso, o teor de alumínio residual medido após o tratamento foi menor do que o nível que pode causar a doença de Alzheimer (ou seja, de 200 µg/L, BHATTI *et al.*, 2009).

Por outro lado, embora os resultados obtidos indicassem uma melhoria significativa da qualidade do efluente tratado, a taxa de mortalidade de *Artemia salina* (%M_{A,s}) não apresentou nenhuma redução, evidenciando, assim, que o efluente tratado ainda apresentava alta toxicidade, além de se verificar a presença de um odor muito forte.

A análise dos espectros de absorção na região UV/Vis do efluente tratado após a coagulação química (FIGURA 7a) mostrou a presença de uma

banda de absorção centrada em torno de 270 nm, o que corresponde a transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, típico de substâncias orgânicas aromáticas.

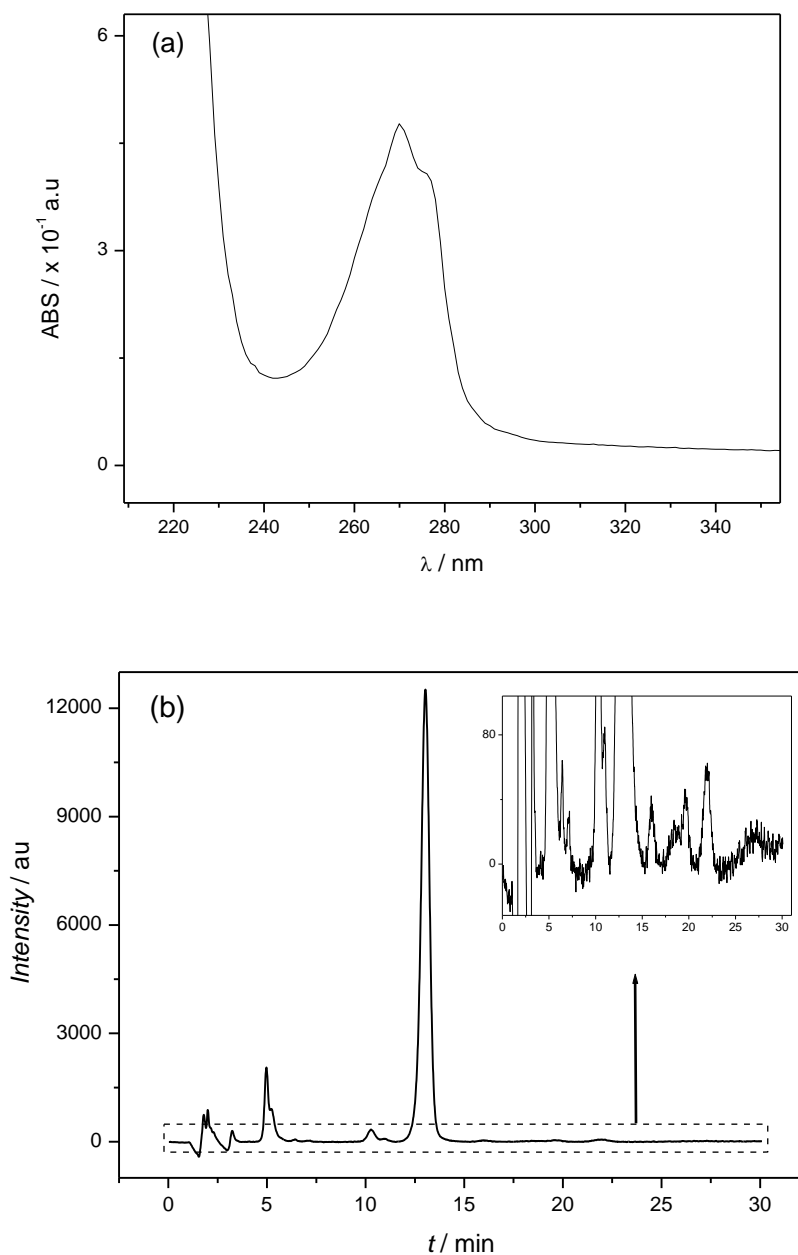


FIGURA 7 - (a) Espectro de absorção e (b) Cromatograma obtido por CLAE de alíquotas não diluídas do efluente após o tratamento de coagulação química ($\text{pH} = 6,93$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 12 \text{ mL/L}$).

Considerando que a terebintina, também conhecida como aguarrás (um solvente tóxico, contendo uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos) e a resina acrílica são os únicos compostos orgânicos adicionados

na produção de textura acrílica à base de água, e que a maior parte da cor foi removida após o tratamento químico de coagulação, é bastante provável que a banda de absorção a 270 nm observada, bem como a DQO residual, possa ser atribuída à presença deste solvente (ou qualquer sub-produto), mesmo após o tratamento. A partir do cromatograma de CLAE ($\lambda = 270$ nm) registrado no fim do processo de coagulação química por injeção direta da alíquota não diluída (FIGURA 7b), verifica-se a presença de vários picos, especialmente aqueles observados em cerca de 5 min e 13 min de tempo de retenção. Estes picos de cromatograma indicam, assim, que o valor de DQO residual que permanece após o processo de coagulação química (TABELA 3) corresponde a, pelo menos, 10 diferentes compostos orgânicos, o que seria consistente com a presença de traços de terebentina e/ou de qualquer subproduto gerado a partir dele, mesmo após o tratamento.

Considerando-se a toxicidade persistente evidenciada na TABELA 3, possivelmente resultante da presença de compostos orgânicos tóxicos no efluente após o tratamento de coagulação química, o método eletroquímico utilizando o eletrodo DDB foi empregado após tratamento por coagulação química a fim de melhorar a qualidade final da efluente tratado, visando torná-lo adequada para o descarte em corpos d'água. As eletrólises foram realizadas sob aplicação de diferentes densidades de corrente, e os perfis cinéticos de degradação da carga orgânica do efluente estão mostrados na FIGURA 8.

É importante antes, ressaltar, que as densidades de correntes aqui investigadas foram determinadas com base na densidade de corrente limite obtida para o sistema (i_{lim}). A corrente limite e o correspondente coeficiente de transferência de massa (k_m) foram determinados em trabalho prévio (DE AMORIM *et al.*, 2013) a partir de cronoamperogramas para a oxidação de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ registrada sob um regime de fluxo (1,0 L/min a 5,0 L/min). Considerando-se que o teor de DQO do efluente após o tratamento por coagulação química e o k_m determinado a uma taxa de fluxo de 5,0 L/min foram de 225 mg/L e $3,13 \times 10^{-5}$ m/s, respectivamente, a densidade de corrente limite calculada foi 10 mA/cm². Assim, a influência da densidade de corrente sobre a cinética de oxidação de efluente foi investigada a 5,0 mA/cm² ($i_{apl} = 0,5i_{lim}$), 10 mA/cm² ($i_{apl} = i_{lim}$) e 20 mA/cm² ($i_{apl} = 2i_{lim}$).

Enquanto a primeira situação ($i_{\text{apl}} < i_{\text{lim}}$) representa uma condição na qual um controle por transporte de carga é esperado, as outras ($i_{\text{apl}} \geq i_{\text{lim}}$) correspondem a condições controladas por transporte de massa.

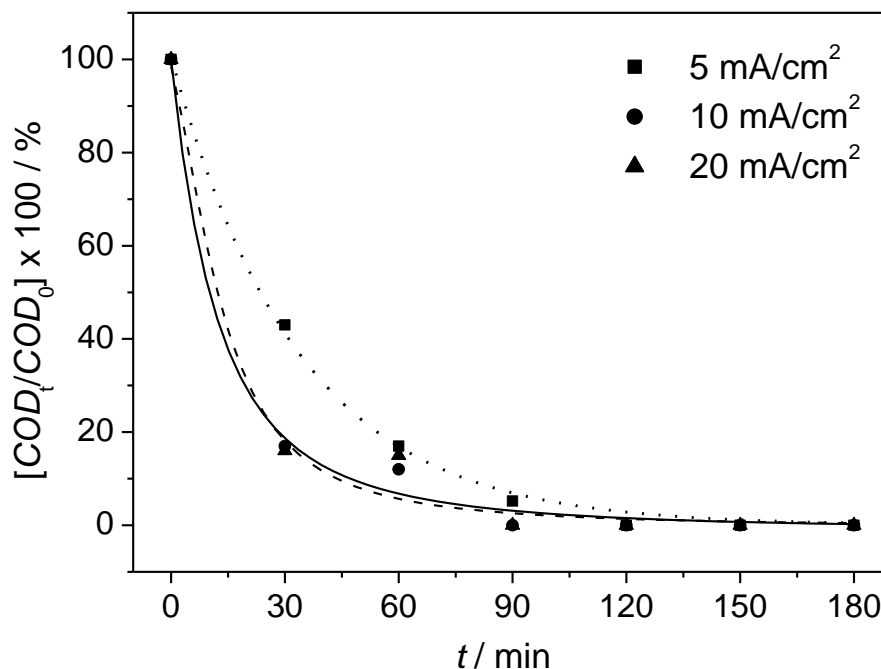


FIGURA 8 - Concentração normalizada em função do tempo para a degradação eletrooxidativa do efluente após o tratamento de coagulação química em diferentes densidades de corrente: (■) 5,0 mA/cm² (linha pontilhada), (●) 10 mA/cm² (linha a tracejada) e (▲) 20 mA/cm² (linha cheia). $[\text{DQO}]_0 = 225 \text{ mg/L}$.

Assim, a FIGURA 8 mostra claramente que a remoção de DQO é favorecida a densidades de correntes mais elevadas, mas apenas significativamente durante os primeiros 30 min de eletrólise. É importante mencionar que, como a DQO diminui muito rapidamente, uma variação concomitante na densidade de corrente limite ao longo do tempo também é esperada (ver Equação 1). Isto poderia explicar o perfil de decaimento exponencial observado na eletrólise realizada a 5,0 mA/cm². Em outras palavras, depois de 30 min de eletrólise, todos os ensaios eletroquímicos operam em condições controladas por transporte de massa. Independente da densidade de corrente aplicada, a carga orgânica e a turbidez do efluente

(TABELA 5) foram ambas quase que totalmente eliminados após 1,5 h de eletrólise.

TABELA 5: Resultados obtidos a partir de parâmetros avaliados ao longo das eletrólises realizadas após o método de tratamento por coagulação química sob condições otimizadas de dosagem de coagulante (12 mL/L). As condições iniciais ($t = 0$) são apresentadas na TABELA 3.

Parâmetros (%Remanescente)	i (mA/cm ²)	t (min)					
		30	60	90	120	150	180
Turbidez	5	78	2.3	2.3	2.3	1.8	0.7
	10	76	2.3	1.9	2.1	1.6	1.4
	20	79	2.3	2.3	2.3	1.8	0.7
Dureza	5	100	100	100	87	87	87
	10	100	100	75	75	87	75
	20	100	100	75	75	50	50
Alcalinidade	5	100	100	83	67	67	50
	10	100	83	83	67	67	50
	20	100	67	67	67	33	33

Os resultados apresentados na TABELA 5 mostram que ao final de todas as eletrólises os parâmetros alcalinidade, dureza e turbidez estão dentro do limite de qualidade estabelecidos pela USEPA (2012) para reciclagem de água não potável para uso urbano (todos os tipos de irrigação, lavagem de veículos, descarga de banheiro, sistemas de extinção de incêndios, sistemas de ar condicionado comercial e usos semelhantes). Além disso, todas as concentrações de Al^{3+} medidas em solução após 180 min mostraram decréscimos de 75 $\mu\text{g/L}$ no início para valores inferiores a 20 $\mu\text{g/L}$, devido à precipitação de $Al(OH)_3$ amorfo por meio de hidrólise, especialmente considerando a condição de pH próxima do neutro usada aqui (pH = 6,93) (Milačič, 2015).

Portanto, estes resultados levam à conclusão de que as densidades de corrente aplicadas aqui não influenciaram significativamente na

cinética de redução dos parâmetros de turbidez, dureza e alcalinidade. As variações nos parâmetros de dureza e alcalinidade encontradas nestes processos de eletrólise e mostradas na TABELA 5 podem ser discutidas com base nas variações de cálcio em solução. Considerando-se que os processos de eletrólise do efluente aplicados ao tratamento podem também resultar em processos de eletrodeposição de metais no catodo, uma análise elementar do material eletrodepositado na superfície do catodo na eletrólise realizada a 20 mA/cm² foi realizada por EDX, e os resultados desta medida estão mostrados na TABELA 6.

TABELA 6: Análise elementar e semi-quantitativa realizada por EDX do filme eletrodepositado no catodo de aço inoxidável.

Elemento	%
Ca	98,05
Si	0,964
K	0,338
Fe	0,218
Sr	0,172
Cu	0,105
Ti	0,076
Zn	0,058
Ni	0,012
S	0,010

Os resultados apresentados na TABELA 6 demonstram que o filme formado na superfície do catodo constitui-se majoritariamente do elemento Ca. Desta forma, comprova-se que os íons Ca²⁺ presentes em solução (e que dão origem aos valores de dureza e alcalinidade) são reduzidos na superfície do aço inoxidável, justificando, assim, o decaimento dos parâmetros de dureza e alcalinidade listados na TABELA 5, uma vez que estes parâmetros são medidos em termos de concentração de CaCO₃. É importante salientar que o filme de cálcio eletrodepositado sobre o catodo de aço inoxidável pôde ser removido facilmente quando imerso em uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol/L, não acarretando em nenhum problema quanto às eletrolises

posteriores. Ademais, por se tratar de um reator em fluxo, não é necessário a desmontagem do reator para limpeza do sistema, pois a solução ácida pode ser facilmente circulada dentro do sistema por poucos minutos, evitando-se quaisquer transtornos de ordem mecânica.

No entanto, outro parâmetro que requer atenção especial no tratamento do efluente é o seu odor residual. Conforme apontado anteriormente, o efluente bruto apresentava um odor muito forte e o valor restante de DQO após a coagulação química pode ter sido devido, principalmente, à persistência da terebintina (aguarrás) no efluente tratado.

O limiar de odor da terebintina, ou seja, a menor concentração em sua descrição de cheiro pode ser reconhecida e/ou percebida, foi relatada ser apenas de 0,56 mg/L (RUTH, 1986). Em outras palavras, o odor de terebintina poderia ser perceptível mesmo em concentrações muito baixas, como de fato ocorreu.

A este respeito, embora a eletrólise realizada a $5,0 \text{ mA/cm}^2$ tenha produzido excelentes resultados os quais foram, inclusive, muito semelhantes aos que foram obtidos pela aplicação das outras densidades de corrente, algum odor residual ainda era perceptível, mesmo após 3 h de eletrólise. Os cromatogramas de CLAE registrados no final de todas as eletrólises (FIGURA 9a) mostram claramente uma redução significativa dos picos do cromatograma remanescentes após o processo de coagulação (ou antes da eletrólise), bem como o desaparecimento da maioria dos outros picos. Por outro lado, os picos restantes observados em ~13 min e ~25 min foram detectados apenas nas eletrólises realizadas a $5,0 \text{ mA/cm}^2$ e 20 mA/cm^2 , respectivamente, o que poderia ser uma indicação de que o efluente tratado ainda requer uma análise mais criteriosa.

A partir desta perspectiva, bioensaios de toxicidade com *Artemia salina* realizados em todas as densidades de corrente (FIGURA 9b) mostrou que a densidade de corrente apresenta um papel importante nos perfis de toxicidade característicos do efluente tratado por eletrólise em diferentes períodos de tempo.

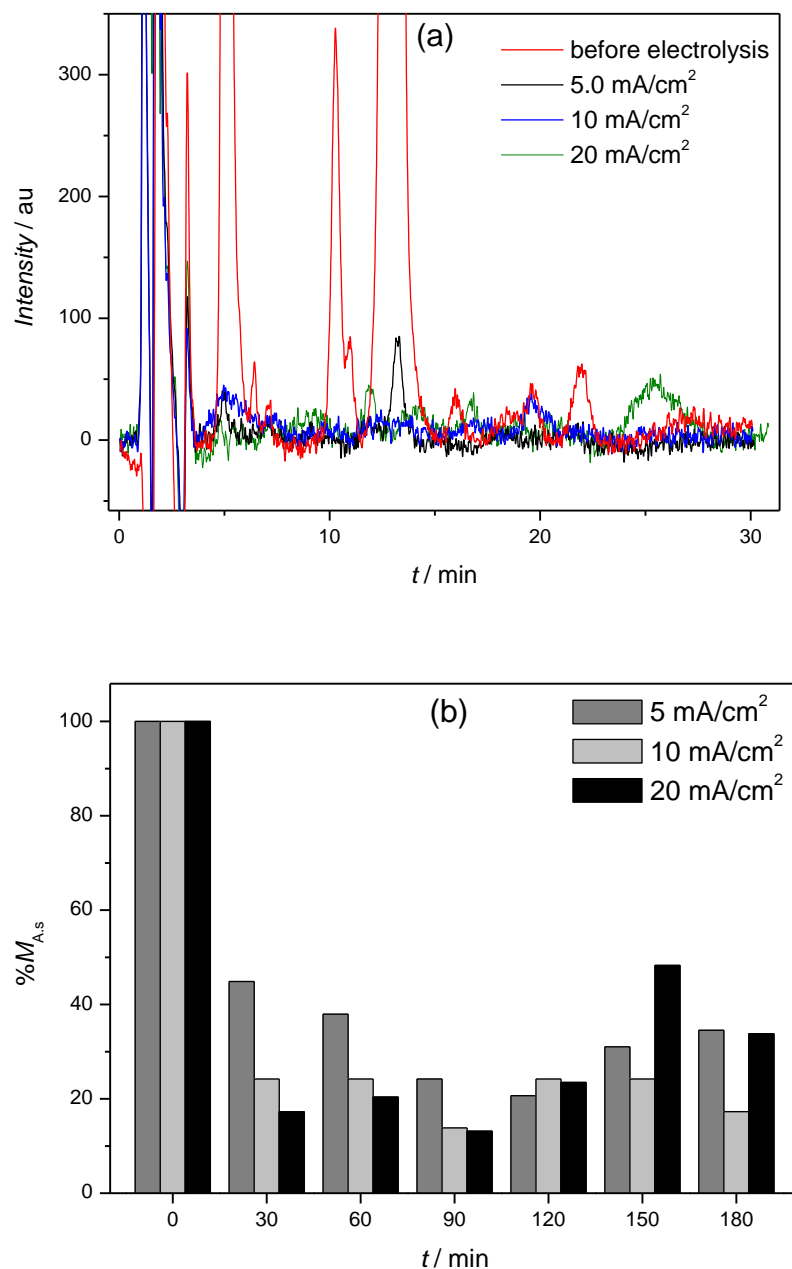


FIGURA 9. (a) Cromatogramas de CLAE e (b) ensaios de toxicidade obtidos em diferentes densidades de corrente no início e o fim de 3 h de eletrólises, realizadas a 5,0 mA/cm², 10 mA/cm² e 20 mA/cm² por injeção direta de alíquotas não diluídas.

Os testes de toxicidade realizados até o tempo de eletrólise de 90 min mostraram uma redução significativa na porcentagem de mortalidade *Artemia salina* (MA.s%) para todas as densidades de corrente investigadas. Foram observadas reduções mais elevadas de toxicidade no final de 90 min para as eletrólises realizados a 10 mA/cm² e 20 mA/cm². Nestas condições, a

mortalidades de apenas ~13% foram alcançadas. Mais importante, os aumentos em %M_{A,S} observados após 90 min de degradação eletroquímica poderiam ser atribuídas à formação de sub-produtos (tais como ácidos carboxílicos), os quais tendem a ser tóxicos para *A. salina* (TROVO *et al.*, 2013).

Portanto, pode concluir-se que a escolha de uma densidade de corrente de 10 mA/cm² (e com tempo de 90 min de eletrólise) é a mais apropriada, tendo em vista não somente a diminuição da mortalidade de *Artemia salina*, mas também porque esta condição proporciona uma condição energeticamente mais favorável do que quando uma densidade de corrente de 20 mA/cm² é aplicada. Por exemplo, os valores correspondentes de CET para densidades de corrente de 5,0 mA/cm², de 10 mA/cm² e 20 mA/cm², foram de 12,7 kWh/kg_{DQO}, 27,2 kWh/kg_{DQO} e 59,1 kWh/kg_{DQO}, respectivamente.

Considerando-se o custo médio de energia elétrica no Brasil (Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL, 2015) e as melhores condições eletroquímicas experimentais relatadas aqui ($i = 10 \text{ mA/cm}^2$ e $t = 90 \text{ min}$), o custo estimado de energia (apenas do reator eletroquímico) necessário para remover a carga orgânica do efluente aqui tratado ($[\text{DQO}]_0 = 225 \text{ mg/L}$) pelo sistema proposto seria de apenas US\$ 1,00/m³.

Após a determinação das condições ótimas de coagulação (12 mL/L) e eletroquímicas (10 mA/cm²), o odor do efluente bruto foi avaliado após a coagulação química e tratamentos eletroquímicos com base na identificação de intermediários voláteis por cromatografia gasosa com detecção por espectroscopia de massas. A FIGURA 10 mostra os resultados dessas medidas.

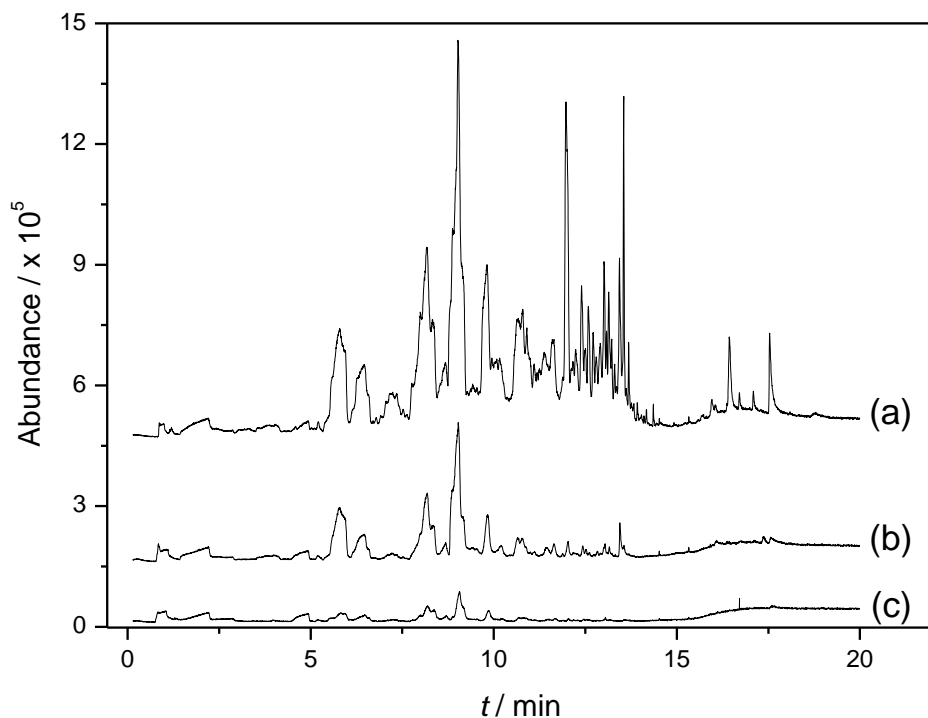


FIGURA 10. Cromatogramas de CG-EM para a identificação de compostos voláteis obtidos (a) do efluente bruto, (b) após o processo de coagulação química e (c) ao final de 180 min de eletrólise. A temperatura e tempo de headspace foram de 60 °C e 60 min, respectivamente.

A FIGURA 10 mostra claramente o desaparecimento dos picos de várias substâncias voláteis como uma função dos diferentes tipos de tratamentos aplicados ao efluente bruto. Dado o forte odor do efluente bruto, seria razoável esperar encontrar inúmeros compostos voláteis, tais como os mostrados na FIGURA 10a. Embora o tratamento por coagulação química tenha levado a uma diminuição significativa na quantidade e intensidade dos picos identificados (FIGURA 10b), observa-se ainda que é bastante evidente que o odor residual perceptível esteja diretamente relacionada com os compostos voláteis que foram encontrados nesta análise. Por outro lado, o cromatograma do efluente tratado após o processo de eletrólise adicional (FIGURA 10c) indicou que a maior parte dos compostos voláteis no efluente foi degradada, deixando apenas alguns poucos traços de substâncias. Neste caso, nenhum odor era perceptível após 180 min de eletrólise. É importante mencionar que a ausência de odor já era perceptível após 60 min de eletrólise.

Um total de 25 compostos diferentes voláteis foi identificado no efluente bruto e a TABELA 7 resume as substâncias mais prováveis identificadas no efluente bruto e depois de cada tratamento.

TABELA 7: Identificação dos principais compostos intermediários voláteis presentes no efluente bruto, após a coagulação química e tratamentos eletroquímicos.

Tempo de retenção (min)	Compostos identificados		
	Efluente bruto	Após coagulação	Após eletrólise
5.59	Xilenos	Xilenos	Pequenos traços
6.30	Xilenos	Xilenos	Pequenos traços
8.12	1-Etil-2-metilbenzeno	1-Etil-2-metilbenzeno	Pequenos traços
8.83	Fenol	Fenol	-
9.78	Mesitileno	Mesitileno	-
11.6	<i>p</i> -cimeno	<i>p</i> -cimeno	-
11.9	<i>n</i> -undecano	-	-
12.4	Benzaldeído	-	-
13.4	Naftaleno	Naftaleno	-

Todos os compostos voláteis identificados e descritos na TABELA 7 são consistentes com a presença de terebintina. Terebintina é um líquido viscoso com um forte odor característico, consistindo tipicamente de solventes aromáticos tais como xilenos, naftalenos, benzenos e que foram identificados no efluente bruto. Além disso, mesitileno, 1-etil-2-metilbenzeno e *p*-cimeno (MIYAZAWA e MUTARA, 2000), que são solventes derivados do benzeno, também foram identificados. A presença de do hidrocarboneto alifático, identificado como o *n*-undecano, também tem sido relatado em terebintina, embora apenas em pequenas quantidades (GERHOL *et al.*, 1964). Fenol e benzaldeído foram identificados como compostos voláteis nesta análise, provavelmente resultante da formação de um subproduto de benzeno. Cabe ressaltar que estes compostos só puderam ser detectados como voláteis

porque foram pré-concentrados sobre a fibra a 60 °C após 60 min. Por exemplo, a mesma análise realizada a temperatura ambiente não apresentou picos de identificação. Os compostos voláteis identificados após eletrólise aparecem como pequenos traços e todas as áreas de picos detectados foram reduzidos em mais de 95%, o que tornaria qualquer odor imperceptível, como era realmente o caso. Os outros dois picos detectados no tempo de retenção de ~9 min e ~10 min foram identificados como compostos derivados de silício, que são tipicamente encontrados na coluna cromatográfica.

Os resultados aqui apresentados mostram claramente que, se a finalidade do tratamento proposto para o efluente de textura acrílica à base de água para descarte em corpos d'água, a utilização do tratamento por coagulação química por si só não seria uma opção adequada. Neste caso, a utilização de um tratamento adicional, tal como a degradação eletroquímica com um eletrodo de DDB, é necessário para eliminar a matéria orgânica residual e reduzir o odor e toxicidade a valores aceitáveis. Por fim, de acordo com os parâmetros analisados que se apresentam dentro do limite de qualidade estabelecido pela USEPA (2012) para reciclagem de água não potável para uso urbano, o descarte deste efluente após o tratamento aqui proposto pode ocorrer em corpos receptores classificados como sendo de água não potável.

Assim tem-se que o uso combinado de métodos de tratamento é bastante viável, visto que os resultados mostraram que o efluente ao final do processo (FIGURA 11) atende as normas padrões para disposição final sem afetar de forma alguma o corpo receptor, além de que quando se compara seu aspecto, antes e ao final dos métodos, observa-se significativa melhora quanto à remoção da cor e ausência de odor.



FIGURA 11 - Resíduo da indústria de tintas antes e após o tratamento por coagulação combinada à degradação eletroquímica.

Uma vez que o tratamento do efluente por coagulação química melhora significativamente os parâmetros de turbidez, alcalinidade, dureza, DQO, TSC, e particularmente de cor (DFZ), a viabilidade de reaproveitamento do efluente tratado por este método combinado ou não com o processo de eletrólise (sob condições otimizadas) foi investigada. Para isso, 20 L do efluente tratado em cada processo foram reutilizados no processo de fabricação de tinta e a qualidade das tintas produzidas (classificadas como "Premium", Semi-brilho) com estes efluentes tratados foram avaliadas de acordo com o controle de qualidade adotado pela empresa (Referência) que as fabrica. Os resultados desta medida, os quais foram fornecidos pela empresa fabricante de tintas, estão resumidos na TABELA 8.

TABELA 8. Resultados obtidos sobre a qualidade das tintas acrílicas a base de água produzidas usando água tratada a partir de processos de coagulação química e eletrólise. Os resultados referem-se às médias de determinação de três ensaios (n = 3).

Parâmetros	Efluente tratado por		Referência
	Coagulação química	Processo Combinado	
Brilho (60°, GU)	28,7	68,7	25-45
Viscosidade (KU)	90,5	94,5	90-100
pH	9,03	9,18	8,7-9,5
Densidade (g/cm ³)	1,05	1,00	1,00-1,10

O brilho da tinta consiste em um parâmetro de qualidade da tinta o qual baseia-se na interação da luz com as propriedades físicas da superfície recoberta. Embora o olho humano seja uma das melhores ferramentas para avaliar diferenças de brilho, o controle por inspeção visual é inadequado uma vez que as condições de avaliação não são claramente definidas e, portanto, pessoas podem ver e julgar de forma diferente. Nesse sentido, o brilho da tinta é determinado projetando-se um feixe de luz com intensidade e ângulo fixos sobre uma superfície e medindo a quantidade de luz refletida a um ângulo igual, mas em direção oposta. Em outras palavras, o brilho da tinta consiste na determinação do grau de reflexão da superfície pintada em relação a padrões pré-estabelecidos em uma escala de unidades de brilho (UB). Neste caso, o brilho das tintas produzidas com as águas tratadas foi realizado com ângulo de inclinação da luz incidente de 60° , o qual é adequado para tintas com brilho intermediário (ou semi-brilho).

A viscosidade da tinta é outro importante parâmetro de qualidade o qual avalia a consistência de uma tinta a partir de medidas de sua viscosidade de acordo com uma escala arbitrária denominada unidades de Krebs (KU – do inglês Krebs Unit). Este parâmetro resulta em um importante papel na qualidade final de superfícies pintadas, pois se a viscosidade da tinta for muito alta, podem ocorrer defeitos no filme, tais como bolhas e textura irregular. Por outro lado, se a viscosidade for muito baixa, a tinta pode escorrer, tornando impossível a obtenção de uma espessura de filme uniforme. Valores de viscosidade em torno de 100 KU são relatados para tintas com boa consistência (McGuinan, 1972). Da mesma forma, os parâmetros físico-químicos de densidade e pH da tinta são extremamente importantes no controle de qualidade das tintas produzidas a base de água. No caso da densidade, como as matérias primas são manipuladas pelas suas massas e o produto final por volume, qualquer variação em seu valor pode ser um indicativo de erros de composição. Já o pH tem sua importância justificada para a prevenção de qualquer reação de neutralização entre a tinta e a natureza alcalina do reboco a qual pode provocar descascamento ou até o descolamento da película da tinta ou da massa de acabamento da parede.

Assim, conforme pode ser observado na TABELA 8, os resultados indicam que a qualidade das amostras de tinta produzidas com o efluente tratado tanto pelo processo de coagulação química como pelo processo combinado estava dentro dos padrões de qualidade adotados pela empresa fabricante. Importante ainda ressaltar que as tintas produzidas foram lacradas e, após cerca de seis meses de sua produção elas foram abertas, e permaneceram com aparência, pigmentação e odor inalterados (FIGURA 12), bem como utilizou-se esta tinta na pintura de tijolos, os quais foram devidamente preparados (reboco e massa corrida) para receber em seguida 5 demãos de tinta, conforme mostrado na FIGURA 12.



FIGURA 12: Tinta após alguns meses fechada (à esquerda), e os tijolos recobertos pela tinta produzida com água após os tratamentos e com a tinta comercial. Todos os recobrimentos foram feitos com um total de 5 demãos de tinta.

Conforme pode-se verificar na Figura 12, a qualidade de acabamento dos recobrimentos com as tintas produzidas não apresentou diferença perceptível por inspeção visual, evidenciando, assim, que o tratamento apenas por coagulação química já é suficiente para obter resultados satisfatórios quando a proposta é o reuso da água na produção de tintas.

Segundo a empresa fabricante de tintas, é natural que alguns poucos ajustes devam ser feitos para obtenção de tintas para comercialização. Por exemplo, o brilho da água tratada pelo método combinado mostrou ser um pouco maior do que o necessário para obtenção de tintas semi-brilho e, portanto, a formulação de tintas com esta qualidade de água deve levar um pouco mais ou um pouco menos de aditivos específicos para ter as características de uma tinta do tipo "*Premium Semi-Brilho*". Nesse sentido,

claramente, os parâmetros avaliados para produção de tintas dependem muito das condições da água que é utilizada. De qualquer forma, por se tratar de uma água reaproveitada de um processo de tratamento, os resultados iniciais foram considerados extremamente promissores e mostraram-se ser de excelente aplicabilidade.

4.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Quando o assunto em questão é tratamento de efluentes por coagulação, muito tem sido debatido sobre o uso de coagulantes naturais, e de toda a problemática relacionada ao uso dos coagulantes químicos. O projeto inicial deste trabalho envolvia o uso de um coagulante natural, a *Moringa oleifera* (MO), uma planta bastante adaptável e típica do cerrado. Seu desenvolvimento ocorre em clima quente e semiárido tropicais em temperaturas na faixa de 25-35 °C, suportando até 48 °C por períodos limitados e que é tolerante a seca, preferindo solos arenosos bem drenados ou solos com terra vegetal, além de se desenvolver em solos argilosos, mas não com excesso de água. Seu crescimento é extremamente rápido, uma vez que ela pode alcançar 4 m em um ano, podendo atingir alturas de 6-15 m (ARANTES, 2010; PRITCHARD *et al.*, 2010).

A propriedade coagulante/floculante das sementes de moringa deve-se à presença de proteínas catiônicas hidrossolúveis. NDABIGENDESERE, NARASIAH e TALBOT, 1995, por meio de diálise demonstraram que a proteína responsável pela purificação da água apresenta peso molecular entre 12 e 14 kDa. Utilizando diversos tipos de solventes (água, éter, acetona clorofórmio, hexano e metanol) na extração do coagulante (proteínas) comprovou-se que somente solução extraída a partir de água apresentou atividade coagulante (OKUDA *et al.*, 1999, NDABIGENDESERE, NARASIAH, 1998; ARANTES, 2010; PRITCHARD *et al.*, 2010).

Na etapa inicial deste trabalho, verificou-se que a remoção eficaz dos sólidos em suspensão presentes no efluente da indústria de tinta pelo uso da MO estava associada à presença de cloreto de cálcio no efluente. Neste sentido, ensaios para otimização da dosagem de MO em diferentes concentrações de cloreto de cálcio foram realizados. Entretanto, quando se

prosseguiu com os estudos e repetiu-se o ensaio de coagulação na condição otimizada, os resultados não se reproduziram.

Como os experimentos foram realizados em épocas diferentes do ano, o primeiro em período de seca, e o último em períodos chuvosos, suspeitou-se que a umidade da semente poderia ser um parâmetro a ser investigado quanto às propriedades coagulantes das sementes de MO. Neste sentido, e considerando-se que o problema de reprodutibilidade dos resultados poderia resultar em prejuízos enormes quanto à qualidade do processo de tratamento proposto nesta dissertação, optou-se em prosseguir o trabalho adotando-se o coagulante químico, o sulfato de alumínio. Felizmente, os resultados apresentados nesta dissertação mostraram que o uso do coagulante químico não representou nenhum problema ambiental, considerando que a concentração residual de alumínio ao final do tratamento esteve bem inferior à concentração relacionada aos possíveis potenciais riscos à saúde humana, evidenciando assim a eficiência do método proposto.

Entretanto, a ideia do uso da MO como coagulante não foi descartada. Nos últimos meses, alguns testes em diferentes condições de secagem da semente de MO, antes do preparo de seu extrato, mostraram-se bastante promissores, o que nos remete a situação inicial deste trabalho a qual vislumbrava-se o uso de coagulantes naturais para a resolução de um sério problema ambiental que envolve não somente o descarte de resíduos tóxicos ao meio ambiente como também ao excessivo consumo de água de indústria têxteis em épocas de escassez de água. Desta forma, todo o trabalho aqui desenvolvido, embora não originalmente pensado ser executado como foi, poderá servir como um importante subsídio para a continuidade desta linha de pesquisa envolvendo, sobretudo, a viabilidade no reuso de água de processo na fabricação de tintas ou de quaisquer outros produtos, quando aplicável.

5 - CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho levaram a concluir que o tratamento do efluente de textura acrílica (efluente bruto) por coagulação química (sulfato de alumínio), na dosagem de 12 mL/L, por si só ou em combinação com métodos eletroquímicos (eletrodo DDB), a 10 mA/cm² durante 90 min, resultou em efluente com qualidade adequada para reutilização e/ou descarte em corpos d'água.

Embora a técnica de coagulação química, aplicada de forma isolada, não atendesse a todos os critérios para descarte, a proposta de reutilização do efluente tratado na produção de tintas à base de água mostrou-se viável. Isto é muito importante, porque permite que o uso excessivo de água na produção industrial seja eliminado/minimizado.

Da mesma forma, a utilização da técnica de coagulação química combinada com a degradação eletroquímica utilizando o eletrodo de DDB para o tratamento de efluente de indústria de tinta mostrou-se bastante satisfatória quando o interesse é tanto o descarte do efluente tratado em corpos de água (água não potável) como sua reutilização na produção de tintas. Neste tratamento o que poderia parecer um problema de alto consumo de energia, mostrou-se bastante viável em função da escolha de um valor de densidade de corrente no qual obtém-se um processo majoritariamente controlado por transporte de massa em regime de fluxo. Por outro lado, os problemas associados com o lodo produzido no processo de coagulação química devem ser levados em consideração. Boas práticas de gestão de lodos residuais, tais como a reciclagem e reutilização (DASSANAYAKE *et al.*, 2015) também são medidas necessárias e que representam desafios adicionais no processo de tratamento de efluentes complexos, tais como os de indústria têxtil.

Portanto, em geral, os resultados descritos nesta dissertação representam uma das possíveis contribuições para resolver um problema ambiental, que é o de preservar o recurso natural mais importante para a sobrevivência de todos os seres vivos na Terra, ou seja, a água. A este respeito, a proposta de reutilização de águas residuais tratadas parece ser o caminho mais adequado a ser seguido na investigação sobre gestão ambiental relacionada ao uso de água na indústria.

CAPÍTULO 6

6 - REFERÊNCIAS

ABRAFATI, 2015. Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas, ABRAFATI. Indicadores de mercado: números do setor. Acesso em janeiro 2016. <<http://www.abrafati.com.br/indicadores-do-mercado/numeros-do-setor/>>

ABOULHASSAN, M. A., SOUABI, S., YAACOUBI, A., BAUDU, M. "Improvement of paint effluents coagulation using natural and synthetic coagulant aids". J. Hazard. Mater. B138: 40-45, 2006.

ARANTES, C. C. **Utilização de coagulantes naturais à base de sementes de *Moringa oleífera* e Tanino como auxiliares da filtração em mantas não tecidas.** Campinas, 2010. Dissertação de Mestrado (Engenharia Civil), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010. 128 p. [Orientador: Prof. Dr. José Euclides Stipp Paterniani].

AKYOL, A. "Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation. Desalination. 285: 91-99, 2012.

ALALM, G., TAWFIK, A., OOKAWARA, S., "Comparison of solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: Operational conditions, kinetics, and costs". Journal of Water Process Engineering. 8: 55-63, 2015.

ALI, M.T, FATH, H.E.S., ARMSTRONG, P.R. "A comprehensive technological review of indirect solar desalination." Renew. Sust. Energ. Rev. 15: 4187-4199, 2011.

ANEEL 2015. Agência Nacional de Energia Elétrica. Acesso em dezembro de 2015: <http://www.aneel.gov.br/493.htm>.

ANDRADE, L. S.; MORAES, M. C., ROCHA-FILHO, R. C., FATIBELLO-FILHO, O., CASS, Q. B. "A multidimensional high performance liquid chromatography method coupled with amperometric detection using a boron-doped diamond

electrode for the simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim in bovine milk." *Anal. Chim. Acta.* 654: 127-132, 2009.

AQUINO, J. M., ROCHA-FILHO, R. C., RUOTOLO, L. A. M., BOCCHI, N., BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β -PbO₂ and DSA anodes". *Chem. Eng. J.* 251: 138-145, 2014.

BASU, S., MUKHERJEE, S., KAUSHIK, A., BATRA, V. S., BALAKRISHNA, M. "Integrated treatment of molasses distillery wastewater using microfiltration (MF)". *J. Environ. Manag.* 158: 55-60, 2015.

BHATTI, Z.A., MAAHMOOD, Q., RAJA, I.A. "Sewage water pollutants removal efficiency correlates to the concentration gradient of amendments." *J. Chem. Soc. Pak.* 41: 665-673, 2009.

CAÑIZARES, P., GARCÍA-GOMES, J., DE MARCOS, I. F., RODRIGO, M. A., LOBATO, J. "Measurement of mass-transfer coefficients by an electrochemical technique". *J. Chem. Educ.* 83: 1204-1207, 2006.

CIULLO, P.A. **Industrial Minerals and Their Uses: A Handbook and Formulary**, Westwood, New Jersey, 157, (ed). 1996.

DASSANAYAKE, K. B., JAYASINGUE, G.Y., SURAPANENI, A., HETHERINGTON, C. "A review on alum sludge reuse with special reference to agricultural applications and future challenges". *Waste Manag.* 38: 321-335, 2015.

DE AMORIM, K. P., ROMUALDOL, L. L., ANDRADE, L. S. "Performance and Kinetic-Mechanistic Aspects in the Electrochemical Degradation of Sulfadiazine on Boron-Doped Diamond. Electrode". *J. Braz. Chem. Soc.* 25: 1484-1492, 2014.

DE AMORIM, K. P., ROMUALDOL, L. L., ANDRADE, L. S. "Electrochemical degradation of sulfamethoxazole and trimethoprim at boron-doped diamond

electrode: Performance, kinetics and reaction pathway". *Sep. Purif. Technol.* 120: 319-327, 2013.

DEY, B. K., HASHIM, M. A., HASAN, S., GUPTA, B. S. "Microfiltration of water-based paint effluents". *Adv. Environ. Res.* 8: 455-466, 2004.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2ª. Ed, vol. 01. São Carlos: RiMa, 2005. 792p.

DIAMADOPOULOS, E., BARNDÖK, H., XEKOUKOULOTAKIS, N. P., MANTZAVINOS, D. 2009. "Treatment of ink effluents from flexographic printing by lime precipitation and boron-doped diamond (BDD) electrochemical oxidation". *Water. Sci. Technol.* 60: 2477-2483, 2009.

EL-ASHTOUKHY, E-S. Z., AMIM, N. K., FOUAD, Y. O. 2015. "Treatment of real wastewater produced from Mobil car wash station using electrocoagulation technique". *Environ. Monit. Assess.* 187, 628, 2015.

EL-GOHARY, F., TAWFIK, A. "Decolourisation and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process." *Desalination*, 249: 1159–1164, 2009.

FERSI, C., DHAHBI, M. "Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse." *Desalination*, 222: 263-271, 2008.

FRANCA, R. D. G., VIEIRA, A., MATA, A. M. T., CARVALHO, G. S., PINHEIRO, H. M., LOURENÇO, N. D. "Effect of an azo dye on the performance of an aerobic granular sludge sequencing batch reactor treating a simulated textile wastewater". *Water Res.* 85: 327-336, 2015.

FREITAS, T. K. F. S., OLIVEIRA, V. M., SOUZA, M. T. F., GERALDINO, H. C. L., ALMEIDA, V. C., FÁVARO, S. L., GARCIA, J. C. "Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of industrial textile wastewater

using okra (*A. esculentus*) mucilage as natural coagulant". *Ind. Crop. Prod.*, 76: 538-544, 2015.

GATSIOS, E., HAHLADAKIS, J. N., GIDARAKOS, E. "Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals". *Journal of Environmental Management* 154: 117-127, 2015.

GERHOL, H.D., SCHREINER, E.J., MCDERMOTT, R.E., WINIESKI, J.A.. "Breeding Pest-Resistant Trees: Proceedings of a N.A.T.O. and N.S.F"., Pergamon Press, Oxford, 199, 1964 (ed) 1964.

GUPTA, V. K., KHAMPARIA, S., TYAGI, I., JASPAL, D., MALVIYA, A. 2015. "Decolorization of mixture of dyes: A critical review." *Global J. Environ. Sci. Manage.* 1 (1): 71-94, 2015.

HAN, G., LIANG, C., CHUNG, T., WEBER, M., STAUDT, C., MALETZKO, C. "Combination of forward osmosis (FO) process with coagulation/ flocculation (CF) for potential treatment of textile wastewater." *Water Res.* 91: 361-370, 2016.

HARRELKAS, P., AZIZI, A., YAACOUBI, A., BENHAMMOU, A., PONS, M. N. "Treatment of textile dye effluents using coagulation– flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon." *Desalination*, 235: 330-339, 2009.

HAYAT, H., MAHMOOD, Q., PERVEZ, A., BHATTI, Z. A., BAIG, S. A. 2015. "Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment." *Sep. Purif. Technol.* 154: 149-153, 2015.

ISO – International Standards Organization, ISO 7887: Water quality – Examination and Determination of Colour, 3rd ed., ISO, Geneva, 2011.

JEWELL, L. L., FASEMORE, O. A., GLASSER, D., HILDEBRANDT D., HERON, L., WYK, N. VAN, COORAY, B. "Toward zero waste production in the paint industry". *Water Sa.* 30: 643-647, 2004.

KAPALKA, A., FOTI, G., COMNINELLIS, C. "Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment." *J. Appl. Electrochem.* 38: 7-16, 2008.

KHOUNI, I., MARROT, B., MOULIN, P., AMAR, R. B. "Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes." *Desalination*, 268 (1-3) 27-37, 2011.

KEHINDE, F.O., AZIZ, H.A. "Classical optimization of process variables in the treatment of real textile wastewater using clinoptilolite." *J. Environ. Chem. Eng.* in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.08.019>, 2015.

KHANDEGAR, V., SAROHA, A. K., 2013. "Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review." *J. Environ. Manag.* 128: 949-963, 2013.

KURODA, K., CHOSEI, T., NAKAHARA, N., HATAMOTO, M., WAKABAYASHI, T., KAWAI, T., ARAKI, N., SYUTSUBO, K., YAMAGUCHI, T. "High organic loading treatment for industrial molasses wastewater and microbial community shifts corresponding to system development". *Bioresource Technol.* 196: 225–234, 2015.

KURT, U., AVSAR, Y., GONULLU, M. T. "Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types". *Chemosphere.* 64: 1536–1540, 2006.

LEE, C. S., ROBINSON, J., CHONG, M. F. "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters." *Process Saf. Environ.* 92, 489-508. 2014.

LEWAN, L., ANDERSSON, M., MORALESGOMEZ, P. "The use of *Artemia salina* in toxicity testing." *Atla-Altern. Lab. Anim.* 20, 297-301, 1992.

LI, H., LIU, S., ZHAO, J., FENG, N. "Removal of reactive dyes from wastewater assisted with kaolin clay by magnesium hydroxide coagulation process." *Colloid Surface A*, in press, <http://dx.doi:10.1016/j.colsurfa.2016.01.048>.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos da qualidade e tratamento de água**. 3ª. ed. Campinas – SP: Editora Átomo, 2010. 494p.

LUCIDO, G. L. A. **Avaliação de Metodologia para Controle e Medição de Cor em Efluentes Têxteis**. Rio de Janeiro, 2010. 135p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.[Orientadora: Profª. Dsc. Daniele Maia Bila].

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

MANENTI, D. R., SOARES, P. A., MÓDENES, A. N., ESPINOZA-QUIÑONES, F. R., BOAVENTURA, R. A. R., BERGAMASCO, R., VILAR, V. J. P. "Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)-organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment." *Chem. Eng. J.* 266: 203-212, 2015.

MATHEWS, R.S. "*Artemia salina* as a test organism for measuring superoxide mediated toxicity" *Free. Radical. Bio. Med.* 18: 919-922, 1995.

MEDEIROS, R. A. **Desenvolvimento de procedimentos eletroanalíticos para a determinação de antioxidante dopado com boro**. São Carlos, 2011.

155 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011. [Orientador: Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho].

MCGUINAN, J. P. 1972. Chapter 3.2 - Paint Testing Manual. In: Viscosity and Consistency. G. G. Sward, editor. ASTM, 188.

MILAČIČ, R. 2005. Chapter 3.2 - Handbook of elemental speciation II. Species in the environment, food, medicine and occupational health. In: Speciation of aluminum. Cornelis R., Crews H., Caruso J., Heumann K. G., editors. Chichester, John Wiley & Sons, 7.

Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011, Dispõe sobre as condições e padrão de lançamento de efluentes Complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da União**, Brasília, 16 de Maio 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 26 de abril de 2012.

MIYAZAWA, M.E., MURATA, T. 2000. Biotransformation of b-myrcene by larvae of common cutworm (Spodoptera litua). J. Agr. Food Chem. 48, 123-125.
MO, J., HWANG, J-E., JEGAL, J., KIM, J. "Pretreatment of a dyeing wastewater using chemical coagulants". Dyes Pigments. 72: 240-245, 2007.

MORSHEDI, D., MOHAMMADI, Z., BOOJAR, M. M. A., ALIAKBARI, F. "Using protein nanofibrils to remove azo dyes from aqueous solution by the coagulation process". Colloids and Surf. B: Bioint. 112: 245-254, 2013.

MURALIMOHAN, N., PALANISAMY, T. " Treatment of textile effluent by natural coagulants in Erode District." Asian J. Chem. 26: 911-914.

NDABIGENGESERE A., NARASIAH S. K., TALBOT, B. G. "Active agentes and mechanism of coagulation of turbid Waters using *Moringa oleifera*." Pergamon. 29: 703-710, 1995.

NDABIGENGESERE A.; NARASIAH S. K. "Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds." Pergamon. 32: 781-791, 1998.

OKUDA, T.; BAES, A. U. M.; NISHIJIMA, W. M.; OKADA, M. M.; "Improvement of extraction method of coagulation active components from *Moringa oleifera* seed." Pergamon, 33: 3373-3378, 1999.

PANG, Y. L., ABDULLAH, A. Z. 2013. "Fe³⁺ doped TiO₂ nanotubes for combined adsorption-sonocatalytic degradation of real textile wastewater." Appl. Catal. B-Environ., 129: 473-481, 2013.

PAULA, H. M., ILHA, M. S. O., ANDRADE, L. S. "Concrete plant wastewater treatment process by coagulation combining aluminum sulfate and *Moringa oleifera* powder." Journal of Cleaner Production. 76: 125-130, 2014.

PEREIRA, G. F., ROCHA-FILHO, R. C., BOCCHI, N., BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode." Chem. Eng. J. 198-199: 282-288, 2012.

PRITCHARD, M.; CRAVEN, T.; MKANDAWIRE, T.; EDMONDSON, A. S.; J.G. O'NEILL, J. G.; "A study of the parameters affecting the effectiveness of *Moringa oleifera* in drinking water purification." Physics and Chemistry of the Earth, 35: 791-797, 2010.

RODRÍGUEZ-CHUECA, J., POLO-LÓPEZ, M. I., MOSTEO, R., ORMADA, M.P., FERNÁNDEZ-ILBÁÑEZ, P. 2014. Disinfection of real and simulated urban wastewater effluents using a mild solar photo-Fenton. Appl. Catal. B-Environ. 150-151: 619-629, 2014.

RUTH, J. H. 1986. Odor Thresholds and Irritation Levels of Several Chemical Substances: A Review. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 47, A142-A156.

SAE, 2015, Superintendência Municipal de Água e Esgoto, SAE. Acesso em dezembro de 2015. <http://www.saecatalao.com.br/portal/index.php>.

SAHU, O.P., CHAUDHARI, P.K. "Review on Chemical treatment of Industrial Waste Water." J. Appl. Sci. Environ. Manage. 17 (2): 241-257, 2013.

SANGHI, R., BHATTACHARYA, B., "Comparative evaluation of natural polyelectrolytes psyllium and chitosan as coagulant aids for decolourization of dye solutions." Water Qual. Res. J. Can. 40, 97-101, 2005.

SÄRKKÄ, H., BHATNAGAR, A., SILLANPÄÄ, M. "Recent developments of electro-oxidation in water treatment — A review." J. Electroanal. Chem. 754: 46-56, 2015.

SIMATE, G. S. "The treatment of brewery wastewater for reuse by integration of coagulation/flocculation and sedimentation with carbon nanotubes 'sandwiched' in a granular filter bed." J. Ind. Eng. Chem. 21: 1277-1285, 2015.

SUKSAROJ, C., HERAN, M., ALLEGRE, C., PERSIN, F. "Treatment of textile plant effluent by nanofiltration and/or reverse osmosis for water reuse." Desalination 178: 333-341, 2005.

SCHAEFFER, L. Chapter 42 – Hiding Power. In: Paint and coating testing manual. Koleske JV, editor.: ASTM International, 492. 1995.

TROVÓ, A. G., GOMES, O. J., MACHADO, A. E. H. "Treatment of Effluent from a Factory of Paints Using Solar Photo-Fenton Process. Int. J. Photoenergy." 2013: 1-9, 2013.

UNESCO 2015, The United Nations World Water Development Report 2015. Acessado em novembro de 2015: <<http://unesdoc.unesco.org/images/0023/002318/231823E.pdf>>

USEPA, U.S. Environmental Protection Agency, 2012. Guidelines for Water Reuse. EPA. EPA/600/R-12/618, September 2012. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.

VERMA, A.K., DASH, R.R., BHUNIA, P. "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters." *J. Environ. Manag.* 93: 154-168, 2012.

YANG, Q., XIONG, P., DING, P., CHU, L., WANG, J. "Treatment of petrochemical wastewater by microaerobic hydrolysis and anoxic/oxic processes and analysis of bacterial diversity," *Bioresource Technology* 196: 169–175, 2015.

YEAP, K. L., TENG, T. T., POH, B. T., MORAD, N., LEE, K. E. "Preparation and characterization of coagulation/flocculation behavior of a novel inorganic-organic hybrid polymer for reactive and disperse dyes removal" *Chem. Eng. J.* 243: 305-314, 2014.

ZAHRIM, A. Y., TIZAOUI, C., HILALI, N. "Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: A review. *Desalination*".266: 1-16, 2011.

ZODI, S., POTIER, O., LAPICQUE, F., LECLERC, J-P. "Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: Effect of operating parameters on the sludge settling characteristics." *Sep. Purif. Technol.* 69: 29-36 2009.

ZONGO, I., MAIGA, A. H., WÉTHÉ, J., VALENTINA, G., LECLERC, J-P., PATERNOTTE, G., LAPICQUE, F. "Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: Compared variations of COD levels, turbidity and absorbance." *J. Hazard. Mater.* 169: 70-76, 2009.

2030 WRG (2030 Water Resources Group), 2009. *Charting our water future: Economic frameworks to inform decision-making.* Washington, DC, 2030 WRG.