



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO (UFCAAT)  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

**Larissa Ferreira da Silva**

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE TINTA POR  
PROCESSOS CONJUGADOS DE COAGULAÇÃO E OXIDATIVO  
AVANÇADO**

CATALÃO – GO

2024



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO

### INSTITUTO DE FÍSICA

Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, número 1120, - Bairro Setor Universitário, Catalão/GO, CEP 75704-020  
Telefone: - - <https://www.ufcat.edu.br>

#### TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA)

#### **TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DE TESES E DISSERTAÇÕES DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO (UFCAT)**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Catalão (UFCAT) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFCAT), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei 9.610/98, 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.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFCAT é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o(a) autor(a) e o(a) orientador(a) Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

#### 1. Identificação do material bibliográfico

Tese

#### 2. Nome completo do autor:

LARISSA FERREIRA DA SILVA

#### 3. Título do trabalho

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE TINTA POR PROCESSOS CONJUGADOS DE COAGULAÇÃO E OXIDATIVO AVANÇADO

#### 4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento: [ X ] SIM [ ] NÃO<sup>1</sup>

[<sup>1</sup>] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

**O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.**

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

**Obs.: Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor**



Documento assinado eletronicamente por **Larissa registrado(a) civilmente como Larissa Ferreira da Silva, Usuário Externo**, em 06/06/2024, às 10:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **PETRUS HENRIQUE RIBEIRO DOS ANJOS, Coordenador(a) de Curso**, em 06/06/2024, às 10:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufcat.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufcat.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0075425** e o código CRC **91E81D17**.

**Larissa Ferreira da Silva**

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE TINTA POR  
PROCESSOS CONJUGADOS DE COAGULAÇÃO E OXIDATIVO  
AVANÇADO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Exatas e Tecnológicas, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Catalão (UFCAT) como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências Exatas e Tecnológicas. Área de concentração: Metodologia da Ciência e Engenharia de Materiais.

**Orientador:** Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade.

**CATALÃO – GO**

**2024**

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

Silva, Larissa Ferreira da  
Tratamento de efluente de indústria de tinta por processos conjugados de coagulação e oxidativo avançado / Larissa Ferreira da Silva. - 2024.  
87. f.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Santos Andrade.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Catalão, Instituto de Física, Catalão, Programa de Pós-Graduação em Ciências Exatas e Tecnológicas, Catalão, 2024.

Inclui fotografias, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Efluente real. 2. Cloreto férrico. 3. Foto-Fenton. 4. Eletroquímico. 5. Foto-Fenton modificado. I. Andrade, Leonardo Santos, orient. II. Título.

CDU 669



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE FÍSICA

**ATA DE DEFESA DE TESE**

Ata nº 19 da sessão de Defesa de Tese de Doutorado aluna **LARISSA FERREIRA DA SILVA**, que confere o título de Doutor em **CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**, na área de concentração **Metodologia da Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aos **trinta dias do mês de junho do ano de dois mil e vinte dois**, a partir das **treze horas e trinta minutos**, em sala virtual, realizou-se a sessão pública de Defesa de Tese intitulada “**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE TINTA POR PROCESSOS CONJUGADOS DE COAGULAÇÃO E OXIDATIVO AVANÇADO**” nas dependências da Universidade Federal de Catalão, onde os programas de pós-graduação stricto sensu em funcionamento encontram-se provisoriamente vinculados à Universidade Federal de Goiás, em virtude de procedimentos técnicos relacionados à CAPES, já sendo realizada a transferência da Biblioteca Digital de Dissertações e Teses (BDTD). Assim, justifica-se os nomes das instituições neste documento, uma no cabeçalho (UFG), outra no corpo do texto (UFCAT). Os trabalhos foram instalados pelo Orientador Professor Doutor **LEONARDO SANTOS ANDRADE (UFCAT)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor **CRISTIANO MORITA BARRADO (UFCAT)**, membro titular **interno**, Professor Doutor **ANTOVER PANAZZOLO SARMENTO (UFCAT)**, membro titular **externo**, Professor Doutor **ALAM GUSTAVO TROVO (UFU)**, membro titular **externo**, Professor Doutor **LUCIO CÉSAR DE ALMEIDA (UEL)**, membro titular **externo**. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Tese, tendo sido a candidata **APROVADA** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor **LEONARDO SANTOS ANDRADE**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos **trinta dias do mês de junho do ano de dois mil e vinte dois**.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Leonardo Santos Andrade, Professor do Magistério Superior**, em 04/07/2022, às 10:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Antover Panazzolo Sarmento, Professor do Magistério Superior**, em 04/07/2022, às 14:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alam Gustavo Trovó, Usuário Externo**, em 06/07/2022, às 07:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cristiano Morita Barrado, Professor do Magistério Superior**, em 09/07/2022, às 14:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2923009** e o código CRC **55B1824C**.

**Referência:** Processo nº 23070.027066/2022-32

SEI nº 2923009

Os Programas de Pós-Graduação stricto sensu em funcionamento na Universidade Federal de Catalão (UFCAT), em virtude de procedimentos técnicos relacionados à CAPES, continuam provisoriamente vinculados à Universidade Federal de Goiás (UFG), por isso, todos os elementos pré-textuais do trabalho apresentado estão identificados como Universidade Federal de Goiás/Universidade Federal de Catalão em implantação, em função da migração da BDTD ter ocorrido a partir de 16 de agosto de 2021, assim como pelo fato das pesquisas e produtos serem realizados na UFCAT.

**DEDICATÓRIA**

À minha maior realização, minha filha Maria Beatriz.

## 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.

Rívia, Yagly, Kamila, Maíra, Thiago Felipe pela amizade, compreensão, paciência e carinho.

Ao Prof. Dr. Antonio Eduardo por todo auxílio no desenvolvimento deste trabalho, por sua dedicação, paciência e ensinamentos que foram indispensáveis para que o presente trabalho se concretizasse.

Ao LAFOT pela concessão de empréstimo de reator, radiômetro e reagentes.

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

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

Aos professores do PPGCET pela dedicação e grande contribuição em minha formação profissional e conhecimento que adquiridos durante todo o Doutorado.

À UFG Regional Catalão em especial ao PPGCET e todos os docentes ligados ao programa que de alguma forma contribuíram para minha formação.

A Capes pelo apoio financeiro.

A todos muito obrigada...

## **EPÍGRAFE**

“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

Atualmente, propostas de tratamentos de efluentes têm sido realizadas e investigadas especialmente considerando-se as crises hídricas que ocorreram e que têm se tornado cada vez mais recorrente. Nesse sentido, o presente trabalho propõe o emprego combinado das técnicas de coagulação e processos oxidativos avançados (POA's) no tratamento de um efluente real de indústria de tintas. Inicialmente, realizou-se a obtenção das melhores condições experimentais da coagulação, onde empregou-se o coagulante químico  $\text{FeCl}_3$  na concentração de 400 mg/L, o qual resultou na remoção 99,9 % da turbidez, 98,6 % de sólidos totais e de toda cor aparente. Em continuidade, considerando a permanência do odor característico e da DQO (645,2 mg/L), prosseguiu-se com o emprego dos POA, onde foram investigados os processos foto-Fenton, foto-Fenton modificado e eletroquímico, bem como as combinações foto-eletro-Fenton e foto-eletro-Fenton modificado. Inicialmente, foram realizados ensaios para definições das condições experimentais ideais de cada processo individualmente, bem como para definição da fonte de radiação (artificial ou solar), obtendo-se resultados que indicaram que o uso da radiação solar apresenta desempenho melhor ou igual aos obtidos com a radiação artificial, o que nos levou a optar por seguir os experimentos posteriores utilizando a radiação solar, minimizando assim o consumo energético do processo, além de ter como fonte o sol uma energia ambientalmente limpa e gratuita. Além disso, foi possível investigar o emprego de agente complexante (o ligante oxalato), para suprir a limitação de se operar em meio fortemente ácido ( $\text{pH}=3$ ), onde o emprego do ferrioxalato de potássio ( $[\text{FeO}_x] = 0,4 \text{ mmol/L}$ ), ou simplesmente pela adição in situ do ligante (ácido oxálico) na proporção de 1:9, torna possível seu emprego em  $\text{pH} = 5$ , apresentando eficiência satisfatória na remoção de matéria orgânica. Assim, a combinação com melhor desempenho no tratamento do efluente real de indústria de tintas foi o processo de coagulação química combinado ao processo foto-eletro-Fenton modificado solar ( $[\text{FeO}_x] = 0,4 \text{ mmol/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \text{ g/L}$ ,  $i = 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\text{pH} = 5$ , eletrólito suporte  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol/L}$  a uma irradiância de  $40,5 \text{ J/cm}^2$ ). Nessas condições, o efluente tratado resultou na remoção de 92% da DQO, 99,9 % da turbidez, remoção completa da cor aparente e odor (percepção olfativa). Portanto, o emprego das técnicas combinadas no tratamento do efluente de uma indústria de tintas se mostrou satisfatório e bastante promissor para aplicações em plantas de tratamento.

**Palavras-chave:** Efluente real, cloreto férrico, foto-Fenton, eletroquímico, foto-Fenton modificado, eletrodo de diamante.

## ABSTRACT

In recent years, the search for new processes in the treatment of industrial effluents has become quite promising, especially considering the water crises that have occurred and that have become increasingly recurrent. In this sense, the present work proposes the combined use of coagulation techniques and advanced oxidative processes (AOP) in the treatment of a real effluent from the paint industry. Initially, the best experimental conditions for coagulation were obtained, using the chemical coagulant  $\text{FeCl}_3$  at a concentration of 400 mg/L, which resulted in the removal of 99.9% of turbidity, 98.6% of total solids and any apparent color. Continuing, considering the persistence of the characteristic odor and COD (645.2 mg/L), the use of AOP was continued, where the photo-Fenton, modified photo-Fenton and electrochemical processes were investigated, as well as the photo combinations -electro-Fenton and photo-electro-Fenton modified. Initially, tests were carried out to define the ideal experimental conditions of each process individually, as well as to define the radiation source (artificial or solar), which obtained results that indicated that the use of solar radiation presents better or equal performance to those obtained with artificial radiation, which led us to choose to follow the later experiments using solar radiation, thus minimizing the energy consumption of the process, in addition to having the sun as a source. Furthermore, it was possible to investigate the use of a complexing agent (the oxalate ligand), to overcome the limitation of operating in a strongly acidic medium (pH=3), where the use of potassium ferrioxalate ( $[\text{FeOx}] = 0.4 \text{ mmol/L}$ ), or simply by the in situ addition of the ligand (oxalic acid) in the proportion of 1:9, makes its use possible at pH = 5, presenting satisfactory efficiency in the removal of organic matter. Thus, the combination with the best performance in the treatment of real effluent from the paint industry was the chemical coagulation process combined with the photo-electro-Fenton modified Solar process ( $[\text{FeOx}] = 0.4 \text{ mmol/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2, 0 \text{ g/L}$ ,  $i = 5 \text{ mA/cm}^2$ , pH = 5, supporting electrolyte  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ mol/L}$  at an irradiance of  $40.5 \text{ J/cm}^2$ ). Under these conditions, the treated effluent resulted in the removal of 92% of COD, 99.9% of turbidity, complete removal of apparent color and odor (olfactory perception). Therefore, the use of combined techniques in the treatment of effluent from a paint industry proved to be satisfactory and very promising for applications in treatment plants.

**Keywords:** Coagulation, paint industry wastewater, photo-Fenton, electrochemical, advanced oxidative process, diamond electrode.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Rio Virmond, Virmond–PR, após contaminação química causada por acidente com tinta em uma serraria próxima .....	19
<b>Figura 2:</b> Esquema ilustrativo da formação da Dupla Camada Elétrica.....	32
<b>Figura 3:</b> Diagrama de especiação das espécies de ferro hidroxiladas em função do pH em uma solução contendo $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Fe}^{3+}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , obtido pelo MINEQL <sup>+</sup> software .....	38
<b>Figura 4:</b> Jar Test utilizado nos ensaios de coagulação. ....	48
<b>Figura 5:</b> Reator fotoquímico de bancada empregado nos ensaios foto-Fenton. ....	49
<b>Figura 6:</b> Reator concentrador parabólico composto empregado nos ensaios foto-Fenton Solar.....	50
<b>Figura 7:</b> Imagens do sistema experimental e do reator utilizado no processo eletroquímico (eletrólise) .....	52
<b>Figura 8:</b> Fotografias do sistema experimental utilizado nos ensaios de POA.....	54
<b>Figura 9:</b> Foto do efluente após o ensaio de coagulação após a adição de diferentes dosagens de coagulante: 1) 100mg/L, 2) 200mg/L, 3) 300mg/L, 4) 400mg/L, 5) 500mg/L e 6) 600 mg/L respectivamente.....	58
<b>Figura 10:</b> Influência das concentrações de $\text{Fe}^{2+}$ (a) e $\text{H}_2\text{O}_2$ (b) na remoção de matéria orgânica (expressa em DQO) mediada pelo processo foto-Fenton (radiação artificial). a) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,6 \text{ g/L}$ ; b) $[\text{Fe}^{2+}] = 105 \text{ mg/L}$ . $[\text{DQO}]_0 = 680 \text{ mg/L}$ . ....	60
<b>Figura 11:</b> Experimentos controle (hidrólise, $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ , Fenton e fotólise) na degradação de matéria orgânica (expressa em DQO). $[\text{Fe}^{2+}] = 105 \text{ mg/L}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,6 \text{ g/L}$ e , $[\text{DQO}]_0 = 680 \text{ mg/L}$ .....	62
<b>Figura 12:</b> Influência das concentrações de $\text{Fe}^{2+}$ (a) e $\text{H}_2\text{O}_2$ (b) na remoção da matéria orgânica (expressa em DQO) mediada pelo processo foto-Fenton Solar. (a) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,6 \text{ g/L}$ ; (b) $[\text{Fe}^{2+}] = 105 \text{ mg/L}$ . $[\text{DQO}]_0 = 680 \text{ mg/L}$ .....	63
<b>Figura 13:</b> Comparação da influência da fonte de radiação (■) artificial e (●) solar. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \text{ g/L}$ e $[\text{Fe}^{2+}] = 105 \text{ mg/L}$ . ....	65
<b>Figura 14:</b> Espectro de transmitância obtido para o complexo ferrioxalato de potássio, $(\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ por FT/IR.....	66
<b>Figura 15:</b> DQO normalizada em função do tempo para a degradação do efluente de tintas após tratamento por coagulação química obtidos após experimento foto-Fenton em diferentes pH. $[\text{FeOx}] = 0,7 \text{ mmol/L}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,6 \text{ g/L}$ $[\text{DQO}]_0 = 651,2 \text{ mg/L}$ . ....	67
<b>Figura 16:</b> Diagrama de especiação das espécies de ferro na presença de oxalato ( $3,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ), obtido pelo software MINEQL <sup>+</sup> .....	69
<b>Figura 17:</b> Experimentos de avaliação da concentração inicial do FeOx. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,6 \text{ g/L}$ e $\text{pH} = 5$ . $[\text{DQO}]_0 = 651,2 \text{ mg/L}$ .....	69
<b>Figura 18:</b> Experimento de avaliação da proporção de ferro e ácido oxálico: $[\text{FeSO}_4] = 105 \text{ mg/L}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,6 \text{ g/L}$ , $\text{pH} = 5$ . $[\text{DQO}]_0 = 651,2 \text{ mg/L}$ .....	70
<b>Figura 19:</b> Eletrólise do efluente real de indústria de tintas. $i = 25 \text{ mA/cm}^2$ , $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol/L}$ (eletrolito suporte).....	71
<b>Figura 20:</b> Estudo comparativo dos POA: (■) A (foto-Fenton solar); (●) B (foto-Fenton solar modificado); (▲) C (Eletroquímico); (▼) D (foto-eleto-Fenton solar) e (◆) E (foto-eleto-	

Fenton modificado solar).  $[DQO_0] = 645,2 \text{ mg/L}$ ,  $[FeSO_4] = 105 \text{ mg/L}$ ,  $[H_2O_2] = 2 \text{ g/L}$ ,  
 $[FeOx] = 0,4 \text{ mmol/L}$  e  $i = 5 \text{ mA/cm}^2$  .....72

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Classificação dos POA convencionais.....	35
<b>Tabela 2:</b> Lista de reagentes utilizados no trabalho.....	46
<b>Tabela 3:</b> Características do resíduo industrial de tintas.....	47
<b>Tabela 4:</b> Resultados obtidos do tratamento do efluente bruto a partir de diferentes dosagens de coagulante químico adicionadas ao efluente bruto. ....	57
<b>Tabela 5:</b> Valores de número de onda para o complexo ferrioxalato de potássio teóricos e obtidos pelo espectro FT/IR .....	66
<b>Tabela 6:</b> Valores de turbidez ao final de cada ensaio do processo foto-Fenton Solar modificado. $[\text{FeOx}] = 0,7 \text{ mmol/L}$ , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,6 \text{ g/L}$ , $[\text{DQO}]_0 = 651,2 \text{ mg/L}$ , Turbidez inicial = 18 NTU.....	67
<b>Tabela 7:</b> Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos antes e após cada tratamento: A (Efluente Bruto); B (coagulação); C (foto-Fenton solar); D (foto-Fenton solar modificado); E (Eletroquímico); F (foto-eletro-Fenton solar) e G (foto-eletro-Fenton modificado solar).....	74

## Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1. INDÚSTRIA DE PRODUÇÃO DE TINTAS .....	29
1.2. COAGULAÇÃO.....	31
1.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	34
1.3.1. Processo foto-Fenton.....	36
1.3.2. Processo eletroquímico.....	38
1.3.3. Processo foto-eleto-Fenton .....	41
1.3.4. Processo foto-Fenton modificado.....	42
1.4. JUSTIFICATIVA.....	43
2. OBJETIVO .....	45
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	45
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	46
3.1. MATERIAIS E REAGENTES .....	46
3.2. COAGULAÇÃO.....	47
3.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇANDOS.....	48
3.3.1. Processo foto-Fenton.....	48
3.3.2. Processo foto-Fenton modificado.....	50
3.3.3. Processo eletroquímico.....	51
3.3.4. Análises:.....	55
3.3.4.1. Nitrato e Nitrito: .....	55
3.3.4.2. Cloreto: .....	55
3.3.4.3. Cloro livre.....	56
3.3.4.4. Cloro total:.....	56
3.3.4.5. Sólidos Totais:.....	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1. COAGULAÇÃO.....	57
4.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	59
4.2.1. Processo foto-Fenton.....	59
4.2.2. Processo foto-Fenton modificado.....	65
4.2.3. Processo eletroquímico.....	71
5. CONCLUSÃO.....	76
6. REFERÊNCIAS .....	77

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem sido observado no Brasil eventos extremos no que diz respeito a incidência de chuvas e disponibilidade hídrica. Esses eventos tornam-se a cada ano mais recorrentes e graves, em função das mudanças climáticas e alteração nos índices de chuvas no país. Nesse sentido, ocorrem diversos conflitos no uso da água em decorrência do desequilíbrio entre seu emprego e os aspectos de quantidade e qualidade da água.

Além disso, existe um cenário que tem despertado maior preocupação: a crise de escassez de água na maioria dos estados brasileiros. Apesar de ser o país com maior índice per capita de água do mundo, a disponibilidade hídrica nos estados brasileiros é má distribuída e a região (Norte) que apresenta menores densidades demográficas é a que possui cerca de 70% das reservas nacionais de água. Em contrapartida, as regiões de maiores densidades demográficas, são as que possuem menos reservas de água, além de se tratarem de regiões que concentram as atividades econômicas do país. (MUNDO EDUCAÇÃO, 2015) Dependendo da região, a crise é provocada pelo excesso do uso da água para irrigação (regiões de atividades agrícolas), alto consumo e grande carga de esgoto (consequências do grande crescimento populacional e das atividades industriais) e seca causada pela falta da chuva (ANA, 2018).

O grande marco das crises hídricas ocorreu no ano de 2014, no qual 20 milhões de moradores da Grande São Paulo sofreram interrupções intermitentes no fornecimento de água, em virtude de um rigoroso racionamento de água, decorrente da falta de planejamento racional do uso e disponibilidade dos recursos hídricos, além de ser oferecido incentivo de redução na conta de água ao morador que atingisse metas de redução de consumo. (BBC NEWS BRASIL, 2014)

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. Para solucionar esse problema, uma nova barragem foi construída no Ribeirão Pari, além da construção de novas adutoras, novas bombas, casas de máquinas e uma nova Estação de Tratamento de Água Compacta, e desde então o abastecimento de água na cidade vem sendo mantido desta forma até os dias atuais. (MAIS GOIÁS, 2016; SAE, 2022)

Outro fato que tem despertado bastante atenção é a contaminação (alteração de cor) de alguns rios provocado pelo lançamento inadequado de efluentes industriais ou simplesmente pelo lançamento de lixos, quedas de galões de tintas, tal como ocorreu no Rio Virmond (Figura 1), localizado em Virmond no estado de Paraná. Segundo reportado pelo jornal (G1-Globo.com, 2021), os moradores questionaram a coloração do rio nas mídias sociais, chamando a atenção do Instituto Água e Terra (IAT), que enviou um engenheiro químico, constatando assim a contaminação química no rio em decorrência de um acidente em uma serraria próxima ao rio, diante da situação autuações cabíveis foram realizadas. Quanto a qualidade da água, os moradores foram instruídos a não se preocuparem pois logo o rio voltaria às condições normais, por diluição a cor da água já estava voltando ao normal e ainda a Companhia de Saneamento do Paraná (Sanepar) empresa responsável pelo tratamento e abastecimento de água na região, esclareceu que o ponto de captação de água para abastecimento se localiza antes do local em que teve a contaminação.

**Figura 1:** Rio Virmond, Virmond-PR, após contaminação química causada por acidente com tinta em uma serraria próxima.



*Fonte: G1-Globo.com, 2021.*

O caso de contaminação química descrito, não foi o único reportado no Brasil, porém, é perceptível em todos os casos reportados a ausência de medidas de remediação dessas águas onde é necessário tomar medidas no sentido de recuperar a qualidade deste corpo hídrico.

Diante desse cenário de comprometimento da disponibilidade hídrica bem como de sua qualidade e da complexidade de fatores que envolvem a segurança hídrica e das fragilidades nas condições de suprimento de água à população e às atividades econômicas, a Agência Nacional de Águas (ANA) lançou o Plano Nacional de Segurança Hídrica, PNSH, em que definiu-se as principais intervenções estruturantes de natureza estratégica e relevância regional, necessárias para garantir a oferta de água para o abastecimento humano e para o uso em atividades produtivas, e melhorar a gestão dos riscos associados a eventos críticos (secas e cheias). (ANA, 2020)

Logo, estudos em desenvolvimento e aplicação de tecnologias para remediação de águas contaminadas e efluentes industriais tem se tornado cada vez mais pertinente e necessário uma vez que o objetivo é ao final dos processos conseguir atender aos requisitos de normas padrões para o descarte adequado no meio ambiente e/ou seu reuso.

Nesse sentido, o presente trabalho vem propor o emprego da combinação entre as técnicas de coagulação e processos oxidativos avançados (POA) no tratamento de um efluente real de indústria de tintas, com a finalidade de se obter ao final do processo um efluente que atenda aos critérios para sua disposição final no meio ambiente.

A indústria de tinta, está entre uma das maiores consumidoras de água e produtos químicos (em elevadas concentrações e altamente tóxicos). Estes efluentes de tintas são gerados por meio da lavagem de misturadores, embaladoras, reatores e pisos, apresenta-se com elevada coloração, turbidez, odor, além de cargas elevadas de substâncias químicas orgânicas, geralmente tóxicas e não biodegradáveis, como agentes tensoativos, bactericidas, óleos, solventes, e agentes conservantes (EZEMAGU *et al.*, 2020; DOTTO *et al.*, 2019; KATHERESAN *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2016; GUPTA *et al.*, 2015; VERMA *et al.*, 2012).

Por apresentar tais características, a liberação destes efluentes diretamente nos corpos de água pode levar à instabilidade ecológica grave, uma vez que a presença de substâncias químicas orgânicas consome o oxigênio dissolvido ali presente, além de seus efeitos tóxicos prejudicando todo o equilíbrio ecológico, podendo levar até à morte de seres vivos (VERMA *et al.*, 2012; ZHRIM *et al.*, 2011).

Considerando que o tratamento de efluentes de indústrias têxteis e de produção de tintas por métodos convencionais (tratamento biológico) é geralmente ineficaz (AKYOL, 2012), e ainda que o emprego de processo físico-químico de forma isolada ainda não costume atender aos critérios e normas para disposição final, (Silva *et al.*, 2004; Dey *et al.*, 2004; Körbahti *et al.*, 2007) a investigação de métodos alternativos e combinados para o tratamento, disposição final e possível reutilização, é bastante necessária.

A Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, estabelece que:

Art. 3º: “Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis”

Art. 27: “As fontes potencial ou efetivamente poluidoras dos recursos hídricos deverão buscar práticas de gestão de efluentes com vistas ao uso eficiente da água, à aplicação de técnicas para redução da geração e melhoria da qualidade de efluentes gerados e, sempre que possível e adequado, proceder à reutilização”.

Sendo assim, a proposição de métodos alternativos para o tratamento de efluentes industriais, que minimizem ao máximo a presença de materiais poluentes, tornando possível o seu reuso, pode ser considerada urgente.

Na literatura, existem inúmeros estudos que propõem o emprego de métodos físico-químicos no tratamento desta classe de efluentes: a adsorção (ARAGAW, 2020; FAZAL *et al.*, 2019; SHARMA *et al.* 2019; KEHINDE e AZIZ, 2015; PANG e ABDULLAH, 2013), a nanofiltração (KHOSRAVI *et al.*, 2020; PEDROSA, *et al.*, 2019; ZHRIM *et al.* 2011; FERSI e DHAHBI, 2008; SUKSAROJ *et al.*, 2005), a aplicação de coagulação/eletrocoagulação (DOTTO *et al.*, 2019; MOHTASHAMI E SHANG, 2019; KAKOI *et al.*, 2017; EL-ASHTOUKHY *et al.*, 2015; FREITAS *et al.*, 2015; AKYOL *et al.*, 2012; ZHRIM *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), os processos oxidativos avançados (ZAZOU *et al.*, 2019; SALAZAR *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2018; GUZMAN *et al.*, 2016; MANENTI *et al.*, 2015; HAYAT *et al.*, 2015; MANENTI *et al.*, 2014; TROVÓ *et al.*, 2013 ; KURT *et al.*, 2006), e métodos eletroquímicos (WANG *et al.*, 2020; SALAZAR *et al.*, 2018; AQUINO *et al.*, 2014; DIAMADOPOULOS *et al.*, 2009), assim como a conjugação de métodos (TORRES *et al.*, 2019; BARBOSA *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2016; DAUD *et al.*, 2015; VELJKOVIC *et al.*, 2014).

ARAGAW (2020) realizou um estudo com a finalidade de investigar o potencial de aplicação de lodo eletro-coagulado (EC) e hidróxido/óxido de ferro bruto como adsorventes na remoção do corante vermelho 28 (DR 29). O lodo CE foi obtido em uma estação de tratamento

de águas residuais e preparado com processos de imersão e calcinação em uma faixa de temperatura. As propriedades da superfície do adsorvente de lodo EC bruto e calcinado foram examinadas usando Potencial Zeta, XRD e FTIR. Os parâmetros básicos (efeito do pH da solução, temperatura, concentração inicial de corante) foram examinados quanto ao adsorvente de lodo EC bruto e calcinado. O padrão de difração sugeriu que a hematita cristalina é produzida durante a calcinação e aumenta sua intensidade à medida que a temperatura aumenta. A eficiência de remoção de 97% foi registrada em pH 2, temperatura ambiente de 20 mg/L de concentração e 1 g/100 mL por 1 h. A alta capacidade de captação direta de 28 corantes vermelhos e a relação custo-benefício da utilização de lodo da estação de tratamento de águas residuais têxteis o tornam potencialmente atraente para a remoção de corantes.

FAZAL *et al.* (2019) sintetizaram e caracterizaram fotocatalisadores à base de TiO<sub>2</sub> (compósito híbrido biochar-TiO<sub>2</sub>, BCT) para o emprego na fotodegradação de águas residuais de indústria têxtil simulada. Foram avaliadas a eficiência de fotodegradação bem como da capacidade adsorptiva do biochar-TiO<sub>2</sub> híbrido na remoção dos corantes presentes na água residuária de indústria têxtil. O BCT mostrou maior separação de carga, recombinação lenta dos pares elétron-buraco e maior absorção de luz quando comparado ao controle (TiO<sub>2</sub> puro e BCT sozinho). Uma eficiência de fotodegradação de 99,2% das águas residuais com adição de corantes foi obtida empregando o composto híbrido ideal, enquanto as amostras de biochar puro e TiO<sub>2</sub> exibiram eficiências de 85,2% e 42,6%, respectivamente. A capacidade máxima de adsorção foi obtida para a amostra híbrida de biochar-TiO<sub>2</sub>, 74,30 mg/g, em comparação com biochar (30,40 mg/g) e TiO<sub>2</sub> puro (1,50 mg/g).

SHARMA *et al.* (2019) avaliou a remoção de corantes em águas residuais têxteis reais após o tratamento de coagulação-floculação, empregando um adsorvente de areia local ativada por álcalis. Observou-se que o processo de ativação por álcalis aumentou a área superficial e a carga negativa na superfície da areia, oferecendo boa capacidade de adsorção. Estudos de adsorção em batelada foram realizados com relação ao tempo de contato e quantidade de adsorvente, para avaliar sua capacidade de remoção de corantes das águas residuais (areia sem ativação e areia ativada), além de caracterizações por meio de análise de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de potencial zeta e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para entender o mecanismo de sorção. Os resultados sugeriram que a areia ativada pode ser usada como um adsorvente econômico para remoção de cores das águas residuais das indústrias têxteis.

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  $\mu\text{m}$  mostrou remoção de 89% da cor, 90% de SS e 79% de DQO, quando aplicada à águas residuais em pH baixos (2-3) e com tempo de contato de 100 min e velocidade de rotação de 150 rpm. Foram testadas também quantidades maiores de clinoptilolita, entretanto, melhoras significativas foram observadas apenas na remoção de SS (96%), enquanto os demais parâmetros mantiveram-se nos mesmos percentuais de remoção.

PANG e ABDULLAH (2013) propuseram o uso de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  dopados com  $\text{Fe}^{3+}$  para degradação de efluente têxtil por adsorção e catálise. Neste estudo verificou-se que quando se fazia a pré-adsorção e em seguida a sono catálise, maiores eficiências eram obtidas em comparação ao sistema de adsorção e sono catálise simultânea. Obteve-se melhor degradação das águas residuais de indústrias têxteis em condições de  $\text{pH} = 3$ ,  $[\text{Fe-TiO}_2] = 6 \text{ g/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 40 \text{ mmol/L}$ , com uma frequência 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.

KHOSRAVI *et al.* (2020) propuseram o emprego combinado dos processos de Reator de Sequenciamento em Batelada (SBR) e Nanofiltração (NF) como método híbrido para remoção de cor e purificação de águas residuais têxteis contendo o corante azul reativo 21 e o surfactante aniônico dodecilsulfato de sódio (SDS). Inicialmente, foram investigados o comportamento do SBR durante diferentes períodos das fases anaeróbico-aeróbica e o desempenho da redução de poluentes. Posteriormente, o efluente da etapa SBR foi conduzido para a membrana de NF. A análise do efluente mostrou que as remoções de corante, DQO e SDS foram de 98%, 98,5% e 99%, respectivamente. Durante o processo de tratamento, a demanda biológica de oxigênio (DBO), o carbono orgânico total (COT), a turbidez e a dureza foram  $20 \pm 10 \text{ mg/L}$ ,  $17 \pm 2 \text{ mg/L}$ ,  $1,31 \pm 0,15 \text{ NTU}$  e  $21 \pm 4 \text{ mg/L}$ , respectivamente.

TORRES *et al.* (2019), aplicaram a combinação dos métodos de coagulação e oxidação eletroquímica no tratamento do efluente real de indústrias têxteis. O tratamento prévio deste efluente pela técnica de coagulação/floculação, com a adição de  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]_0 = 1,5 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 6,0$ , alcalinidade =  $0,675 \text{ mg/L}$ , [agente floculante] =  $61 \text{ mg/L}$ , e aplicação de 100 rpm por 1 min, na unidade de mistura rápida e estágio lento (20-60 rpm) por 20 min, resultaram em uma redução de 20% no carbono orgânico total (COT). Em seguida, ao prosseguirem com o tratamento por oxidação eletroquímica, empregando o eletrodo dimensionalmente estável ( $\text{DSA}^{\text{®}}$ ,  $\text{Ti}_{0.7}\text{Ru}_{0.3}\text{O}_2$  e  $I = 300 \text{ mA}$ ), obtiveram remoção de 82% de COT após 180 min. Em

relação ao efluente bruto, a combinação das técnicas mostrou-se eficaz na diminuição dos poluentes dissolvidos, além de apresentar uma redução de ecotoxicidade de 52% para o valor de IC50<sub>72h</sub> usando *R. subcapitata* como bioindicador e uma redução de 98% de LC<sub>50</sub> (*Lactuca sativa*).

ESTEVES, *et al.* (2019) descreveu a eficiência da combinação dos processos do tipo Fenton/pseudo-Fenton com coagulação/floculação no tratamento de águas residuais reais de moinhos de oliveira (OMW). Os ensaios foram realizados em reatores de batelada em escala de laboratório e a influência de diferentes parâmetros operacionais foi avaliada, tais como tipo de sal de ferro, efeito dos reajustes de pH durante a reação, método de adição de reagentes e razão de massa de Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os resultados mostraram que a adição gradual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> juntamente com os reajustes de pH durante o processo levou a uma melhor remoção de DQO e redução do conteúdo fenólico total (TPh). Também foi verificada a capacidade do catalisador (sal de cloreto férrico) de agir como coagulante/floculante após o processo oxidativo, onde atingiu-se após 1 h de sedimentação e sem mais ajustes de pH uma redução global de 76,7% e 96,4% de DQO e TPh, respectivamente. Além disso, a biodegradabilidade do efluente (razão DBO<sub>5</sub>:DQO) após o processo combinado melhorou do valor inicial de 0,11 para 0,33, e a toxicidade contra a bactéria *Vibrio fischeri* bioluminescente diminuiu de 53% para 4%.

JOAQUIN e NIRMALA (2019) aplicaram uma modelagem estatística no processo de otimização do tratamento de águas residuais municipais de (Salalah Sanitary Drainage Services (SSDS) Company, Salalah, Sultanate of Oman), pelo método de coagulação/floculação. Neste estudo, foram empregados diferentes coagulantes (sulfato de alumínio, hidróxido de cálcio) e floculante (poliacrilamida) com estes coagulantes únicos, mistos ou combinados, em diferentes variações de pH e dosagens, avaliando as respostas expressas em redução percentual dos parâmetros de turbidez, DQO e DBO. O design central composto (CCD) baseado na metodologia da superfície de resposta (RSM) foi utilizado para a otimização do pH e dosagem de coagulantes, para maximizar a redução percentual na turbidez, DQO e DBO. Percentuais de remoção máximos de turbidez de 99,7%, 98% e 95,5% foram alcançados usando sulfato de alumínio, hidróxido de cálcio e combinados, respectivamente. Os resultados obtidos indicaram que o tratamento com coagulante combinado foi eficaz na remoção de turbidez e DQO e poderia ser usado no tratamento de águas residuais municipais.

PEDROSA *et al.* (2016) avaliaram o potencial de filtração da biomassa obtida do capim *Andropogon* (*Andropogongayana* Kunth cv. Planaltina) que foi convertido em biocarvão por pirólise, aplicando-o em um sistema de filtragem para o pós-tratamento de efluentes da indústria de tintas. A eficiência dos filtros foi avaliada pelos seguintes parâmetros: cor, turbidez,

remoção de sólidos totais (suspensos e sedimentáveis), DQO e metais (Al, Cu, Zn, Co, Cd e Cr (VI)). Foram obtidas remoções de mais de 99% de alumínio, cádmio e cromo hexavalente. Além disso, quase toda DQO e sólidos foram removidos, enquanto a turbidez e a cor foram reduzidas em mais de 90%.

ZHRIM *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.

DOTTO *et al.* (2019) realizaram um estudo comparativo da eficiência de diferentes coagulantes (extrato de Moringa oleífera Lam obtido em soluções salinas de NaCl e KCl, sulfato de alumínio) no tratamento de águas residuais têxteis. Foram avaliados a influência do pH para cada coagulante e, por meio de planejamento fatorial, a concentração dos coagulantes e tempos de sedimentação. Os melhores resultados foram obtidos com o emprego da Moringa oleífera Lam em solução salina de KCl atingindo remoções de 82 % para a cor aparente, 83 % para DQO e ainda considerando que no efluente havia a presença dos corantes RP-HE7B e OP-HER, remoções de 78% e 90 %, respectivamente. Este estudo demonstrou a aplicabilidade das sementes de Moringa oleifera Lam ao tratamento de efluentes têxteis.

MOHTASHAMI E SHANG (2019) conduziram um estudo experimental empregando um reator de eletroflotação de fluxo contínuo projetado com eletrodos de aço inoxidável (V = 38,4L) no tratamento de águas residuais de tinta automotiva. Foram avaliados os parâmetros operacionais tais como, tempo de retenção hidráulica, densidade de corrente e concentração de sólidos totais, os quais foram monitorados pela remoção de sólidos em suspensão. Os resultados revelaram que a taxa de remoção de sólidos em suspensão está diretamente relacionada à densidade de corrente aplicada e ao tempo de retenção hidráulica. O sistema de eletroflotação mostrou ser eficiente em termos energéticos em comparação com os sistemas comerciais.

KAKOI *et al.* (2017) estudaram por meio da aplicação da metodologia de superfície de resposta a otimização da coagulação e floculação de águas residuais de indústrias de tintas empregando o bio-coagulante Maerua Decumbent. Uma análise elementar CHNS/O e infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas a fim de caracterizar o bio-coagulante, os quais resultaram em 39 %, 4 %, 42 %, 1,2 % e 0,3% de C, H, O, N e S, respectivamente, que compreendem os grupos funcionais – OH, C – H, N – H, C = O, C – O e C – N. O design experimental e a otimização dos parâmetros do processo e suas interações foram realizados a partir do uso do Design Expert Software Versão 10 e design composto

central (CCD). As condições ideais para a remoção de turbidez, DQO, chumbo e cromo foram obtidas mediante o emprego da dosagem de Maerua de  $0,82 \text{ kg/m}^3$  a  $1,2 \text{ kg/m}^3$ , pH de 5 a 7 e tempo de sedimentação de 48 min a 60 min, os quais resultaram em remoções de 99 %, 79 %, 100 % e 99,9 % de turbidez, DQO, chumbo e cromo, respectivamente, comparando com 99 %, 66 %, 96 % e 94 % para o coagulante à base de alumínio.

SUKSAROJ *et al.*, (2005) realizaram um estudo para 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  $90 \text{ L/h m}^2$  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 apontaram que ainda há muito que se investigar sobre esta metodologia.

ZAZOU *et al.* (2019) propuseram o tratamento de efluentes reais têxteis contendo uma mistura de corantes reativos pela combinação das técnicas de eletrocoagulação (CE) com processos de oxidação eletroquímica avançados eletroquímico (EAOP). A escolha do processo mais adequado se deu considerando como principais critérios a maior eficiência de degradação e consumo mínimo de energia. Entre os EAOP testados no presente trabalho, o tratamento sequencial de eletrocoagulação combinado com eletro-Fenton se mostrou mais eficaz, onde obteve-se remoções de 97 % de COT, 100 % de turbidez e 100% dos corantes, apresentando consumo de energia de 0,45–1,5 kWh/kg (COT). Logo, esse processo mostrou-se bastante promissor, em função das vantagens que oferece, além de permitir a reutilização da água tratada para outros fins.

SALAZAR *et al.* (2019) aplicaram o processo foto-eletro-Fenton solar (SPEF) para a degradação do corante têxtil Acid Blue 29 (AB29). Neste tratamento, 10 L da solução contendo  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de COT,  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mmol/L}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol/L}$ , pH = 3 e mediante a aplicação de  $i = 25 \text{ mA/cm}^2$  e  $50 \text{ mA/cm}^2$ , foram tratadas em um sistema piloto composto por uma célula eletroquímica de filtro prensa, constituída de um anodo dimensionalmente estável (DSA<sup>®</sup>) e um catodo de difusão de ar, acoplado a um foto-reator solar. Observaram que o AB29 foi completamente mineralizado, obtendo-se descoloração em intervalos de tempo curtos em dias ensolarados. Desta forma, a irradiação solar favoreceu a mineralização do corante em custo e eficiência em comparação com outros métodos eletroquímicos.

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 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.

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 sugeriu que o uso da tecnologia foto-Fenton solar é bastante eficaz e promissor no tratamento deste efluente.

WANG *et al.* (2020) empregaram a oxidação eletroquímica no modo de corrente de pulso no tratamento de águas residuais contendo corantes bio-refratários (Indigo Carmine [IC], Alizarin Red S [ARS] e Methyl Orange [MO]), tendo como material de eletrodo o anodo PbO<sub>2</sub>/Ti e, com a finalidade de otimizar os parâmetros operacionais para melhor desempenho energético, foram projetados modelos Box-Behnken (BBD). Segundo as análises dos BBD, os graus de influência dos parâmetros operacionais na degradação destes corantes seguiram a seguinte ordem: densidade de corrente ⇒ ciclo de trabalho do pulso ⇒ taxa de fluxo para a degradação de CI e MO. O emprego dessas condições operacionais otimizadas resultou em uma economia energética de até 35,5%, 40% e 48% para IC, ARS e MO, respectivamente, em comparação com o processo de eletrólise tradicional no modo galvanostático.

SALAZAR *et al.* (2018) verificaram a eficiência da oxidação eletroquímica na degradação do corante Amarelo Disperso 3 (DY 3) empregando diferentes materiais de eletrodo: anodos diamante dopado com boro (DDB), Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> e Ti/Pt. Os resultados foram obtidos aplicando-se diferentes densidades de corrente (40mA/cm<sup>2</sup> e 60mA/cm<sup>2</sup>) a 40 ° C, usando diferentes eletrólitos de suporte (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50mmol/Le NaCl 50mmol/L) sob valores

de pH de 2,3, 7,0 e 10,0. Empregando o eletrólito suporte o sulfato de sódio e material de eletrodo o DDB, verificou-se uma remoção superior a 90% do COT e cor, independentemente da densidade de corrente e pH utilizados, enquanto os demais materiais apresentaram apenas 50% de remoção de COT e cor. Já em meio contendo o NaCl, obteve-se mineralização completa com o material de eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  em um curto tempo de eletrólise, seguido por DDB e Ti/Pt, além de ser possível observar que a formação de espécies de cloro ativo depende das condições de pH e do material de eletrodo. Por fim, com base nos resultados obtidos, a eliminação eletroquímica do corante e o perfil dos subprodutos carboxílicos formados mostraram-se ser dependentes da natureza do material, pH e eletrólito de suporte.

AQUINO *et al.* (2014) estudaram a degradação eletroquímica de um efluente real têxtil empregando Ti-Pt/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$  e Ti/ $\text{Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$  (DSA<sup>®</sup>) 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 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 absorvância, desempenho este considerado baixo, mas que ocorreu, segundo os autores, devido à precipitação de calcário na superfície do eletrodo.

Diante da bibliografia exposta, é perceptível que muito se aborda sobre propostas de métodos de tratamento de águas residuais de indústrias têxteis, bem como de corantes empregados nestas indústrias. Entretanto, pouco tem sido discutido sobre propostas de tratamento de águas residuais de indústrias de fabricação de tintas. Dessa forma, nos últimos anos o presente grupo de pesquisa (LAPAM) tem investigado novos métodos combinados (coagulação e eletroquímico) com perspectivas de ao final do processo obter uma água residual que atenda ao critério e normas padrões para disposição final, bem como avaliar seu reuso (SILVA, *et al.*, 2016; BARBOSA, *et al.*, 2018).

Em SILVA, *et al.* (2016), foi investigado o emprego da coagulação química (sulfato de alumínio) combinado com o método eletroquímico (eletrodo de DDB). De acordo com os resultados obtidos, duas propostas foram discutidas. A primeira discute sobre a viabilidade de

reutilização da água na produção de uma nova tinta, onde verificou-se que apenas o emprego da coagulação química, aplicando a dosagem de 12 mL/L do coagulante sulfato de alumínio ( $[Al_2(SO_4)_3] = 50 \text{ g/L}$ ), resultou na produção de uma tinta que atendeu aos critérios de qualidade (parâmetros típicos do controle de qualidade desses produtos). A segunda proposta compreendeu o prosseguimento do tratamento pela técnica eletroquímica, a qual foi feita mediante a aplicação de  $i = 20 \text{ mA/cm}^2$  por 90 min, resultando em uma água adequada para disposição final em corpos d'água.

Posteriormente, BARBOSA *et al.* (2018), considerando toda a problemática no emprego de coagulantes químicos e seus efeitos adversos na saúde humana, realizaram um estudo sobre a utilização de um coagulante natural, o extrato aquoso de Moringa oleífera (EAMO) enriquecido com  $Ca^{2+}$  (a partir de sais de nitrato e cloreto) no tratamento de águas residuais de tintas à base de água. Para melhorar a qualidade das águas residuais tratadas e torná-las adequadas para descarte, seguiu-se com o método eletroquímico usando um reator de filtro prensa com um eletrodo de DDB. Utilizando-se 80 mL de EAMO (50 g/L de MO e  $0,125 \text{ mol/L}^1$  de  $Ca^{2+}$ ) para cada 1,0 L de água residual em pH 6,5 e seguindo o tratamento com a aplicação de  $i = 35 \text{ mA/cm}^2$  por 90 min (carga de 3,68 A h/L), obteve-se ao final do processo uma água que apresentou redução de biotoxicidade (ensaio realizado com o micro crustáceo *Artemia salina*) de 100% a 11%, além de eliminar o odor forte e 85% da DQO. Além disso, ao realizar ensaios microbiológicos verificou-se a diminuição de crescimento de mesófilos em mais de seis ordens de magnitude, além não haver crescimento nenhum de coliformes termotolerantes.

Este trabalho, por sua vez, tem por objetivo dar seguimento nesta linha de pesquisa, porém, agora com a finalidade de realizar um estudo comparativo entre a aplicação de diferentes combinações entre a técnica de coagulação química (usando o coagulante cloreto férrico,  $FeCl_3$ ) e os processos oxidativos avançados (POA) visando a obtenção ao final de cada um desses processos uma água tratada que atenda aos requisitos legais para disposição final em corpos d'água, mas que sobretudo apresente um custo energético mínimo.

## 1.1. INDÚSTRIA DE PRODUÇÃO DE TINTAS

A tinta é um líquido viscoso onde sua principal característica é a presença de pigmentos dispersos que lhes conferem cor e capacidade de formar uma película fina e aderente no substrato, com a finalidade de proteger e embelezar as superfícies. Neste sentido, as tintas são produtos fundamentais para a pintura de diversos itens, podendo ser empregadas em

diversos setores: imobiliário, automobilístico, industrial (onde abrange a pintura de eletrodomésticos, móveis, autopeças, aeronáutica, etc.) (ABRAFATI, 2019).

No mercado existe uma grande variedade de tipos de tintas as quais são classificadas de acordo com a qualidade de pigmentos, resinas e formulações. O avanço tecnológico possibilitou a fabricação de produtos inovadores a partir de técnicas especiais capazes de aprimorar a qualidade das tintas em parâmetros tais como a redução da absorção de água, melhora em aspectos de higiene, resistência à abrasão, resistência ao crescimento de fungos, conforto térmico (CUNHA, 2011).

De acordo com a Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas (ABRAFATI, 2020), o Brasil é um dos cinco maiores mercados mundiais no setor de produção de tintas, com centenas de empresas nacionais, de grande, médio e pequeno porte, onde fabricam-se tintas destinadas a todas as aplicações, com tecnologia de ponta e grau de competência técnica comparável à dos mais avançados centros mundiais de produção. Uma das grandes vantagens do setor é o fato de que os grandes fornecedores mundiais de matérias-primas e insumos para produção de tintas estão presentes no país, de modo direto ou através de seus representantes, juntamente com empresas nacionais, muitas delas detentoras de alta tecnologia.

No ano de 2021, segundo (ABRAFATI, 2020), foi produzido um volume de 1,715 bilhão de litros de tinta, o que levou a um faturamento líquido anual de R\$181 milhões em importações e R\$180 milhões em exportações (excluindo tintas gráficas). Em 2020, produziu-se 1,623 bilhão de litros de tinta, logo, verifica-se o aumento de 5,7% (em volume) na produção de tintas em relação 2021/2020, bem como observa-se que ano a ano a produção de tintas aumenta cada vez mais (2019 – 1,569 milhões de litros; 2018 – 1,548 milhões de litros; 2017 – 1,535 milhões de litros; 2016 – 1,506 milhões de litros).

Diante de tais números é evidente que o mercado de tintas é bastante promissor e a tendência é sempre aumentar a produção ano após ano. Produzir toda essa variedade de produtos acarreta grandes impactos ambientais, visto que as fábricas de produção tintas são responsáveis também pela geração de grandes volumes de efluentes além do fato das matérias primas terem propriedades tóxicas e corrosivas, logo, propor métodos de tratamento de efluentes que atenda esse setor é e será necessário para obtenção de qualidade de água para descarte compatível com a legislação brasileira.

## 1.2. COAGULAÇÃO

A coagulação/floculação é uma técnica que envolve a adição de substâncias químicas para alterar o estado físico dos sólidos dissolvidos e em suspensão em uma solução para facilitar e acelerar sua remoção por um processo de sedimentação subsequente. Nesse sentido, esta técnica vem sendo amplamente empregada em processos que visam à diminuição de turbidez, matéria orgânica natural, poluentes orgânicos e inorgânicos presentes em águas residuais (TEH, *et al.*, 2016; LEE *et al.*, 2014).

O processo de coagulação/floculação consiste em um conjunto de ações químicas e física entre o coagulante/floculante e a água com suas impurezas, envolvendo as seguintes etapas: (i) formação de espécies hidrolisadas entre o agente coagulante e a água com suas impurezas, (ii) formação de partículas coloidais e suspensas desestabilizadas e dispersas e (iii) agregação dessas partículas formando os flocos (DOS SANTOS *et al.*, 2007)

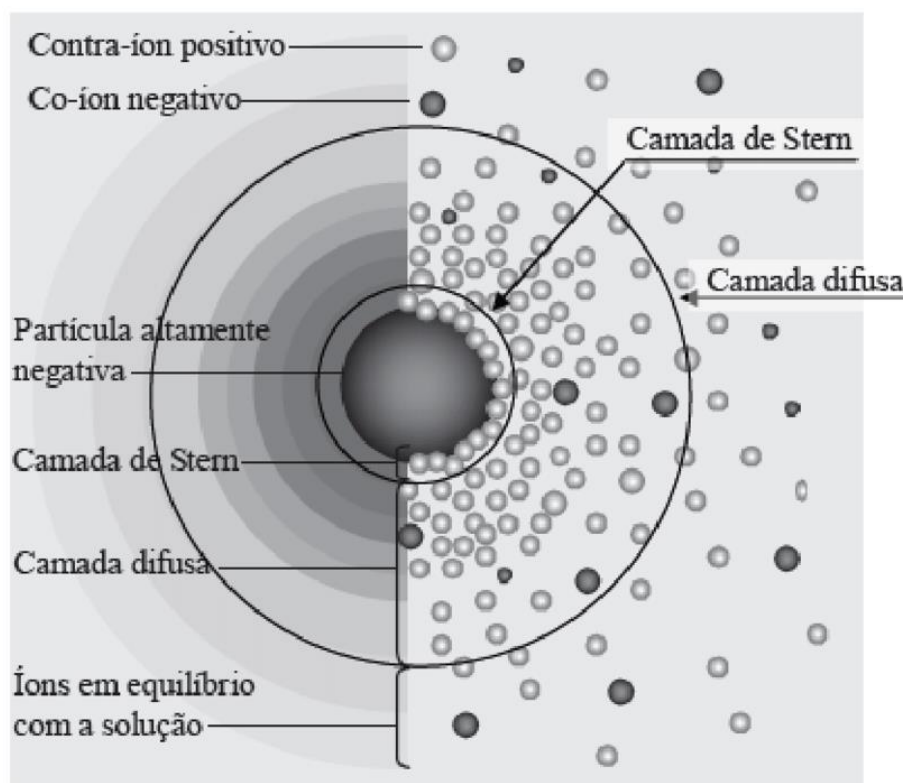
Segundo LIBÂNIO 2010; DI BERNARDO E DANTAS (2005), a coagulação geralmente é realizada empregando-se sais de alumínio e de ferro, dentre os quais na presença de água sofrem hidrólise, onde íons de alumínio e ferro, carregados positivamente, formam fortes ligações com os átomos de oxigênio, podendo se 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).

Para uma melhor compreensão desta etapa de coagulação, em que o coagulante reage quimicamente com as impurezas presentes na água, se faz necessário compreender a natureza elétrica de um coloide e de sua área superficial. Na água, em geral as partículas coloidais assumem carga negativa em decorrência de 3 fenômenos: (i) em meio aquoso, podem doar ou receber prótons; (ii) podem reagir com outros solutos além de prótons; (iii) assumir imperfeições na estrutura das partículas por substituição isomórfica. (DI BERNARDO E DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2010)

Dessa forma, ao apresentar carga superficial negativa, ocorre um balanço com íons de carga contrária presentes no meio aquoso e por consequência o sistema coloidal não apresenta carga elétrica “líquida”. Essa carga superficial, juntamente com a movimentação Browniana, conduz à formação da Dupla Camada Elétrica (DCE) (Figura 2), formada pelas cargas

superficiais e pelo excesso de íons com carga oposta (contra-íons) adsorvidos na partícula, deixando o meio circundante eletricamente neutro e mais adiante da superfície, e pó co-íons (íons de mesma carga) distribuídos de maneira difusa no meio polar (DI BERNARDO E DANTAS, 2005; LIBÂNIO, 2010).

**Figura 2:** Esquema ilustrativo da formação da Dupla Camada Elétrica.



Fonte: Ilustração adaptada de LIBÂNIO, 2010.

Com a adição desses agentes coagulantes ( $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$ ) à água, em geral, é promovida uma diminuição na distância da dupla camada elétrica (devido ao aumento da concentração dos contra-íons (coagulantes) na solução, o que reduz a repulsão eletrostática pela blindagem de carga dos poluentes, diminuindo o potencial de superfície e a barreira energética necessária para formar facilmente o agregado. Dessa forma, após a adição de coagulante inorgânico, os sais metálicos que se hidrolisam rapidamente nas águas residuais no ponto isoelétrico para formar espécies catiônicas, são adsorvidos por partículas coloidais carregadas negativamente, resultando em redução simultânea da carga superficial e formação de micro-flocos (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017; LEE, *et al.*, 2014)

A formação desses agregados é explicada pela teoria Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO), onde se supõe que a formação de um agregado depende das forças de

interação pela soma de Van der Waals e forças de dupla camada. A consideração mais simples é o sistema simétrico (homo-agregação) em que a força da dupla camada é repulsiva e as forças de Van der Waals atrativas. Em outras palavras, a força atrativa precisa superar a força repulsiva para formar o agregado. Enquanto isso, os sistemas de hetero-agregação são muito mais complexos devido ao caráter duplo das forças de camada dupla que podem ser atrativas, repulsivas ou ambos os efeitos simultaneamente (enquanto as forças de Van der Waals são normalmente atrativas) (GARCIA-SEGURA, *et al.*, 2017).

Com relação ao mecanismo, a coagulação é resultado individual ou combinado de quatro processos distintos: (i) compressão da dupla camada elétrica; (ii) adsorção e neutralização de cargas; (iii) adsorção e formação de pontes; e (iv) varredura.

*(i) Compressão da dupla camada elétrica*

O mecanismo de compressão da dupla camada elétrica ocorre ao adicionar-se ao sistema um eletrólito indiferente, o qual não possui característica de hidrólise ou de adsorção, como por exemplo sais simples, como o NaCl. Ao adicionar concentrações elevadas de íons positivos e negativos, aumenta-se, assim, a força iônica da solução e, conseqüentemente, ocorre o aumento do número de íons na camada difusa, que para se manter eletricamente neutra tem seu volume reduzido (diminuindo assim sua espessura), de forma que as forças de van der Waals sejam dominantes, eliminando-se assim a estabilização eletrostática.

*(ii) Adsorção e neutralização de cargas*

A desestabilização de um sistema coloidal consiste nas interações entre coagulante-colóide, coagulante-solvente e colóide-solvente. Neste caso, a adsorção e neutralização ocorre imediatamente após a adição do coagulante na suspensão onde, dependendo do pH do meio, ocorre a formação de diversas espécies hidrolisadas de carga positiva que podem ser adsorvidas na superfície das partículas, desestabilizando-as. Em alguns casos, partículas muito pequenas do coagulante, produtos da hidrólise do sal, são adsorvidas pela superfície das partículas coloidais, podendo mesmo resultar na reversão da carga da partícula e conseqüente restabilização da suspensão.

*(iii) Adsorção e formação de pontes*

O mecanismo de adsorção e formação de pontes ocorre, essencialmente, pelo emprego de polímeros, em que ocorrem a formação de pontes químicas quando as partículas coloidais são adsorvidas na superfície das diversas cadeias dos polímeros. Para tal finalidade, a molécula

do polímero deve ser longa o suficiente para minimizar o efeito repulsivo da dupla camada quando da aproximação de mais de uma partícula e permitir a adsorção em sua superfície.

(iv) *Varredura*

No mecanismo de varredura ocorre a formação do precipitado hidróxido de alumínio ou de ferro, dependendo do pH em que a coagulação é realizada e da dosagem do coagulante adicionada. Apesar de ser bastante similar ao mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, pelo fato de que as partículas coloidais são adsorvidas e as suspensas envolvidas pelo precipitado do hidróxido de alumínio ou ferro, ela se difere e é o mecanismo mais comum de acontecer por seus agregados serem mais pesados e decantarem mais facilmente e rapidamente.

Ainda sobre a coagulação, apesar do termo “coagulação-floculação” ser empregado na literatura de uma forma intercambiável e ambigualmente, ele compreende etapas distintas deste processo. Enquanto a coagulação é geralmente definida como a desestabilização da suspensão, dando origem a agregações, a floculação descreve o processo no qual as partículas desestabilizadas são induzidas a fazer contato para a formação de agregados maiores. (TEH, *et al.*, 2016)

Por se tratar de uma técnica de fácil operação, design relativamente simples e baixo consumo de energia, a coagulação-floculação tem sido empregada com sucesso em diferentes tipos de indústrias. Além disso, a coagulação-floculação pode ser usada como pré-tratamento, pós-tratamento ou mesmo como o principal tratamento de águas residuais devido à versatilidade do processo de tratamento, tal como pôde ser observado na revisão bibliográfica descrita previamente.

### **1.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)**

A presença de compostos orgânicos de difícil degradação por seu potencial recalcitrante em efluentes torna necessário o emprego de técnicas que sejam eficazes na degradação direta dessas substâncias. Os processos oxidativos avançados (POA) vêm sendo amplamente investigados como alternativa aos problemas relacionados ao tratamento de efluentes contendo elevadas concentrações de matéria orgânica biorefratários e cor, visto que são capazes de degradar matéria orgânica, além de possuir custo relativamente baixo (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; NOGUEIRA *et al.*, 2007; TROVÓ; VILLA; NOGUEIRA, 2005; MARTÍN *et al.*, 2009).

Os POA são baseados na produção fotocatalítica de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), espécie fortemente oxidante, capaz de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos a  $\text{CO}_2$  e água. Este radical é uma das espécies mais reativas existentes na natureza, oxidando compostos orgânicos com pouca ou nenhuma seletividade a uma constante de velocidade na ordem de  $10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , taxa de velocidade que se aproxima do limite controlado por difusão (eficiência de reação unitária por encontro) (WARDMAN, 1989). Esse caráter fortemente oxidante é resultado de seu elevado potencial padrão de redução, (MACHULEK Jr., *et al.*, 2017; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; NOGUEIRA *et al.*, 2007; TROVÓ; VILLA; NOGUEIRA, 2005).

Tratam-se de processos bastante versáteis, uma vez que oferecem diferentes possibilidades e técnicas de geração do radical hidroxila: pela reação com oxidantes (como o  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), por radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e por catalisadores (íons metálicos ou semicondutores), onde pode-se escolher aquele que apresenta uma melhor conformidade com tratamento requerido, além de poderem ser aplicados próximos da temperatura e pressão ambiente. (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014)

Os POA podem ser classificados de diferentes formas, uma delas é referente ao tipo de fase reativa (homogênea ou heterogênea), ou pelo modo de produção dos radicais hidroxilas (química, eletroquímica, sonoquímica ou fotoquímica). Já os métodos convencionais são classificados de acordo com a fase reativa e recurso energéticos utilizados para a formação dos radicais hidroxilas, conforme descrito em (Tabela 1). Além disso, há também a possibilidade de envolver diferentes combinações de POA, como por exemplo, foto-eletro-Fenton que apresentam combinação de POA distintos com fontes energéticas diferentes.

**Tabela 1:** Classificação dos POA convencionais.

<b>Tipos de processo</b>	<b>Exemplos</b>
	<i>Processos Fenton</i>
	Fenton : $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$
	Sono-Fenton: US/ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$
	Foto-Fenton: UV/ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$
	Eletro-Fento
	Sono-Eletro-Fenton

<b>Homogêneo</b>	Foto-eleto-Fenton
	Sono-foto-Fenton
	<i>Processos baseados no O<sub>3</sub></i>
	O <sub>3</sub>
	O <sub>3</sub> + UV
<b>Heterogêneo</b>	O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	O <sub>3</sub> + UV + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup> / Fe <sup>3+</sup> /m <sup>n+</sup> - sólido
	TiO <sub>2</sub> /ZnO/CdS + UV
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>0</sup> / Fe (nano-ferro zero valente)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + (imobilizado com nano-ferro zero valente)

Fonte: Adaptado de BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014

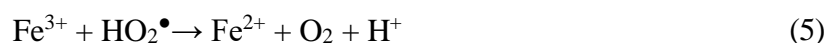
Neste trabalho, para o tratamento do efluente real de indústria de tintas, combinado ao processo de coagulação, serão investigados os processos: foto-Fenton, eletroquímico e foto-eleto-Fenton, foto-Fenton modificado, sob a finalidade de avaliar a degradação da matéria orgânica, bem como avaliar os parâmetros estabelecidos para sua disposição final de forma a atender os requisitos legais e eficiência de cada técnica.

### 1.3.1. Processo foto-Fenton

O processo foto-Fenton consiste na combinação de radiação UV-Vis com a reação de Fenton, proposta por Henry J. H. Fenton, onde a decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio por íons Fe<sup>2+</sup> em meio ácido, é capaz de gerar radicais hidroxila (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; MACHADO *et al.*, 2004; MELO *et al.*, 2009; POURAN *et al.*, 2015). Esta combinação permite ampliar a eficiência na geração de radicais hidroxila (Eqs. 1 e 2).



Durante o processo foto-Fenton, diversas reações podem estar envolvidas no processo, tal como expresso nas Eqs. 3, 4 e 5. O excesso de catalisador pode ocasionar no consumo de radicais gerados, limitando assim a eficiência do processo e elevando o custo operacional, (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014) além de favorecerem as reações radical-radical, e peróxido de hidrogênio-radical, favorecendo ainda mais na perda de eficiência do processo foto-Fenton (Eqs. 6 a 9).



Diante das equações acima, é possível salientar que o excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode limitar a eficiência do processo foto-Fenton, visto que pode atuar como sequestrador de radicais hidroxila, além das espécies radicalares formadas que desempenham o mesmo papel. Isso se justifica pela alta reatividade e não seletividade do radical hidroxila presença de peróxido de hidrogênio e das espécies radicalares. (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006)

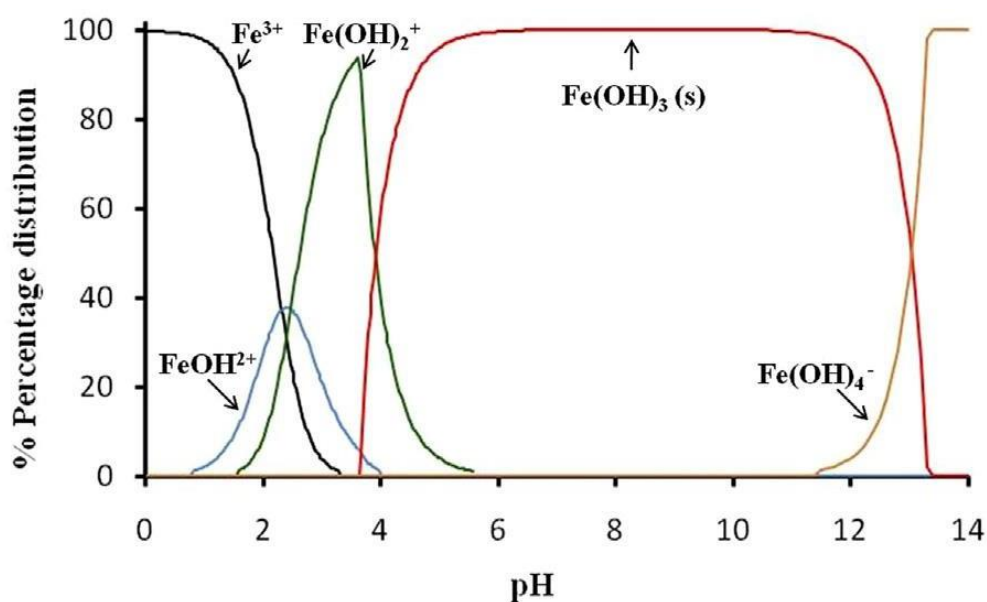
Nesse sentido, é importante ressaltar que para melhor desempenho de custo/benefício do processo foto-Fenton se faz necessário um estudo inicial para avaliar as concentrações iniciais do oxidante e do catalisador, evitando assim seu desperdício e garantindo a máxima eficiência na degradação dos contaminantes orgânicos. (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006)

Uma das grandes vantagens de se utilizar esse processo consiste no fato de que requer reagentes prontamente disponíveis, de fácil estocagem e manuseio, seguros e não apresentam nenhum impacto ambiental negativo (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006; NOGUEIRA, *et al.*, 2007). Outro fator muito interessante é a combinação dos reagentes de Fenton com a radiação UV-Vis, que torna possível a foto redução de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  tornando

o processo cíclico com reposição do catalisador, tal como demonstra Eq. 2, além da possibilidade de explorar radiação solar, uma fonte energética limpa, sustentável e gratuita. (MACHADO *et al.*, 2004; MELO *et al.*, 2009; POURAN *et al.*, 2015)

Ainda sobre o processo foto-Fenton, muitos estudos sobre a dependência do pH sobre a eficiência estão diretamente vinculados a especiação do ferro em função do pH (Figura 3) e ao espectro de absorção das espécies relevantes de ferro. Em solução aquosa, as espécies de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) apresentam-se como aquo-complexos, com geometria octaédrica ( $\text{FeL}_6$ , ligante (L)), sendo que em  $\text{pH} < 2$  prevalece a espécie  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ou simplesmente íons férricos livres, que absorvem fracamente na região ultravioleta acima de 300 nm. Já em valores de  $\text{pH} > 3$ , o ferro dissolvido é precipitado como hidróxido férrico –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e na região de pH entre 2 e 3, a faixa ótima de trabalho, ocorre a formação da espécie de ferro mais fotoativa,  $\text{FeOH}^{2+}$ , solúvel em meio aquoso, garantindo assim a máxima reatividade do sistema. (CLARIZIA *et al.*, 2017; MACHULEK Jr. *et al.*, 2017; NOGUEIRA *et al.*, 2007;

**Figura 3:** Diagrama de especiação das espécies de ferro hidroxiladas em função do pH em uma solução contendo  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $25^\circ\text{C}$ , obtido pelo MINEQL<sup>+</sup> software.



Fonte: adaptado de CLARIZIA *et al.*, 2017.

### 1.3.2. Processo eletroquímico

Dentre os POA, o método eletroquímico tem apresentado resultados muito promissores, podendo atuar na degradação de uma extensa classe de poluentes orgânicos (desde compostos alifáticos simples a aromáticos de cadeias mais complexas e em meios mais

concentrados ou diluídos) de forma eficiente, desde que as condições estejam bem estudadas e otimizadas de tal forma a minimizar a perda de eficiência, seja pela perda de energia através da queda ôhmica, reações paralelas bem como perda do material do eletrodo. (ANDRADE, *et al.*, 2009; MARTINEZ-HUITLE, PANIZZA, 2018;)

A eletroquímica oferece opções viáveis ao tratamento de sistemas aquosos uma vez que é capaz de oxidar ou reduzir íons metálicos, cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos promovendo a remoção ou a destruição dessas espécies poluentes, direta ou indiretamente sem a adição de grandes quantidades de produtos químicos, além de evitar a possível formação de organometálicos e o aumento do volume a ser tratado.

Neste método, o principal reagente utilizado é o elétron, dispensando o uso de materiais químicos que podem ser tóxicos, minimizando conseqüentemente a produção de resíduos além de não haver necessidade de utilização de condições de temperatura e pressão elevadas o que confere versatilidade, eficiência de energia, facilidade de automação, compatibilidade ambiental à técnica tornando-a mais atrativa. (PANIZZA E CERISOLA, 2005; MARTINEZ-HUITLE E BRILLAS, 2009; PANIZZA E CERISOLA, 2009).

Sua versatilidade se deve ao fato de ser aplicável a uma grande variedade de meios poluentes (concentrados ou diluídos), biológicos ou não, encontrados em gases, líquidos e sólidos. Além disso, os tratamentos eletroquímicos podem ser adaptados a diferentes projetos, visando à otimização do espaço físico disponível para as instalações de tratamento, permitindo o tratamento de pequenas quantidades (microlitros) até grandes volumes (milhões de litros).

As variáveis inerentes aos processos eletroquímicos, como a diferença de potencial entre eletrodos, a distância entre eles e a corrente aplicada à célula são facilmente operáveis. Além disso, o parâmetro densidade decorrente limite pode ser facilmente controlado permitindo a otimização do processo, evitando assim desperdício energético.

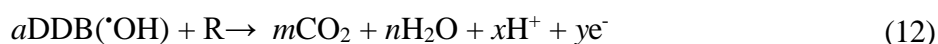
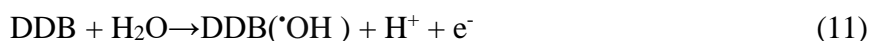
O método eletroquímico pode ocorrer por oxidação eletroquímica direta ou indireta. Na oxidação eletroquímica direta a espécie a ser oxidada se adsorve fracamente à superfície do eletrodo e ocorre transferência de elétrons sem o intermédio de substâncias químicas (Equação 10). Geralmente esse tipo de oxidação apresenta baixa eficiência de degradação, além de apresentar baixo rendimento por possível inativação da superfície do eletrodo resultado da polimerização de moléculas orgânicas na sua superfície.



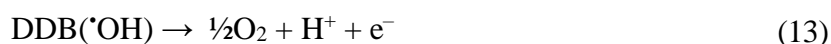
Na oxidação eletroquímica indireta os poluentes orgânicos são oxidados através da mediação de algumas espécies eletroativas geradas na superfície do ânodo ( $\cdot OH$ ,  $Cl\cdot$ ,  $ClO\cdot$ ,  $Cl_2$ ,

O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), que atuam como intermediários para o transporte de elétrons dos compostos orgânicos para o eletrodo (anodo). (MARTINEZ-HUITLE, PANIZZA, 2018).

Comumente, a oxidação da matéria orgânica (R) pode ser mediada pela formação de radicais hidroxilas (\*OH) provenientes da reação de oxidação da água com a aplicação de uma alta corrente. (Equação 11). Durante a eletrólise da água, há a formação de \*OH que são fisicamente adsorvidos na superfície do eletrodo (neste caso, o diamante dopado com boro, DDB) (Equação 11) e oxidam os compostos orgânicos (R) presentes em solução, podendo resultar na sua completa combustão (Equação 12). (PANIZZA & CERISOLA, 2009; BRILLAS *et al.*, 2010)



Onde R é um composto orgânico com *m* átomos de carbono e sem qualquer heteroátomo, que precisa de *a* (= 2*m* + *n*) átomos de oxigênio para ser totalmente mineralizado para CO<sub>2</sub>. Entretanto, a eficiência da oxidação anódica pode ser reduzida pela reação secundária de desprendimento de oxigênio, RDO (Equação 13).



Nesse sentido, para uma melhor eficiência de corrente na degradação de matéria orgânica, almeja-se um material de eletrodo de alto poder de oxidação caracterizado por uma fraca interação eletrodo/radicais hidroxila resultando em uma baixa atividade eletroquímica para a RDO (anodo com alto sobrepotencial para a RDO) e para uma alta reatividade química para oxidação de compostos orgânicos (alta eficiência de corrente para oxidação de compostos orgânicos).

O processo eletroquímico 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 a corrente e o potencial (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 envolve o uso de reagentes químicos comuns para que a mesma ocorra (DE AMORIM, *et al.*, 2014; ANDRADE *et al.*, 2009; PEREIRA, *et al.*, 2012). ). A única desvantagem desta técnica é que a reação se limita a área de interface entre eletrodo e solução, o que torna sua eficiência dependente da difusão das espécies na solução. (ALMEIDA *et al.*, 2011; SIRÉS *et al.*, 2014; BRILLAS, 2020)

Para um processo em que se busca a degradação completa da matéria orgânica, conforme descrito acima e ainda atingir eficiência de corrente, se faz necessário a escolha de um material de eletrodo que apresente alto poder de oxidação e alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio. O eletrodo de DDB tem recebido muito destaque na literatura, por atender a estes requisitos, bem como por apresentar elevada vida útil (propriedade esta que lhe é conferida por apresentar superfície inerte com propriedade de baixa adsorção e notável estabilidade à corrosão mesmo em meios fortemente ácidos). (FLOX *et al.*, 2005; CÃNIZARES *et al.*, 2004; MARTÍNEZ-HUITLE; ANDRADE, 2011)

Além disso, esse eletrodo também possui mais características, como ampla janela de potencial em meio aquoso, extraordinária estabilidade morfológica mesmo em altas temperaturas, fraca adsorção de moléculas polares o que melhora a resistência do eletrodo à desativação ou envenenamento (FUJISHIMA, 1999; ANDRADE *et al.*, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 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 comum, 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 semimetal (ANDRADE *et al.*, 2009).

### **1.3.3. Processo foto-eleto-Fenton**

Uma das versatilidades mais interessantes no POA é a possibilidade de combinação entre as técnicas como alternativa para aumentar a eficiência do processo como um todo (tanto na obtenção de melhores resultados como em melhorias nas condições experimentais). O presente trabalho traz como proposta a investigação da combinação entre o método foto-Fenton com o método eletroquímico, daí o nome foto-eleto-Fenton, para o tratamento do efluente real de indústria de tinta.

A grande vantagem entre a combinação entre os POA se deve fundamentalmente pela complementação e por apresentar mais de uma possibilidade de formação do radical hidroxila. No entanto, ao combinar a técnica eletroquímica com o foto-Fenton, além das rotas principais que cada processo oferece individualmente, diversos caminhos alternativos surgem: em um

sistema eletroquímico, pode ocorrer a geração contínua do peróxido de hidrogênio em meio ácido a partir da redução eletroquímica do oxigênio (Equação 14) tal como proposto por OTURAN e PINSON (1992) e BRILLAS, et al. (1996). No processo cíclico dos íons ferroso e férrico ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ), a regeneração do íon ferroso é aumentada pela redução catódica do íon férrico, (Equação 15).



Quando se leva em consideração a técnica eletroquímica, o meio reacional fica limitado à área de interface entre os eletrodos, nesse sentido, como discutido anteriormente a eficiência se deve ao transporte de massa, ou seja, a difusão das espécies de interesse em chegarem a essa região, ao combinar com o processo foto-Fenton, onde as reações podem acontecer em todo o meio aquoso, supre essa limitação garantindo assim que as reações possam acontecer não só na interface do eletrodo mas também em todo o seio da solução. (BRILLAS et al., 2010; ALMEIDA et al., 2011; SIRÉS et al., 2014; BRILLAS, 2020)

Outro fator importante é a versatilidade dos sistemas que podem ser projetados para operar em combinação e individualmente. Dessa forma, a combinação das técnicas torna-se uma tecnologia bastante interessante e promissora no tratamento de efluentes que apresentam alta carga de compostos químicos de difícil degradação. (ANDRADE et al., 2009; PEREIRA, et al., 2012)

#### **1.3.4. Processo foto-Fenton modificado**

Sobre o processo foto-Fenton, muitos estudos têm sido realizados com objetivo de suprir uma de suas limitações, que é a necessidade de operar em meio ácido, em decorrência da solubilidade dos íons ferroso e férrico. Nesse sentido, alguns complexos orgânicos de ferro que apresentam estabilização do ferro em uma ampla faixa de pH, tem sido aplicado e investigado para este fim.

A formação do complexo orgânico se baseia na interação de íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) com um ligante orgânico (L). O íon férrico ao absorver a radiação UV/Vis sofre uma redução fotoquímica, se convertendo a íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ), tal como descrito na Equação 16 e este, na

presença de peróxido de hidrogênio, gera radicais hidroxila. Esse processo denomina-se como foto-Fenton modificado. (CLARIZIA, et al., 2017)



Ao utilizar um ligante orgânico como agente complexante de ferro, diversos fatores devem ser considerados, em especial, sua solubilidade em uma ampla faixa de pH, faixa esta que permita conduzir o processo foto-Fenton em uma região de pH que se aproxime mais da neutralidade, bem como sua biodegradabilidade e ecotoxicidade, uma vez que sua presença deve atender aos objetivos e critérios ao final do processo de tratamento. (CLARIZIA *et al.*, 2017)

Dentre as opções de ligantes expostas na literatura, escolheu-se como ligante orgânico o íon oxalato, bastante empregado em diversos estudos e por atender a todos os requisitos necessários para sua aplicação na técnica, além de não oferecer nenhum impacto ambiental por sua presença ao final do tratamento.

#### 1.4. JUSTIFICATIVA

De acordo com o exposto acima, a investigação de métodos para o tratamento de efluentes de indústrias de tintas é uma questão bastante pertinente dada a realidade problemática quanto a preservação da qualidade de rios e lagos, bem como o atual cenário de disponibilidade de recursos hídricos nos últimos anos.

Considerando as principais características do efluente em estudo (efluente real de uma indústria de tintas), a proposta de utilização de técnicas combinadas pode satisfazer os critérios tanto visando seu descarte como, possivelmente, sua reutilização. Dessa forma, no presente trabalho encontram-se 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 (cloreto férrico), combinada com os processos foto-Fenton, foto-Fenton Solar, eletroquímico (eletrodo DDB) e foto-eleto-Fenton (eletrodo DDB).

Além dos processos descritos acima, uma investigação também foi realizada para avaliar a possibilidade de operação do processo foto-Fenton modificado em pH mais próximo da neutralidade, bem como sua eficiência no tratamento de efluentes com alta carga de matéria orgânica.

Para avaliação do tratamento, parâmetros científicos tais como, turbidez, cor, carga orgânica, alcalinidade, nitrato, nitrito, cloreto, cloro livre, cloro total e sólidos totais foram analisados para discussão sobre a eficiência e escolha de qual proposta melhor atende aos critérios para sua disposição final.

## **2. OBJETIVO**

Desenvolver um sistema para tratamento de efluente real de uma fábrica de tintas pelo uso combinado dos métodos de coagulação (cloreto férrico) e processos oxidativos avançados (processos Fenton, foto-Fenton usando radiação solar e foto-eletro-Fenton) visando o descarte final em corpos hídricos, além de um estudo para avaliação da eficiência do processo foto-Fenton modificado.

### **2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- i. Definir as melhores condições experimentais para os processos:
  - a) Coagulação química com  $\text{FeCl}_3$  (dosagem);
  - b) Foto-Fenton;
  - c) Foto-Fenton Solar;
  - d) Eletroquímico;
  - e) Foto-eletro-Fenton;
  - f) Foto-Fenton modificado
  
- ii. Análises dos parâmetros requeridos para avaliação da disposição final do efluente em todas as etapas dos tratamentos propostos;

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. MATERIAIS E REAGENTES

Os reagentes utilizados no desenvolvimento do método encontram-se na Tabela 2.

**Tabela 2:** Lista de reagentes utilizados no trabalho.

Reagente	Fabricante
<b>Cloreto Férrico</b> ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	Synth
<b>Ácido sulfúrico</b> ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 95%)	PA, Synth
<b>Hidróxido de sódio</b> ( $\text{NaOH}$ )	Synth
<b>Sulfato ferroso heptahidratado</b> ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	Synth
<b>Peróxido de Hidrogênio</b> ( $\text{H}_2\text{O}_2$ 35,5%)	Neon
<b>Sulfito de sódio</b> ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )	PA, Synth
<b>Ferrioxalato de potássio, FeOx</b> ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	Sintetizado e caracterizado (HATCHARD; PARKER, 1956)
<b>Ácido Oxálico</b> ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ )	PA, Synth
<b>Sulfato de sódio</b> ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	PA, Synth

As águas residuais de fabricação de tintas foram coletadas diretamente do reservatório da indústria fabricante de tintas e utilizadas sem qualquer pré-tratamento. A fábrica de tintas (uma empresa de pequeno a médio porte) está localizada no município de Catalão - GO e produz cerca de  $10 \text{ m}^3$  de efluente por mês. Para conservar suas características, o efluente coletado foi armazenado a  $5^\circ\text{C}$ . O resíduo apresentava uma forte coloração vermelha e algumas das suas principais características estão descritas na Tabela 3.

Para os experimentos em que o objetivo era a determinação das melhores condições experimentais de cada processo em estudo no presente trabalho, como a água residuária de indústria de tintas é uma matriz real e muito complexa, visando assegurar a reprodutibilidade do tratamento proposto, a coleta foi realizada coletando o efluente na sua pior condição possível, uma vez que suas características iniciais são muito variáveis.

**Tabela 3:** Características do resíduo industrial de tintas.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Turbidez (NTU)	>1100
Cor	Presente
DQO (mg/L)	1845
Teor de sólidos totais (kg/m <sup>3</sup> )	68,7
Odor (inspeção olfativa)	Muito forte
pH	7,5
Nitrato (mg/L)	ausente
Nitrito (mg/L)	ausente
Cloreto (mg/L)	ausente
Cloro livre (mg/L)	ausente
Cloro total (mg/L)	ausente
Toxicidade (% Mortalidade Artemia Salina)	100

### **3.2. COAGULAÇÃO**

Os testes de coagulação foram realizados em reator estático Jar Test (Etik<sup>®</sup>), o qual possui seis cubas com capacidade de 2 L e regulador de rotação das hastas misturadoras (Figura 4). Uma velocidade de rotação de 100 rpm foi aplicada 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 4:** Jar Test utilizado nos ensaios de coagulação.



Os ensaios para determinação da melhor concentração de coagulante químico a ser empregada no tratamento foram realizados adicionando diferentes volumes de uma solução de cloreto férrico (50 g/L) a 1 L do efluente bruto referentes às respectivas concentrações (100 mg/L, 200 mg/L, 300 mg/L, 400 mg/L, 500 mg/L e 600mg/L). Para avaliação da melhor dosagem, foram realizadas análises de turbidez (DLT-WV, marca Del Lab<sup>®</sup>), pH (GEHAKA<sup>®</sup>, PG 1800), cor (observação visual: presença ou ausência).

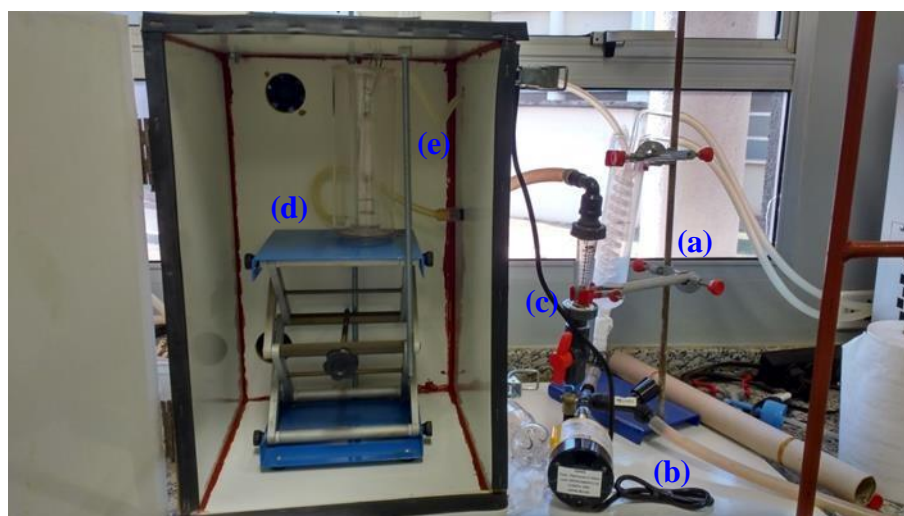
### **3.3. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇANDOS**

Determinada a melhor condição de concentração do coagulante químico, seguiu-se para os ensaios para investigação das melhores condições experimentais para cada um dos POA individualmente:

#### **3.3.1. Processo foto-Fenton**

Os ensaios empregando-se o processo foto-Fenton (radiação artificial) foram efetuados em escala laboratorial usando um reator fotoquímico de bancada (Figura 5) previamente construído para este fim (OLIVEIRA *et al.*, 2011). Uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 400 W, sem o bulbo protetor, foi empregada como fonte de radiação. O efluente foi armazenado em um reservatório (1 L) onde se utilizou uma serpentina/banho-maria (a), como sistema de resfriamento, sendo conduzido para o reator com o auxílio de bomba de arraste magnético (b) com controle de vazão realizado com o auxílio de um rotâmetro (c). Em (d) e (e) encontram-se as conexões de entrada e saída do reator, respectivamente.

**Figura 5:** Reator fotoquímico de bancada empregado nos ensaios foto-Fenton.



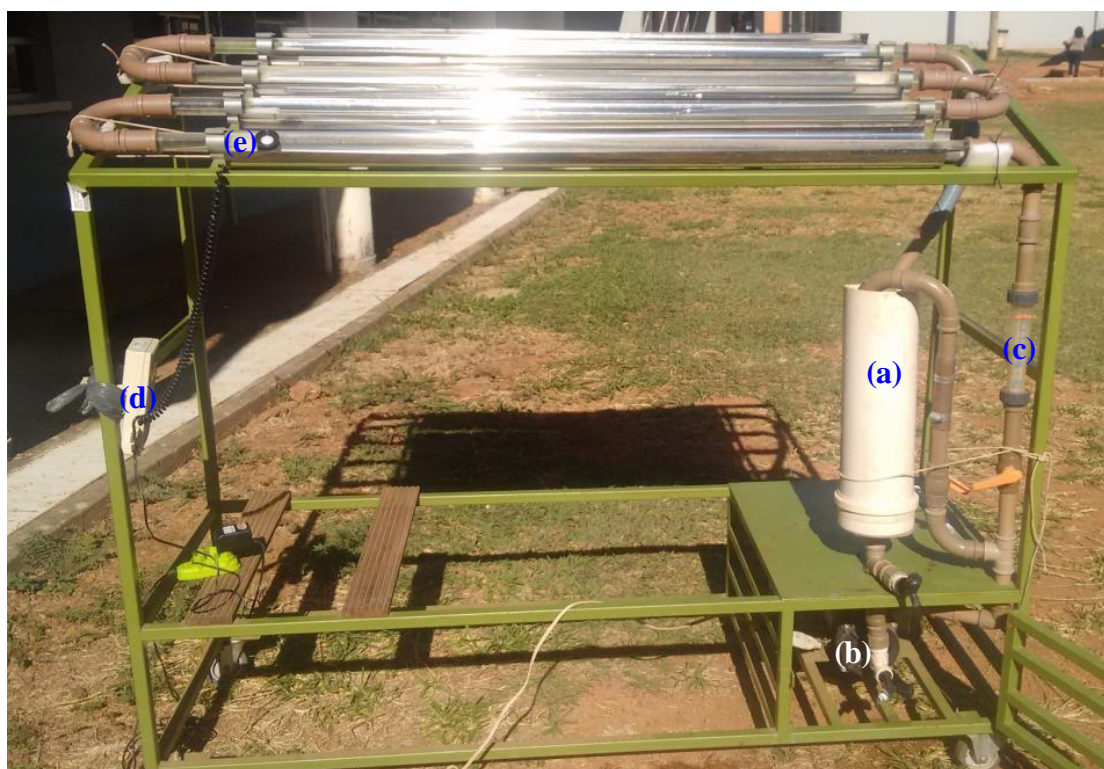
Em cada ensaio, um volume de 1,0 L do resíduo tratado por coagulação na melhor condição previamente determinada teve o pH ajustado para 3. Os ensaios foram realizados por um tempo de 2 h a uma vazão de 1 L/min, avaliando-se: (i) influência da concentração inicial de íon ferroso ( $[\text{Fe}^{2+}] = 65 \text{ mg/L}$  a  $150 \text{ mg/L}$ ), a uma concentração inicial de  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,6 \text{ g/L}$ ; (ii) influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 \text{ g/L}$  a  $2,5 \text{ g/L}$ ) utilizando a melhor concentração de concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  definida na primeira condição experimental. A faixa de concentração inicial de  $\text{Fe}^{2+}$  foi determinada a partir do trabalho realizado por TROVÓ et al. (2013). Já a faixa de concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi definida a partir do conhecimento da DQO multiplicada pelo fator estequiométrico de 2,125 (valor este obtido pela relação estequiométrica  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}: 34 \text{ g/mol} \div 16 \text{ g/mol}$ ), além de investigar a concentração em valores abaixo e acima do estimado.

Experimentos controle, na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (ausência de ferro), na presença de  $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$  (ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), na presença de  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (ausência de UV – Fenton) e fotólise UV (ausência de ferro e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), foram realizados com a finalidade de avaliar a influência de cada parâmetro isoladamente.

A análise efetuada para avaliação dos ensaios e monitoramento da matéria orgânica foi a DQO (Hach DR 2000,  $\lambda = 620 \text{ nm}$ ). As amostragens para análises foram realizadas nos tempos de: 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min e 120 min. Após a amostragem e antes de todas as análises, foi adicionada solução de sulfito de sódio 1,0 mol/L, em quantidade equimolar ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual (previamente determinado por análise com metavanadato de amônio (em meio ácido, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  reage com metavanadato de amônio para formar o íon  $\text{VO}^{3+}$ , que absorve em 450 nm:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = \text{Abs} - 0,058/17$ ), no sentido de assegurar a remoção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  restante bem como interromper a reação de Fenton.

Em seguida, os estudos foram estendidos para uma escala ampliada (semi-piloto), com a utilização de um reator concentrador parabólico composto para emprego em foto-Fenton Solar (Figura 6) em regime de fluxo, com capacidade de 7,5 L por um tempo de 2 h, com fluxo de 300 L/h (MACHADO et al., 2004; MENDONÇA DUARTE et al., 2005; MACHADO et al., 2008). O efluente foi adicionado em um reservatório (a), sendo conduzido para o reator com o auxílio de bomba de arraste magnético (b) com controle de vazão realizado com o auxílio de um rotâmetro (c). A irradiância na região de UV-A foi medida usando um radiômetro (Solar Light®, PMA 2100) em (e) com o sensor (f) posicionado no mesmo ângulo de incidência de radiação do sol. Os ensaios foto-Fenton Solar foram realizados tal como descritos para o reator fotoquímico de bancada.

**Figura 6:** Reator concentrador parabólico composto empregado nos ensaios foto-Fenton Solar.



### 3.3.2. Processo foto-Fenton modificado

Para definir a melhor condição experimental do processo foto-Fenton modificado, inicialmente utilizou-se o sistema fotoquímico de bancada com radiação artificial (Figura 4). Os ensaios foto-Fenton modificado foram realizados de duas maneiras diferentes: i) empregando-se o complexo ferrioxalato de potássio previamente sintetizado e caracterizado, e

ii) por adição de ácido oxálico (AcOx) obedecendo-se a equivalência estequiométrica 1:3, Fe/AcOx.

A condição de concentração molar inicial de FeOx foi mantida equivalente à empregada nos experimentos anteriores. Nesse sentido, com o complexo FeOx foram realizados ensaios nos pH 3, 4, 5, 6 e 7. Determinado o melhor pH para este processo, uma reavaliação da concentração inicial de FeOx foi realizada nas concentrações de 0,4 mmol/L 0,7 mmol/L e 1 mmol/L, valores estes equivalentes à 65 mg/L, 105 mg/L e 150 mg/L respectivamente.

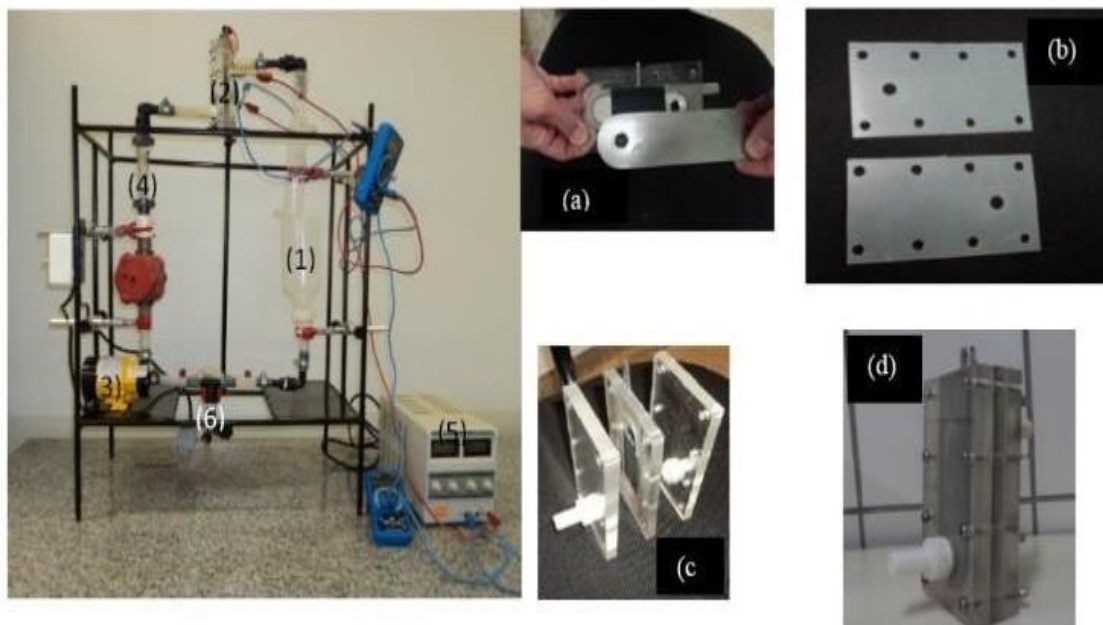
Outro método para avaliação do processo foto-Fenton modificado foi a simples adição do ácido oxálico, mantendo o emprego do sulfato ferroso como fonte de ferro. Nesse sentido, diferentes concentrações do ácido oxálico foram adicionadas entre Fe/AcOx, são elas, 1:3, 1:6, 1:9 e 1:12, ajustando o pH para o valor que apresentou melhor remoção de matéria orgânica no experimento com o complexo ferrioxalato de potássio.

Assim como no processo foto-Fenton convencional, a amostragem e o parâmetro escolhido para avaliação das melhores condições experimentais foram mantidos os mesmos.

### **3.3.3. Processo eletroquímico**

O experimento eletroquímico foi realizado em um sistema em fluxo, com capacidade para tratar um volume de 0,5 L, empregando-se um reator do tipo filtro prensa e uma fonte de alimentação de corrente Instrutherm FA<sup>®</sup>-3005 tal como ilustrado a seguir na Figura 7.

**Figura 7:** Imagens do sistema experimental e do reator utilizado no processo eletroquímico (eletrólise).



De acordo com a Figura 7, o sistema contém o reservatório (1), reator (2, a-d), bomba de arraste magnético (3), rotâmetro (4), fonte de alimentação (5), utilizada para fornecer a corrente para o sistema, e válvula para recolhimento das alíquotas (6). O eletrodo de trabalho contido no reator eletroquímico é o Nb/DDB ( $a = 36 \text{ cm}^2$ ) (a) e possui dois catodos de aço inoxidável (contra eletrodo), manta de silicone (b) que são colocadas entre as placas de acrílico para evitar vazamentos. As 3 placas são justapostas e prensadas com porcas e parafusos (c e d). A distância entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, medida com um paquímetro, é de 5,3 mm (DE AMORIM et al., 2014).

O funcionamento do sistema eletroquímico ocorre sob fluxo contínuo com a vazão controlada em condição hidrodinâmica otimizada (5,0 L/min) em trabalho prévio do Grupo de Pesquisa (DE AMORIM et al., 2013). Utilizou-se o sulfato de sódio com uma concentração 0,05 mol/L como eletrólito suporte para obtenção de condutividade adequada. O eletrodo de DDB utilizado tem área geométrica de  $36 \text{ cm}^2$  (Nb/DDB) e possui um nível de dopagem em boro de 2000-4000 ppm, sendo de procedência da Condias GmbH Conductive Diamond Products (Alemanha).

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.

A densidade de corrente ( $i$ ) a ser aplicada no processo foi determinada a partir da densidade de corrente limite ( $i_{lim}$ ), condição na qual o processo eletrolítico é limitado pelo transporte de massa da espécie oxidada em direção à superfície do eletrodo, e que pode ser determinada pela seguinte Equação 18 (KAPALKA, *et al.*, 2008).

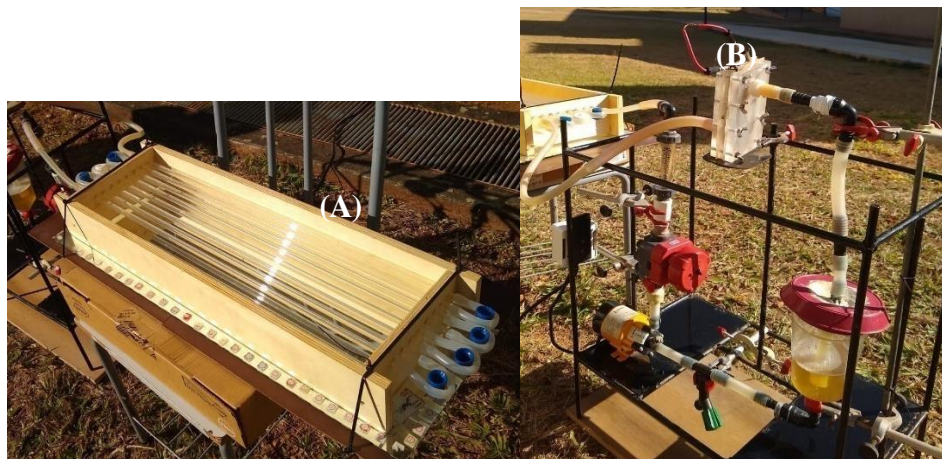
$$i_{lim}(t) = 4 F k_m DQO \quad (18)$$

Onde,  $F$  é a constante de Faraday (96485 C/mol),  $k_m$  o coeficiente de transporte de massa (para vazão 5 L/min:  $3,1968 \times 10^{-5}$  m/s), DE AMORIM *et al.*, 2013, e DQO, neste caso, do efluente após a etapa de coagulação na melhor condição.

Assim como nos demais processos estudados até aqui, a análise efetuada para avaliação da eletrólise e monitoramento da matéria orgânica foi a DQO (Hach DR 2000,  $\lambda = 620$  nm), realizando as amostragens nos tempos de: 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min e 120 min.

Definida as melhores condições experimentais para cada processo individualmente prosseguiu-se com o estudo comparativo entre cada um dos processos bem como seguiu-se com a combinação entre os POA. Para isso, outro sistema experimental foi utilizado, resultado da combinação do sistema experimental eletroquímico (Figura 8) com um reator fotoquímico de bancada gentilmente cedido pelo LABSEA/IQ/UFCAT (GONÇALVES, 2019), o qual encontra-se mostrado na Figura 8.

**Figura 8:** Fotografias do sistema experimental utilizado nos ensaios de POA.



O reator fotoquímico (A) contém 6 tubos de vidro com entrada e saída de efluente, espelho para a reflexão da radiação solar e um suporte de madeira o qual foi acoplado ao sistema eletroquímico (B) por conexões de mangueiras de silicone. Os experimentos foram realizados em regime de fluxo de 1 L/min ( $k_m$  na condição de 1 L/min:  $0,813 \times 10^{-5}$  m/s) tratando um volume de 1 L de efluente.

Foram realizados nesse sistema os seguintes processos nas condições previamente determinadas: foto-Fenton convencional, eletroquímico, foto-eletro-Fenton convencional, foto-Fenton modificado (FeOx) e foto-eletro-Fenton modificado (FeOx).

Ao longo de cada experimento, foram realizadas amostragens e análises do parâmetro de DQO tal como descrito previamente. Antes e ao final de cada processo, algumas análises foram realizadas para um estudo comparativo mais criterioso, são elas: nitrato e nitrito (análise feita seguindo procedimento do fotolorímetro HACHDR 890), cloreto (método de Mohr, envolve a titulação de íons cloreto com solução padronizada de nitrato de prata e indicador cromato de potássio, OHLWEILER, 1981), cloro livre e cloro total (análise realizada seguindo o procedimento do fotolorímetro HACH DR 890) e sólidos totais (secagem de 10 mL do efluente a 100 °C).

### **3.3.4. Análises:**

#### **3.3.4.1. Nitrato e Nitrito:**

A análise realizada para determinação de nitrato e nitrito total seguindo o método fotolorimétrico da Hach, utiliza o reagente NitraVer5, que possui o metal cádmio, onde este possui a função de reduzir os nitratos presentes na amostra à nitrito que, por sua vez, reagem em meio ácido com ácido sulfanílico formando o sal de diazônio intermediário que se acopla ao ácido gentísico para formando um produto de cor âmbar.

Neste tipo de análise o nitrito é considerado uma substância interferente em todos os níveis. Assim, para compensar sua interferência, uma solução de água de bromo (30 g/L) é adicionada a amostra até que a mesma adquira uma coloração amarela seguida de uma gota de fenol que retira toda a coloração da amostra. Após a realização deste procedimento os resultados foram obtidos no espectrofotômetro DR/850 (Hach) e, segundo recomendação do método, relatados como nitrito e nitrato total.

#### **3.3.4.2. Cloreto:**

A determinação dos íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) foi realizada utilizando o método de Mohr (OHLWEILER, 1981), o qual consiste na titulação dos íons cloreto com uma solução padrão de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$  0,0141 mol/L), na presença do indicador cromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$  5% m/v), que na presença de íons  $\text{Cl}^-$  forma um precipitado insolúvel  $\text{AgCl}$  (precipitado incolor). O ponto final da titulação é atingido com a formação de um precipitado vermelho-tijolo de cromato de prata. A concentração de íons cloretos podem ser calculada por meio da Equação 19.

$$\text{Cl}^- \text{ (mg/L)} = (V_a - V_b) \times M \times 35,450 \text{ A} \quad (19)$$

Onde:  $V_a$  = Volume gasto da solução titulante para a amostra;  $V_b$  = Volume gasto da solução titulante para o branco;  $M$  = Molaridade da solução titulante ( $\text{AgNO}_3$ );  $A$  = Volume da amostra titulada (50 mL).

#### **3.3.4.3. Cloro livre:**

Na determinação da composição de cloro livre foi utilizado o método Hach 10069 que consiste na utilização de um reagente padrão que contém o indicador DPD (N, N-dietil-p-fenilenodiamina) que reage com o cloro livre (ácido hipocloroso e/ou íon hipoclorito) presente na amostra, para formar uma coloração rosa, cuja intensidade é proporcional à sua concentração. O comprimento de onda desta medida foi de 520 nm.

#### **3.3.4.4. Cloro total:**

Para a determinação da concentração de cloro total na amostra foi utilizado o Método Hach 10070. A análise do cloro total presente na amostra compreende a somatória do cloro livre e do cloro combinado. O cloro combinado representa uma combinação de compostos contendo cloro, incluindo monocloramina, dicloramina, tricloreto de nitrogênio e outros derivados de cloro. Nesta análise, o iodo reage com DPD (N, N-dietil-fenilenodiamina) juntamente com cloro livre presente na amostra para formar uma coloração rosa que é proporcional à concentração total de cloro. O comprimento de onda desta medida foi de 520 nm.

#### **3.3.4.5. Sólidos Totais:**

Em uma placa de Petri previamente limpa e seca, pesou-se e adicionou-se 10 mL de amostra, pesou-se novamente e levou-a para uma estufa a temperatura variando-se entre 100-103°C, deixando por uma hora para evaporação. Após esse período, foi levado a um dessecador até o resfriamento para em seguida pesar. Esse procedimento foi repetido sucessivamente até não haver variação de massa.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. COAGULAÇÃO

A escolha do coagulante a ser utilizado nesse estudo foi levando em consideração a disponibilidade do reagente no laboratório e dentre os coagulantes disponíveis, optou-se pela utilização com a fonte de Ferro (cloreto férrico), uma vez que tem por objetivo fazer a combinação da coagulação com o processo foto-Fenton, nesse sentido, toda a espécie remanescente de ferro na etapa da coagulação poderá participar e contribuir na reação de Fenton.

No estudo da obtenção das melhores condições de concentração do coagulante químico ( $\text{FeCl}_3$ ), foram avaliados os parâmetros de turbidez, cor e pH, os quais resultaram em valores tal como mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4:** Resultados obtidos do tratamento do efluente bruto a partir de diferentes dosagens de coagulante químico adicionadas ao efluente bruto.

Dosagem (mg/L)	Turbidez NTU	Cor	pH
0 (Bruto)	> 1100	Presente	8,13
100	> 1100	Presente	7,69
200	945	Presente	7,64
300	22	Ausente	7,32
400	3	Ausente	7,21
500	2	Ausente	7,20
600	8	Ausente	7,05

Como pode ser visto a partir dos resultados apresentados na Tabela 3, a concentração de coagulante desempenha claramente um papel importante na remoção da turbidez e cor do efluente. O aumento da concentração de coagulante resultou em uma melhora significativa na remoção de sólidos em suspensão (expressa como turbidez) em concentrações  $\geq 300$  mg/L. Também é possível observar que o aumento da dosagem do coagulante para a concentração de 600 mg/L resultou em uma perda na eficiência de remoção de turbidez, a qual é resultado da precipitação de hidróxidos de ferro que permanecem suspensos no efluente tratado e que ocorrem pela saturação da solução.

Por sua natureza ácida, se faz necessário o monitoramento do pH ao final da coagulação quando se adota o cloreto férrico como coagulante, (VERMA, et al., 2012). Este fato torna-se evidente a partir dos dados da Tabela 3, a qual mostra que o aumento da dosagem do coagulante resulta na diminuição do pH. Esse fenômeno ocorre devido à hidrólise dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , que resultam na liberação de íons  $\text{H}^+$  na solução, Equação 19 (LEE, et al., 2014; PAULA, et al., 2014; LIBÂNIO). Em relação à cor do efluente, os resultados obtidos após o processo de coagulação mostram que a adição de 300 mg/L já é suficiente para a eliminação da cor aparente (Figura 9). Portanto, considerando a turbidez e as remoções de cor, o emprego da concentração de 400 mg/L foi considerado como a melhor condição para o tratamento de águas residuais de tintas por processo de coagulação/ floculação.



**Figura 9:** Foto do efluente após o ensaio de coagulação após a adição de diferentes dosagens de coagulante: 1) 100mg/L, 2) 200mg/L, 3) 300mg/L, 4) 400mg/L, 5) 500mg/L e 6) 600 mg/L respectivamente.



Ainda que medidas de determinação do ponto isoelétrico para acompanhar o comportamento das cargas das partículas no meio não tenham sido realizadas, por observação, foi perceptível concluir que o mecanismo de coagulação ocorreu por varredura, o que era de se esperar levando-se em conta que a definição da melhor condição de concentração foi feita por adição de doses do íon férrico. Ou seja, adicionou-se o coagulante em grau de saturação suficiente para produzir uma precipitação rápida de grande quantidade de hidróxido de ferro de tal maneira a levar a formação de uma estrutura de rede no meio denominadas como floco de varrimento, estruturas que é perceptível a olho nu. (VERMA, et al., 2012).

No entanto, apesar da eliminação dos parâmetros de cor e turbidez, o odor característico do efluente (semelhante à água-ráz) ainda permaneceu muito forte. Isso evidencia a necessidade de se proceder a um tratamento adicional para a remoção do odor e da matéria

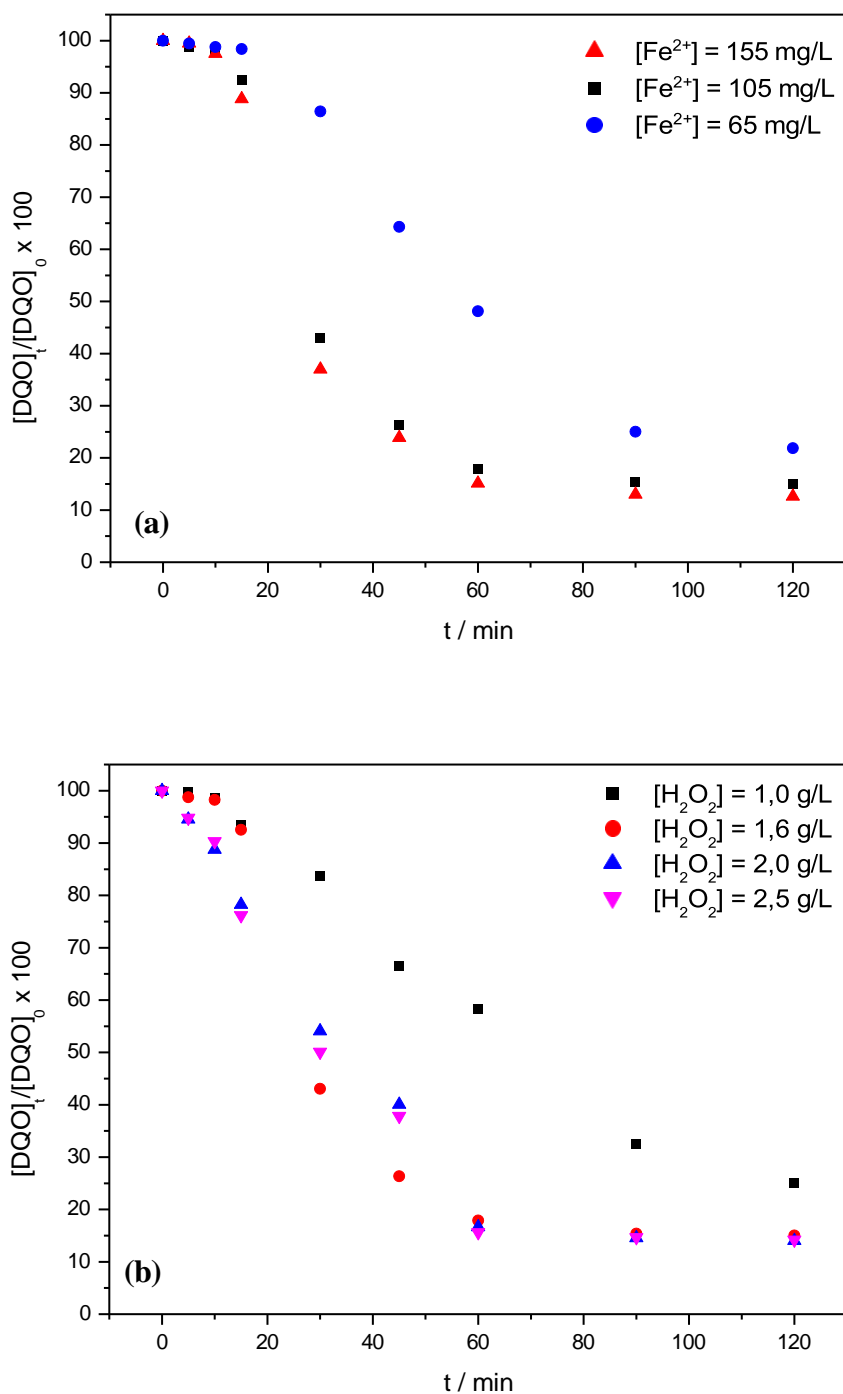
orgânica remanescente, a qual ainda está elevada (o valor de DQO foi reduzido de 1845 mg/L para 680 mg/L). Assim, a continuidade no tratamento por técnicas capazes de degradar matéria orgânica torna o emprego dos POA relevante no tratamento final deste efluente.

## **4.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

### **4.2.1. Processo foto-Fenton**

Ao realizar os ensaios foto-Fenton (radiação artificial) avaliando-se a influência das concentrações iniciais de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , obteve-se os resultados mostrado na Figura10.

**Figura 10:** Influência das concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$ (a) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ (b) na remoção de matéria orgânica (expressa em DQO) mediada pelo processo foto-Fenton (radiação artificial). a)  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,6 \text{ g/L}$ ; b)  $[\text{Fe}^{2+}] = 105 \text{ mg/L}$ .  $[\text{DQO}]_0 = 680 \text{ mg/L}$ .



De acordo com a Figura 10, verifica-se claramente que as concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  desempenham um papel importante na cinética de degradação da matéria orgânica. A influência do aumento da concentração de íons ferrosos na cinética de degradação da matéria

orgânica foi observada nos primeiros 30 min da reação (Figura 10a), devido ao íon ferroso agir como o principal catalisador na reação de Fenton para geração de radicais hidroxila. Ainda verificou-se a remoção de 79%, 85% e 87% nas concentrações de 65 mg/L, 105 mg/L e 150 mg/L, respectivamente, onde essas diferenças são pequenas, porém por se tratar do tratamento de um efluente real de matriz muito complexa é significativa, visto que estimar o erro relativo seria muito grande. Assim na concentração de 65 mg/L é bastante evidente que seu pior desempenho é devido à menor concentração de radicais hidroxila formados. A pequena diferença na eficiência de remoção da matéria orgânica na concentração de 150 mg/L pode ser atribuída ao excesso de ferro em solução, que pode afetar a reação, principalmente no aspecto de favorecer o sequestro radical (Eq. 20). (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; POURAN *et al.*, 2015)



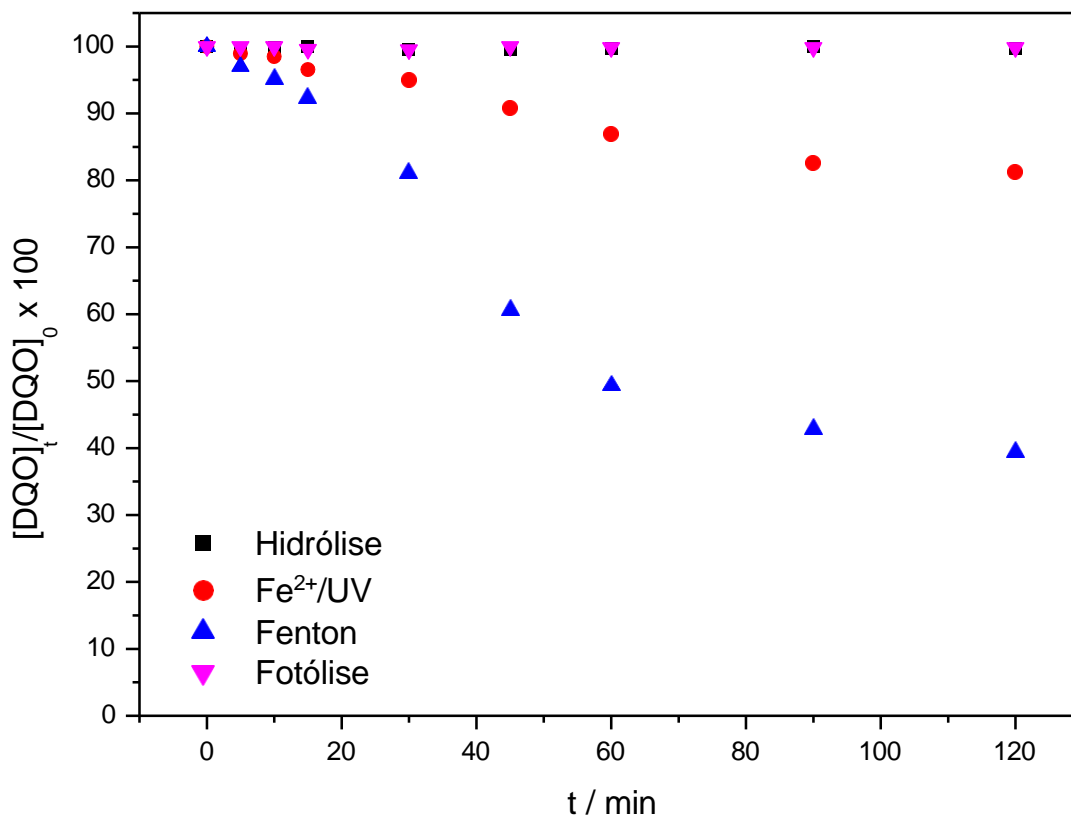
Como verificado anteriormente na avaliação da influência da concentração do catalisador, é perceptível que o aumento na concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  promove um aumento na cinética de degradação da matéria orgânica. A Figura 10b mostra que esse fenômeno é observado até a concentração de 1,6 g/L. Quando a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é aumentada para valores superiores a 1,6 g/L, o desempenho é muito semelhante, provavelmente devido ao excesso de peróxido de hidrogênio, que pode agir como um removedor de radicais hidroxila (Eq. 21) ou mesmo se auto decompor (Eq. 22). (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; POURAN, *et al.*, 2015)



Portanto, pode-se concluir que as melhores condições obtidas para o processo foto-Fenton foram com a adição de  $[\text{Fe}^{2+}]$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  nas concentrações de 105 mg/L e 1,6 g/L, respectivamente, pela aplicação de 2 h de radiação artificial que levou a uma remoção de 85% de matéria orgânica. Ainda sob essa condição, percebeu-se por inspeção olfativa que o odor tinha sido completamente removido.

Os experimentos controle, realizados na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (hidrólise), na presença de  $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$  (ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), na presença de  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  (ausência de UV-Fenton) e fotólise UV (ausência de ferro e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), foram feitos para avaliar o efeito de cada parâmetro sobre o desempenho de remoção da matéria orgânica. Os resultados dessas medidas encontram-se na Figura 11.

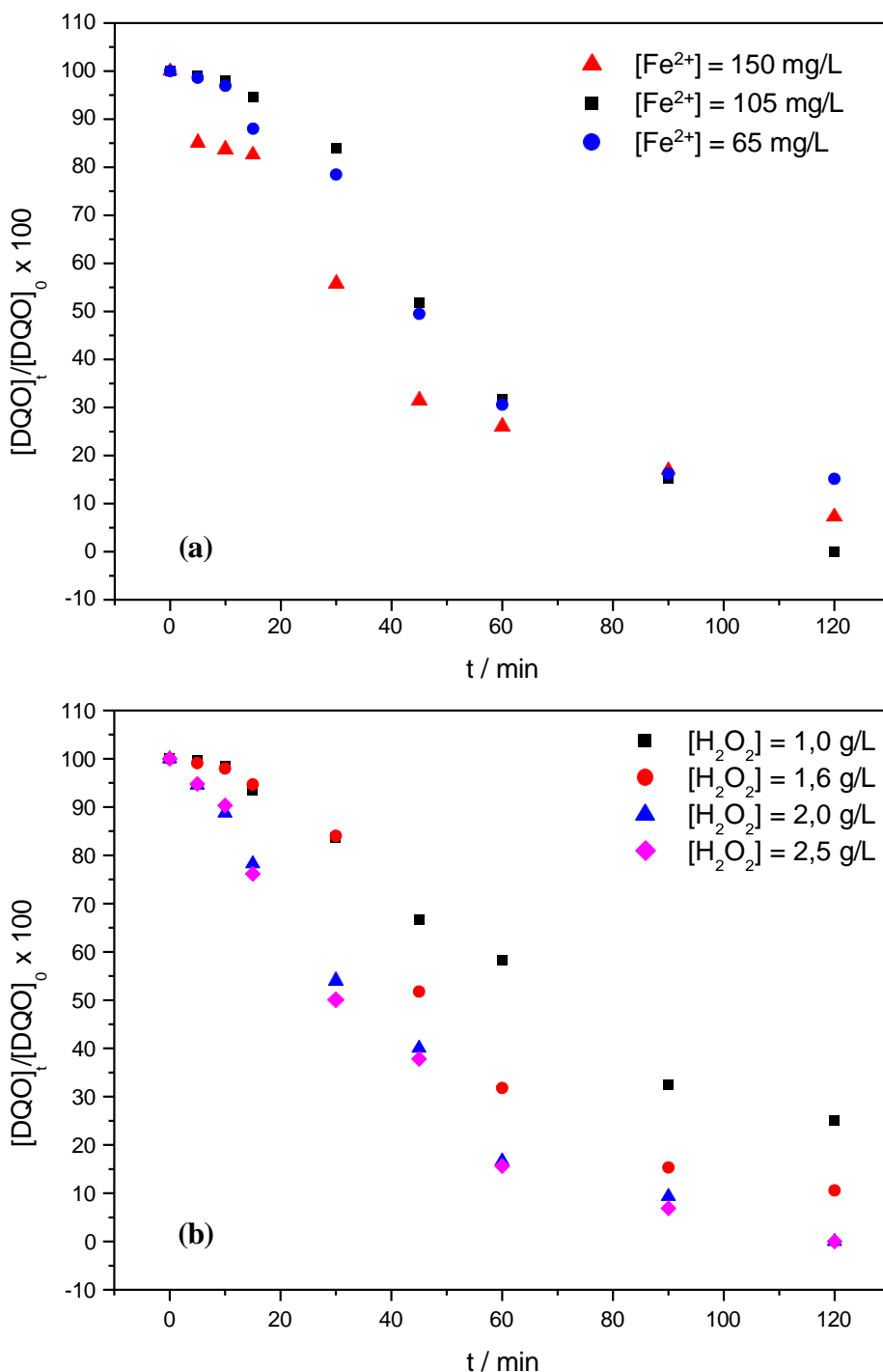
**Figura 11:** Experimentos controle (hidrólise,  $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ , Fenton e fotólise) na degradação de matéria orgânica (expressa em DQO).  $[\text{Fe}^{2+}] = 105 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,6 \text{ g/L}$  e  $[\text{DQO}]_0 = 680 \text{ mg/L}$ .



Conforme verifica-se nos resultados expostos na Figura 11, é possível concluir que não ocorre degradação de matéria orgânica nos experimentos de hidrólise e fotólise no intervalo de tempo de 2 h. Por outro lado, é possível verificar um desempenho de 60% de remoção da matéria orgânica pela reação de Fenton que, apesar de apresentar um bom resultado, ainda fica bem evidente que o processo foto-Fenton possui maior poder de degradação de matéria orgânica (remoção de 85%).

Da mesma forma, observa-se um percentual de 19% de degradação de matéria orgânica no ensaio realizado na presença de  $\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$  (ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Portanto, esses experimentos controles justificam o bom desempenho na degradação de matéria orgânica pela combinação dos parâmetros  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  com a radiação UV/Vis pelo processo foto-Fenton com radiação artificial). Posteriormente, seguiu-se com os ensaios foto-Fenton Solar, onde foi avaliada a influência das concentrações iniciais de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os resultados dessas medidas encontram-se mostrados na Figura 12.

**Figura 12:** Influência das concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  (a) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (b) na remoção da matéria orgânica (expressa em DQO) mediada pelo processo foto-Fenton Solar. (a)  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,6 \text{ g/L}$ ; (b)  $[\text{Fe}^{2+}] = 105 \text{ mg/L}$ .  $[\text{DQO}]_0 = 680 \text{ mg/L}$ .



Assim como observado nos experimentos foto-Fenton com radiação artificial, é possível observar pelos resultados na Figura 12a importância da concentração inicial de íons ferrosos e do peróxido de hidrogênio na cinética de remoção de matéria orgânica. O aumento da concentração de íons ferrosos e vou ao aumento na cinética de degradação de matéria orgânica, situação evidente nos primeiros 40 min do experimento (Figura 12a), em decorrência

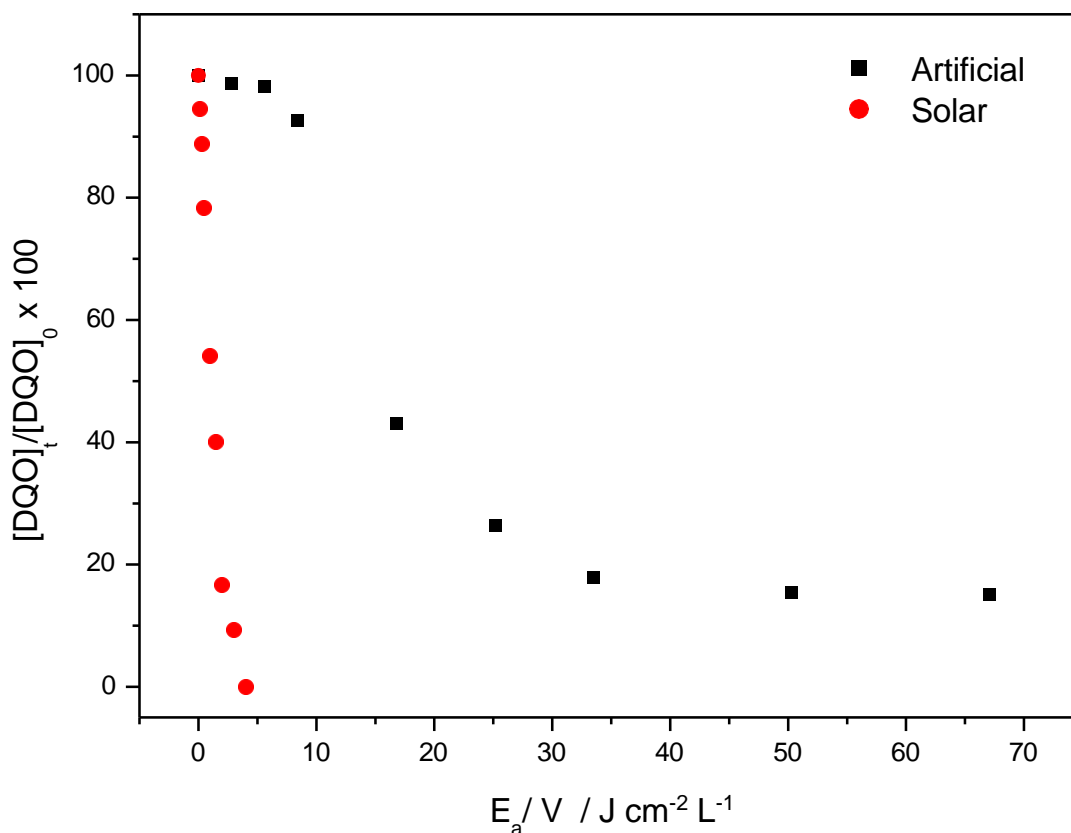
ao fato de que o íon ferroso atua como principal catalisador na reação de Fenton para a geração de radicais hidroxilas, tal como já descrito anteriormente. Após 120 min de experimento, verificou-se que a concentração na qual resultou na remoção de 100% de matéria orgânica foi de 105 mg/L, enquanto nas concentrações de 65mg/L e 150 mg/L as remoções resultaram em 85% e 93%, respectivamente. Na concentração de 65 mg/L ficou evidente que seu pior desempenho se deveu ao fato de que a concentração do catalisador ainda não era suficiente para a geração de radicais hidroxilas, necessários para degradação completa da matéria orgânica presente no efluente. Já na concentração de 150 mg/L, pode-se atribuir a perda da eficiência deste processo pelo excesso de íons ferrosos, os quais podem afetar a reação pelo aumento da turbidez, produção de resíduos sólidos de ferro com aumento dos sólidos em suspensão, favorecimento no sequestro dos radicais, entre outros. (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; POURAN, *et al.*, 2015)

Assim como verificado no estudo da avaliação da influência da concentração do catalisador, é perceptível que o aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> também promove o aumento na cinética de degradação da matéria orgânica. Este fenômeno foi observado nas concentrações de intervalo de 1,0 g/L a 2,0 g/L. Em concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> superior a 2,0 g/L, não se verificou nenhuma melhora na remoção de matéria orgânica, o que se justifica pelo fato de que excesso de peróxido de hidrogênio pode agir como sequestrador de radicais hidroxilas ou mesmo sofrer auto decomposição (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; POURAN, *et al.*, 2015)

Diante do exposto, é possível concluir que os ensaios de avaliação da influência dessas condições experimentais são de fundamental importância para obtenção de resultados satisfatórios no processo foto-Fenton Solar. Para o efluente de indústria de tintas tratado, as melhores condições foram de: concentrações e íons ferrosos e peróxido de hidrogênio de 105 mg/L e 2,0 g/L, respectivamente, após aplicação do processo por 2 h, o que equivale à aplicação de 30,194 J/cm<sup>2</sup> de radiação UV-A as quais resultaram em remoção de 100% da matéria orgânica, além de se perceber a remoção completa do odor (inspeção sensorial). (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; POURAN, *et al.*, 2015)

Ao realizar uma comparação entre os resultados obtidos pelos processos foto-Fenton radiação artificial e foto-Fenton Solar, expressando o decaimento da matéria orgânica (DQO) em função da energia acumulada por volume tratado ( $E_a/V$ ) (Figura 13) observa-se que a radiação solar, mesmo com energia e potência menores, ainda é capaz de apresentar desempenho superior em relação ao uso de radiação artificial.

**Figura 13:** Comparação da influência da fonte de radiação (■) artificial e (●) solar.  $[H_2O_2] = 2,0$  g/L e  $[Fe^{2+}] = 105$  mg/L.



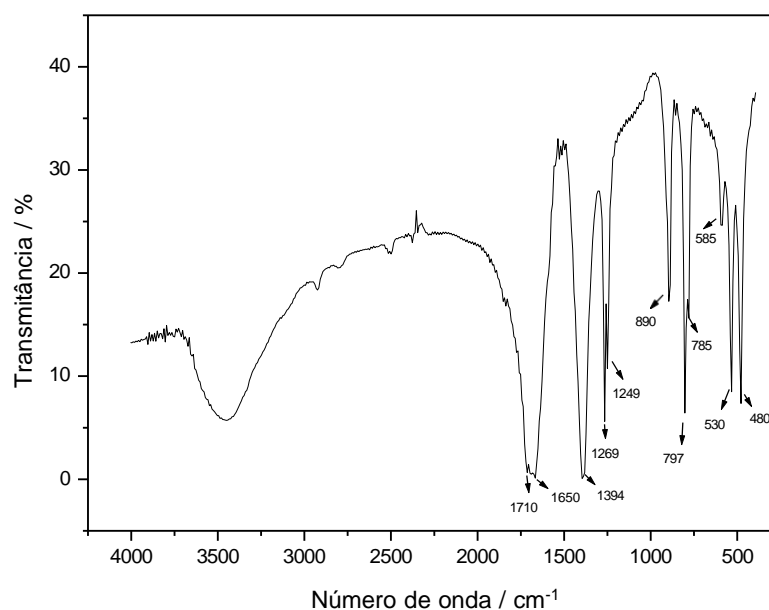
Ao comparar os resultados obtidos para os processos com fontes de radiação artificial e solar, apesar da grande diferença entre os sistemas experimentais e na energia acumulada, é possível concluir que os resultados foram satisfatórios em ambos os processos, além de ressaltar que ao se utilizar a radiação artificial, para se obter um bom desempenho quântico e eficiência do processo foto-Fenton, se faz necessário um gasto muito alto em energia. Em contrapartida, com o emprego da radiação solar, é possível obter um bom desempenho e com valores energéticos menores o que leva a concluir que as perspectivas são muito boas quanto à escolha de qual processo adotar em uma possibilidade real de aplicação economicamente sustentável, onde o custo energético apenas para a manutenção do fluxo da solução.

#### 4.2.2. Processo foto-Fenton modificado

Para realização dos ensaios foto-Fenton modificado, em parte desta etapa do trabalho se fez necessário o emprego de um complexo, o ferrioxalato de potássio, o qual foi sintetizado,

purificado e caracterizado pela técnica de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR). O resultado da caracterização do ferrioxalato de potássio por FT-IR está mostrado na Figura 14 e a partir dos valores teóricos (NAKAMOTO, et al., 2009), algumas bandas em número de ondas específicos esperadas para este complexo encontram-se expostas na TABELA 5, os quais foram obtidos no espectro da Figura 14 de forma a confirmar se o mesmo foi formado na síntese ou não.

**Figura 14:** Espectro de transmitância obtido para o complexo ferrioxalato de potássio,  $(K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O)$  por FT/IR.



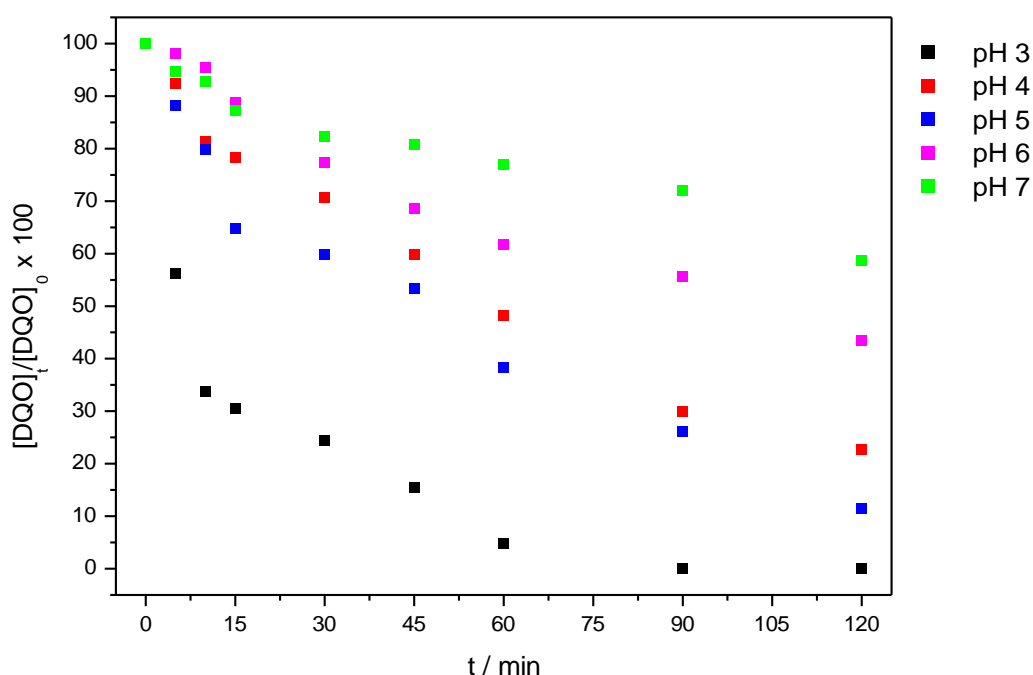
**Tabela 5:** Valores de número de onda para o complexo ferrioxalato de potássio teóricos e obtidos pelo espectro FT/IR.

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )*	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )
Teórico	Complexo
1712	1710
1677 e 1649	1670 e 1650
1390	1394
1270 e 1255	1269 e 1249
885	890
797 e 785	797 e 785
580	585
528	530

\* Fonte: NAKAMOTO, et al., 2009.

Conforme verificado pelos resultados acima, os valores de número de onda obtidos no espectro de absorção FT/IR são compatíveis com o estimado teoricamente, evidenciando, portanto, que houve a complexação do ferro com o ligante oxalato. Dessa forma, seguiu-se com os ensaios de aplicação em diferentes pH, os quais encontram-se mostrados na Figura 15.

**Figura 15:** DQO normalizada em função do tempo para a degradação do efluente de tintas após tratamento por coagulação química obtidos após experimento foto-Fenton em diferentes pH.  $[\text{FeOx}] = 0,7 \text{ mmol/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,6 \text{ g/L}$ ,  $[\text{DQO}]_0 = 651,2 \text{ mg/L}$ .



**Tabela 6:** Valores de turbidez ao final de cada ensaio do processo foto-Fenton Solar modificado.  $[\text{FeOx}] = 0,7 \text{ mmol/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,6 \text{ g/L}$ ,  $[\text{DQO}]_0 = 651,2 \text{ mg/L}$ , Turbidez inicial = 18 NTU.

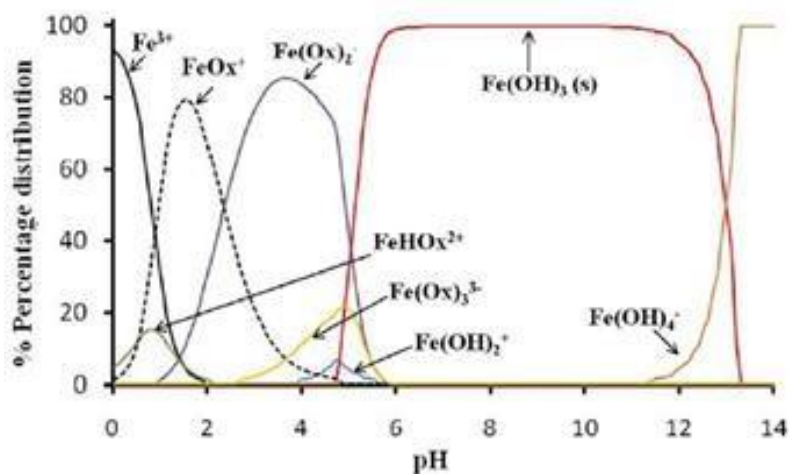
pH	Turbidez / NTU
3	22
4	89
5	34
6	38
7	58

De acordo com os resultados expostos na Figura 15, é possível observar a influência do pH na eficiência do complexo de ferro para geração de radicais hidroxilas e consequentemente no processo foto-Fenton modificado. Ainda é possível concluir que em pH 5 já se observa um desempenho satisfatório na degradação da matéria orgânica, ou seja, uma maior produção de radicais  $\cdot\text{OH}$  acarretando em maior eficiência de degradação/oxidação da matéria orgânica. Além disso, nessa condição o pH está mais próximo da neutralidade, sendo necessário um ajuste bem menor em relação ao processo convencional.

Os resultados obtidos em pH 4 apresentaram eficiência menor de remoção de matéria orgânica em relação ao observado em pH 5, considerando os valores de turbidez ao final de cada um dos tratamentos nos diferentes pHs, expresso na TABELA 6, é possível afirmar que nesta condição alguma precipitação foi favorecida de tal forma que prejudicou o desempenho fotocatalítico do processo foto-Fenton. Considerando a complexidade do efluente, um efluente real que possui diversas substâncias químicas em sua composição, não se sabe a origem da precipitação, no entanto, considerando o resultado obtido em pH 5, condição esta mais próxima da neutralidade, este resultado não representa uma limitação e nem interferiu no objetivo que é a eficiência na reação de Fenton viabilizada pela solubilidade das espécies de Fe em valores de pH superior a 3.

De acordo com CLARIZIA et al. (2017), era de se esperar que um bom resultado fosse obtido até pH 5 visto que, de acordo com o diagrama de especiação das espécies de ferro na presença de oxalato (FIGURA 16), as espécies ferrioxalato ( $\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}$ ) atingem sua solubilidade máxima até pH 5, diminuindo assim quando em pH superior a esse valor. Dessa forma, decidiu-se prosseguir os experimentos desse processo com valor de pH fixado em 5.

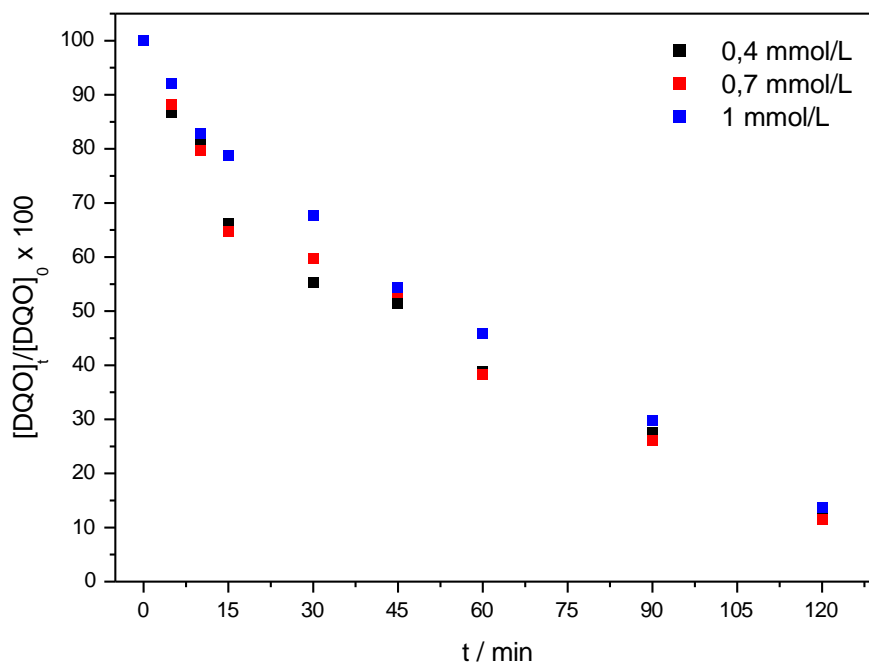
**Figura 16:** Diagrama de especiação das espécies de ferro na presença de oxalato ( $3,0 \times 10^{-5}$  M), obtido pelo software MINEQL<sup>+</sup>.



Fonte: CLARIZIA et al., 2017.

Definida a melhor condição de pH para o processo foto-Fenton modificado, ensaios para definir a melhor concentração inicial do complexo foram realizados. Os resultados dessas medidas encontram-se mostrados na Figura 17.

**Figura 17:** Experimentos de avaliação da concentração inicial do FeOx.  $[H_2O_2] = 1,6$  g/L e pH = 5.  $[DQO_0] = 651,2$  mg/L.

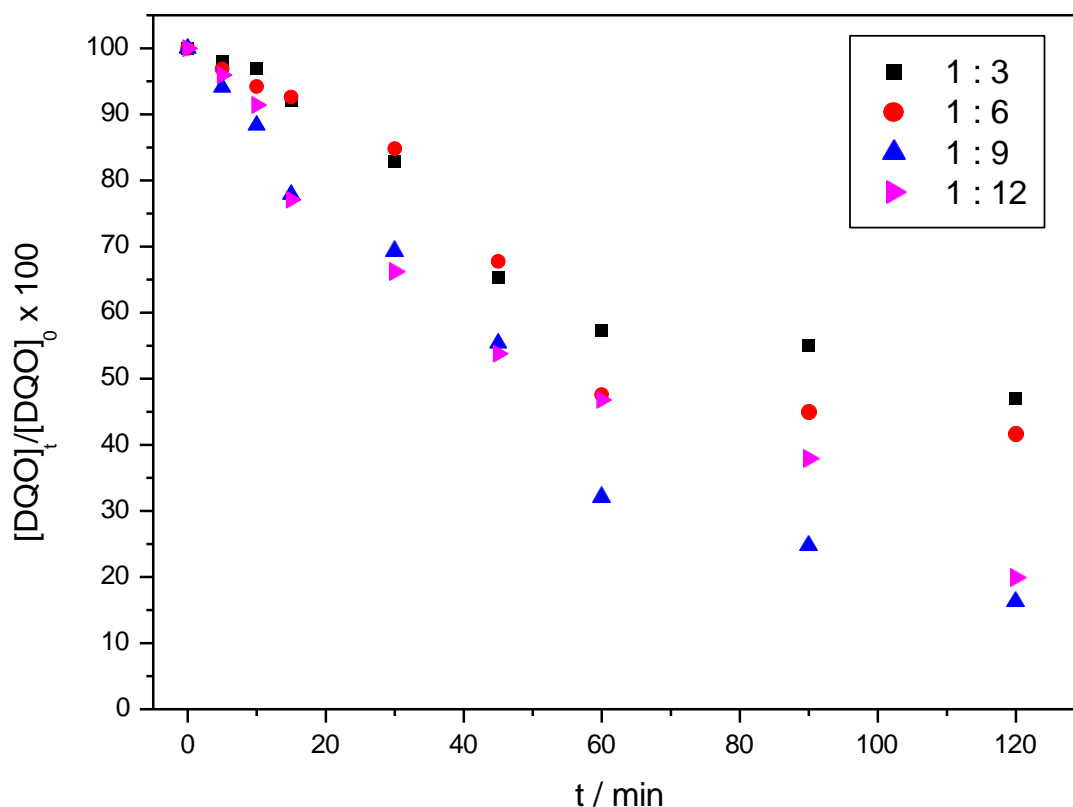


Observando-se o perfil de decaimento da DQO normalizada em função do tempo mostrado na Figura 17, é possível concluir que a concentração de 0,4 mmol/L de FeOx é

suficiente para degradação de matéria orgânica, visto que em concentrações superiores não apresenta melhora na eficiência do processo assim, para prosseguir com o estudo comparativo e combinação com outras técnicas de processo oxidativo avançado escolheu-se adotar a concentração de FeOx em 0,4 mmol/L, a qual apresentou um percentual de remoção de DQO de aproximadamente 88%.

Ainda sobre o processo foto-Fenton modificado, outra forma de realizar esse experimento é adicionando o ligante (ácido oxálico) *in situ*, obedecendo-se a proporção estequiométrica de 1:3 entre Fe/AcOx. Como o complexo ferrioxalato apresenta uma constante de estabilidade baixa, se faz necessária a adição mais elevada de concentração/quantidade de ácido oxálico para quelar todo o ferro presente em solução. (ZHANG; ZHOU, 2019). Nesse sentido, ensaios em diferentes proporções foram realizados no sentido de avaliar a melhor quantidade de ácido oxálico para a remoção da matéria orgânica do efluente. Os resultados dessa medida estão mostrados na Figura 18.

**Figura 18:** Experimento de avaliação da proporção de ferro e ácido oxálico:  $[\text{FeSO}_4] = 105 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,6 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 5$ .  $[\text{DQO}_0] = 651,2 \text{ mg/L}$ .



Conforme é possível verificar nos resultados na Figura 18, o aumento na adição do ligante oxalato na proporção de 1:3 para 1:9 do Fe/Ox afeta significativamente a eficiência na remoção da matéria orgânica (DQO). Entretanto, o aumento na adição do ligante para proporção

1:12 não resultou em melhora, o que permite concluir que a adição para valores ainda maiores poderia levar a perdas de eficiência do processo pelo excesso do ligante oxalato, que também pode atuar como sequestrador de radicais hidroxilas. (PIGNATELLO, et al., 2006; MONTEAGUDO, et al., 2010).

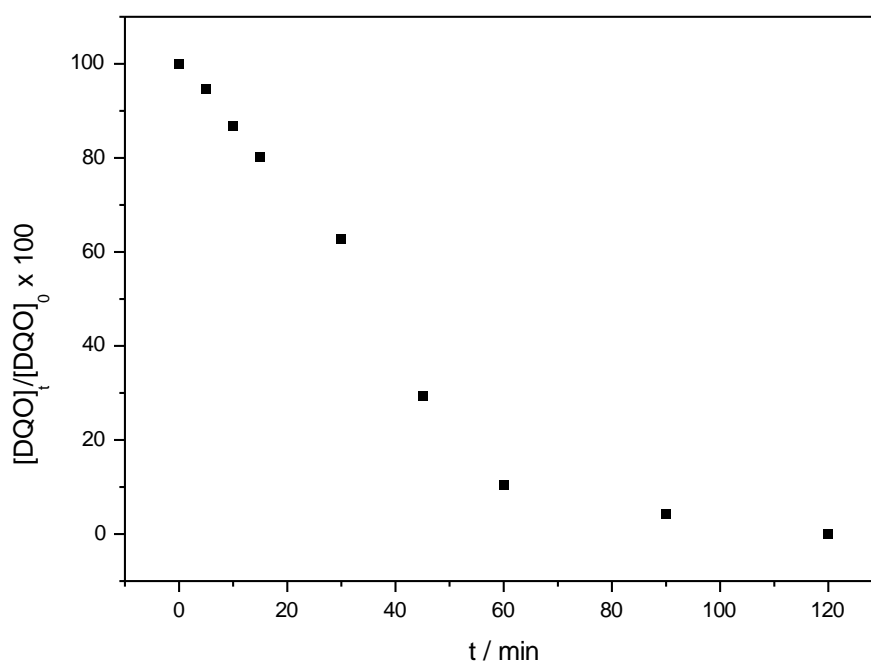
Dessa forma, ao realizar o processo foto-Fenton modificado por adição do ligante *in situ*, a proporção 1:9 de Fe/AcOx se mostrou a mais adequada para promover a remoção da matéria orgânica no tratamento do efluente real de indústria de tintas, apresentando um percentual de degradação de DQO de 83%.

Ainda sobre a adição do ácido oxálico *in situ*, é possível concluir que é uma alternativa muito interessante uma vez que é possível obter excelentes resultados de degradação de matéria orgânica, dispensando assim a etapa de síntese do complexo ferrioxalato de potássio.

#### 4.2.3. Processo eletroquímico

Conhecida a DQO do efluente após o tratamento por coagulação química (645,2 mg/L), foi possível calcular a densidade de corrente a ser aplicada no tratamento eletroquímico (25 mA/cm<sup>2</sup>). O resultado desta medida está mostrado na Figura 19.

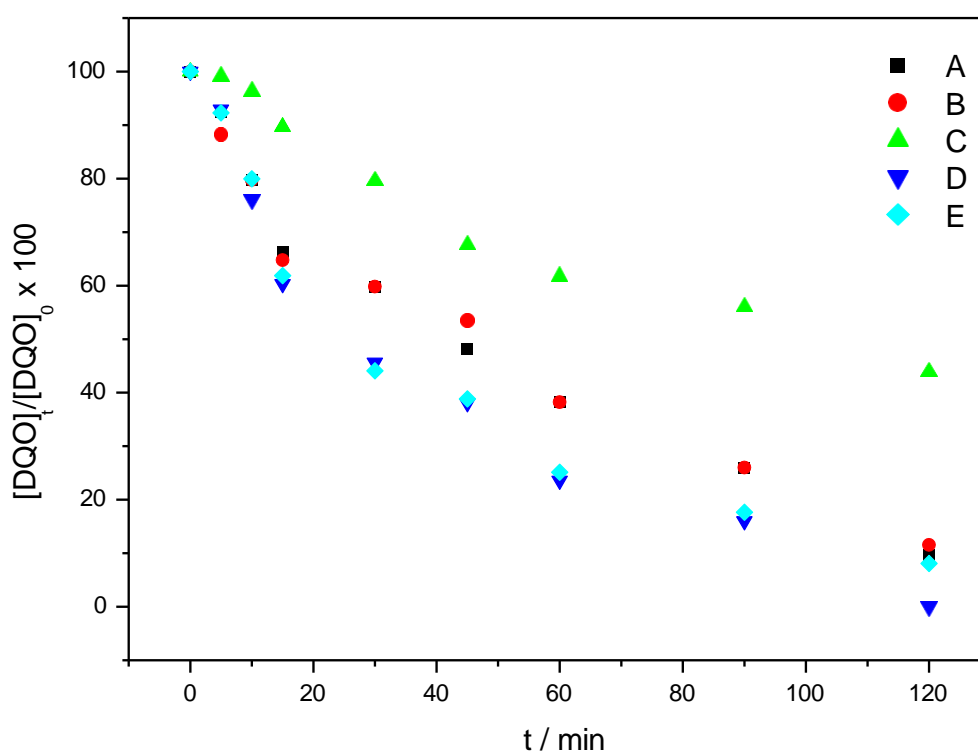
**Figura 19:** Eletrólise do efluente real de indústria de tintas.  $i = 25 \text{ mA/cm}^2$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ mol/L}$  (eletrólito suporte).



O resultado do tratamento eletroquímico mostrado na Figura 19 mostrou-se bastante satisfatório, visto que após 2 h de tratamento houve remoção completa da matéria orgânica presente no efluente de indústria de tintas. É possível ainda observar um perfil de decaimento exponencial de 1ª ordem típico de processos controlados por difusão, tal como esperado dada a densidade de corrente aplicada (limite).

Após determinadas as condições experimentais mais adequadas para cada um dos POA realizadas individualmente, seguiu-se com a combinação entre as técnicas as quais foram avaliadas separadamente e em combinação para realização de um estudo comparativo. Vale ressaltar que como houve mudança no sistema experimental, em que a vazão mudou de 5 L/min, para 1 L/min, o valor de  $k_m$  diminuiu consideravelmente o que leva ao valor de  $i_{lim}$  a ser aplicada na eletrólise: 5 mA/cm<sup>2</sup>. O resultado dessas medidas está exposto na Figura 20.

**Figura 20:** Estudo comparativo dos POA: (■) A (foto-Fenton solar); (●) B (foto-Fenton solar modificado); (▲) C (Eletroquímico); (▼) D (foto-eleto-Fenton solar) e (◆) E (foto-eleto-Fenton modificado solar).  $[DQO_0] = 645,2$  mg/L,  $[FeSO_4] = 105$  mg/L,  $[H_2O_2] = 2$  g/L,  $[FeOx] = 0,4$  mmol/L e  $i = 5$  mA/cm<sup>2</sup>.



De acordo com os resultados da Figura 20, em termos de remoção de DQO, é possível ver claramente o aumento na eficiência quando ocorre a combinação entre as técnicas quando comparadas aos resultados obtidos isoladamente, conforme o esperado e discutido anteriormente. Enquanto os processos foto-Fenton, foto-Fenton modificado e eletroquímico, de

forma individual, apresentaram percentuais de remoções de DQO de 90,44%, 88,45% e 56,1% respectivamente, os processos combinados, foto-eleto-Fenton solar (D) e foto-eleto-Fenton modificado solar (E) apresentaram desempenho superior com 100% e 92%, respectivamente, evidenciando assim que para a proposta de tratamento do efluente real de indústria de tintas pelos processos combinados é bastante interessante.

Do ponto de vista operacional, o processo foto-eleto-Fenton modificado solar (E), apesar de não apresentar 100% de remoção após 2 h de tratamento, por oferecer a possibilidade de empregar o pH mais próximo do neutro, apresentou um resultado bastante satisfatório indicando, assim, que sua aplicação na proposta de tratamento de efluentes com altas cargas orgânicas é muito promissora.

Para o processo eletroquímico, quando levado em conta o resultado obtido anteriormente (Figura 18), é possível verificar uma grande perda de eficiência na degradação da matéria orgânica, que é justificada em função do acoplamento do sistema experimental eletroquímico com o reator fotoquímico, tal como ilustrado na seção experimental (Figura 7). Ao acoplar os sistemas, ocorre uma grande perda hidrodinâmica, onde o sistema de fluxo que antes operava em regime de vazão máxima (5 L/min), passou a operar em uma vazão de 1 L/min, devido às limitações da bomba e maior resistência ao fluxo no novo sistema. Conseqüentemente, densidade de corrente limite foi reduzida de 25 mA/cm<sup>2</sup> para 5 mA/cm<sup>2</sup>, visto que esta tem relação direta com o transporte de massa. Porém, ao combinar com outras técnicas de POA, essa perda de eficiência foi suprimida.

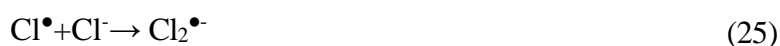
Para estes processos, além do monitoramento da matéria orgânica por meio da medida de DQO, outros parâmetros físico-químicos (nitrito, nitrito, cloreto, cloro livre, cloro total, sólidos totais) foram monitorados. Os resultados obtidos encontram-se descritos na Tabela 7.

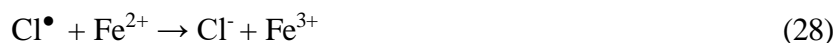
**Tabela 7:** Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos antes e após cada tratamento: A (Efluente Bruto); B (coagulação); C (foto-Fenton solar); D (foto-Fenton solar modificado); E (Eletroquímico); F (foto-eletro-Fenton solar) e G (foto-eletro-Fenton modificado solar).

Análise	Processo						
	A	B	C	D	E	F	G
Nitrato (mg/L)	0	0	0	0	0	0	0
Nitrito (mg/L)	0	0	0	0	0	0	0
Cloreto (mg/L)	0	240	180	135	0	25	10
Cloro livre (mg/L)	0	0	0,14	0,15	3,2	1,6	1,37
Cloro total (mg/L)	0	0	0,22	0,23	7,4	2,1	1,86
Sólidos totais (kg/m <sup>3</sup> )	68,7	0,98	0,11	0,13	0,11	0,12	0,10

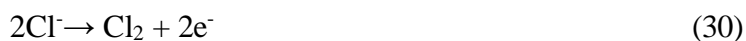
A partir dos dados da Tabela 7, especificamente para os parâmetros nitrato/nitrito, é possível concluir que além destes não estarem presentes na água residuária de indústria de tintas, em nenhum momento ao longo dos tratamentos a que foram submetidos o nitrato e o nitrito foram adicionados, logo não representam nenhum problema à qualidade final do efluente. Já em relação à presença de cloreto, no efluente bruto não foi identificada sua presença (Tabela 3), visto que este altera a qualidade da tinta (BARBOSA, et al., 2018). Entretanto, ao realizar a coagulação tendo como coagulante químico o cloreto férrico, apesar de parte dele ter sido removida no lodo decantado, provavelmente uma pequena porção residual dele ainda deve permanecer no resíduo, o que justificaria sua detecção após os tratamentos. O monitoramento de cloreto é de fundamental importância, pois, no caso das reações de Fenton, quando em altas concentrações pode prejudicar a eficiência na geração de radicais hidroxila. A formação de complexos com Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>

resulta no sequestro de radicais hidroxilas além de formar espécies radicalares (ClHO<sup>•</sup>; Cl<sup>•</sup>; Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>) que reagem tanto com o peróxido de hidrogênio como com Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> (Equações 23-29). Vale ressaltar que, apesar da presença de cloreto, nos processos que envolvem a reação de Fenton, não houve perda de eficiência na remoção de matéria orgânica.





Em contrapartida, nos processos eletroquímicos o cloreto pode favorecer a degradação de compostos uma vez que pode formar espécies oxidantes, as quais auxiliam a degradação da matéria orgânica. No processo de eletrólise o íon cloreto pode ser oxidado a cloro (Eq. 30) que, ao difundir para o seio da solução, sofre um desproporcionamento gerando o ácido hipocloroso (Eq. 31) ou íons hipoclorito pela ionização do HClO (Eq. 32). (POLCARO et al., 2009).



Dessa forma, as equações descritas justificam os valores de cloro livre obtidos ao final de cada um desses processos, visto que cloro livre evidencia a presença do ácido hipocloroso e íons hipoclorito, além de cloro total que nada mais é do que o cloro livre mais o cloro combinado.

A partir da análise de sólidos totais (Tabela 5), é possível observar a importância da coagulação como parte do tratamento do efluente real de indústria de tintas, visto que só nesta etapa ocorreu a remoção de aproximadamente 99% dos sólidos ali presentes, além de se mostrar necessário o prosseguimento do tratamento com outra técnica complementar.

Diante do exposto, é possível concluir que a coagulação química, adotando-se a concentração de cloreto férrico de 400 mg/L, associada ao processo oxidativo avançado foto-eletro-Fenton modificado ( $[\text{FeOx}] = 0,4 \text{ mmol/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \text{ g/L}$ ,  $i = 5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\text{pH} = 5$ ) para o tratamento do efluente real de uma indústria de tintas se mostrou uma proposta muito eficiente, visto que esta apresentou uma remoção de DQO de 92 %, 99,85% de sólidos totais, 99,9% de turbidez, além de apresentar os demais parâmetros em conformidade a legislação para sua disposição final em corpos d'água.

## 5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho levaram a concluir que a combinação entre coagulação química e processos oxidativos avançados para o tratamento de um efluente real de indústria de tintas é uma proposta muito promissora visto que atendem aos critérios para sua disposição final.

Ainda, foi possível determinar as condições experimentais mais adequadas para cada processo oxidativo avançado (foto-Fenton, foto-Fenton modificado e eletroquímico), além de fazer combinações entre as técnicas (foto-eletro-Fenton e foto-eletro-Fenton modificado) de forma a aumentar ainda mais eficiência do tratamento.

Quando o assunto em questão é a busca por um método de tratamento de efluente para resolver o problema ambiental, fatores como a busca por fontes energéticas mais limpas tornam o processo ainda mais interessante. Nesse sentido, na etapa que envolve uso de radiação UV/Vis, realizou-se um estudo comparativo entre o emprego de fonte de radiação artificial e radiação solar, onde os resultados obtidos mostraram que é possível obter um desempenho igual ou superior em relação a radiação artificial, uma vez que para o processo em que envolve o uso da radiação artificial se faz necessário um alto custo energético para uma boa eficiência do processo foto-Fenton. Logo, utilizando a energia solar reduz-se o consumo energético do tratamento apenas a manutenção do fluxo do sistema.

Ainda sobre o processo oxidativo avançado, mais especificamente sobre a reação de Fenton, é possível concluir que o emprego de agentes complexantes de ferro melhora a faixa operacional do processo. Enquanto na ausência do complexante fazia-se necessário uma correção de pH para valor igual a 3, com a adição do complexante, denominada de processo foto-Fenton modificado, é possível operar em pH 5, muito mais próximo da neutralidade.

## 6. REFERÊNCIAS

ABRAFATI, 2015. Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas, ABRAFATI. Indicadores de mercado: números do setor. Acesso em janeiro 2019. Disponível em:

<<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". Journal of Hazardous Materials. B 138 (2006): 40-45, 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.040>.

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

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.039>.

ANA, 2018. Agência Nacional de Águas, ANA. Relatório Conjunturas dos Recursos Hídricos. Acesso em: dezembro 2019. Disponível em: <<http://conjuntura.ana.gov.br/>>

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." Analytica Chimica Acta. 654 (2009): 127-132, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.09.035>.

AQUINO, J. M., ROCHA-FILHO, R. C., RUOTOLO, L. A. M., BOCCHI, N., BIAGGIO, S. R. "Electrochemical degradation of a real textile wastewater using  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> and DSA anodes". Chemical Engineering Journal. 251 (2014): 138-145, 2014.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.032>.

ARAGAW, T. A. "Recovery of iron hydroxides from electro-coagulated sludge for adsorption removals of dye wastewater: Adsorption capacity and adsorbent characteristics". Surfaces and Interfaces 18 (2020): 100439, 12 p., 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100439>.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment." Journal of Environmental Chemical Engineering. 2 (1): 557-572, 2014.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>.

BARBOSA, A. D.; SILVA, L. F.; DE PAULA, H. M.; ROMUALDO, L. L.; SADOYAMA, G.; ANDRADE, L. S.; "Combined use of coagulation (M. oleifera) and electrochemical

techniques in the treatment of industrial paint wastewater for reuse and/or disposal” *Water Research*. 145 (2018): 153-161, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.022>.

BRILLAS, E.; GARCIA-SEGURA, S.; SKOUMAL, M.; ARIAS, C. “Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous médium by anodic oxidation using Pt and boron-doped Diamond anodes”. *Chemosphere*. 79 (2010): 605–612, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.03.004>.

CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GOMES, J.; DE MARCOS, I. F.; RODRIGO, M. A.; LOBATO, J. “Measurement of mass-transfer coefficients by na electrochemical technique” *Journal of Chemical Education*. 83 (8): 1204-1207, 2006.

<https://doi.org/10.1021/ed083p1204>.

CLARIZIA, L.; RUSSO, D.; DI SOMMA, I.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R. “Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review.” *Applied Catalysis B: Environmental*. 29 (2017): 358-371, 2017.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. 9 p. Disponível em:<[www.mma.conama.gov.br/conama](http://www.mma.conama.gov.br/conama)>

CUNHA, A.O. O estudo da tinta/textura como revestimento externo em substrato de argamassa. 2011. 129f. Monografia (Monografia do Curso de Especialização em Construção Civil), Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

DAUD, N.M., SHEIKH ABDULLAH, S.R., ABU HASAN, H., YAAKOB, Z. “Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review.” *Process Safety and Environmental Protection*. 94 (2015): 487-508, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.10.009>.

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". *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 25 (2014): 1484-1492, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20140131>.

DE AMORIM, K. P., ROMUALDO, L. L., ANDRADE, L. S. "Electrochemical degradation of sulfamethoxazole and trimethoprim at boron-doped diamond electrode: Performance, kinetics and reaction pathway". *Separation and Purification Technology*, 120 (2013): 319-327, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.10.010>.

DEY, B. K., HASHIM, M. A., HASAN, S., GUPTA, B. S. "Microfiltration of water-based paint effluents". *Advances in Environmental Research*. 8 (2004): 455-466, 2004.

[https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00122-3](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00122-3).

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 Science & Technology*. 60 (2009): 2477-2483, 2009.

<https://doi.org/10.2166/wst.2009.682>.

DOS SANTOS, C.C.P.E.; TEIXEIRA, R.A.; ALMEIDA, P.C.; LIBÂNIO, M. & DE PÁDUA, L.V. "Estudo da coagulação aplicada à filtração direta descendente". *Engenharia Sanitária Ambiental*. 12 (4): 361-370, 2007.

<https://doi.org/10.1590/S1413-41522007000400002>.

DOTTO, J.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VEIT, M. T.; PALÁCIO, S. M.; BERGAMASCO, R. "Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater". *Journal of Cleaner Production*. 208(2019): 656-665, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.112>.

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". *Environmental Monitoring Assessment* 187 (2015), 628, 2015.

<https://doi.org/10.1007/s10661-015-4836-4>.

ESTEVES, B. M.; RODRIGUES, C. S.D.; MALDONADO-HODAR, F. J.; MADEIRA, L. M. "Treatment of high-strength olive mill wastewater by combined Fenton-like oxidation and coagulation/flocculation". *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7 (2019): 103252, 12 p., 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103252>.

EZEMAGU, I. G.; EJIMOFOR, M. I.; MENKITI, M. C. "Turbidimetric study for the decontamination of paint effluent (PE) using mucuna seed coagulant (MSC): Statistical design and coag-flocculation modelling". *Environmental Advances*. 2 (2020) 100023, 13 p., 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100023>.

FAZAL, T.; RAZZAQ, A.; JAVED, F.; HAFEEZ, A.; RASHID, N.; AMJAD, U. S.; REHMAN, M. S.U.; FAISAL, A.; REHMAN, F. "Integrating adsorption and photocatalysis: A

cost effective strategy for textile wastewater treatment using hybrid biochar-TiO<sub>2</sub> composite”. *Journal of Hazardous Materials*. 390 (2020), 121623, 14 p., 2020.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121623>.

FERSI, C., DHAHBI, M. “Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse”. *Desalination*. 222 (2008): 263-271, 2008.  
<http://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.171>.

FLOX, C.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CENTELLAS, F.; CABOT, P-L.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. “Degradation of 4,6-dinitro-o-cresol from water by anodic oxidation with a boron-doped Diamond electrode” *Electrochimica Acta*. 50 (2005): 3685–3692, 2005).

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.01.015>.

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”. *Industrial Crops and Products*. 76 (2015): 538-544, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.027>.

G1.COM. “Água de rio mudou de cor devido a contaminação química, afirma IMA”. TV Gazeta/G1/Globo.com, Alagoas, Acesso em janeiro de 2019. Disponível em: <<http://g1.globo.com/al/alagoas/noticia/2016/02/agua-de-rio-mudou-de-cor-devido-contaminação-química-afirma-ima.html>>

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

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047>.

GUPTA, V. K., KHAMPARIA, S., TYAGI, I., JASPAL, D., MALVIYA, A. 2015. "Decolorization of mixture of dyes: A critical review." *Global Journal Environmental Science Management*. 1 (1): 71-94, 2015.

<https://doi.org/10.7508/gjesm.2015.01.007>.

GUZMÁN, J.; MOSTEO, R.; SARASA, J.; ALBA, J. A.; OVELLEIRO, J. L. “Evaluation of solar photo-Fenton and ozone based processes as citrus wastewater pre-treatments”. *Separation and Purification Technology* 164 (2016) 155–162, 2016.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.03.025>.

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." *Separation and Purification Technology*. 154 (2015): 149-153, 2015.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.025>.

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 (2004): 643-647, 2004.  
<https://doi.org/10.1007/s10661-018-6904-z>.

JOAQUIN, A. A.; NIRMALA, G. "Statistical modeling and process optimization of coagulation-flocculation for treatment of municipal wastewater". *Desalination and Water Treatment*. 157 (2019): 90-99, 2019.  
<https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24162>.

KAKOI, B.; KALULI, J. W.; NIDBA, P.; THIONG'O, G. "Optimization of Maerua Decumbent bio-coagulant in paint industry wastewater treatment with response surface methodology." *Journal of Cleaner Production*, 164 (2017): 1124-1134, 2017.  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.240>.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. "Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review." *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 6 (2018): 4676-4697, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>.

KEHINDE, F.O., AZIZ, H.A. "Classical optimization of process variables in the treatment of real textile wastewater using clinoptilolite." *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4 (2016) 1242-1247, 2016.  
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.08.019>.

KHOSRAVI, A.; KARIMI, M.; EBRAHIMI, H.; FALLAH, N. "Sequencing batch reactor/nanofiltration hybrid method for water recovery from textile wastewater contained phthalocyanine dye and anionic surfactant". *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 8 (2020): 103701, 9 p., 2020.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103701>.

KURT, U., AVSAR, Y., GONULLU, M. T. "Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types". *Chemosphere*. 64 (2006): 1536-1540, 2006.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.11.026>.

LEE, C. S., ROBINSON, J., CHONG, M. F. "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters." *Process Safety and Environmental Protection*. 92 (2014): 489-508. 2014.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>.

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, Physico chemical and Engineering Aspects*. 494: 222-227, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.01.048> .

LI, X.; ZHANG, W.; LAI, S.; GAN, Y.; LI, J.; YE, T.; YOU, J.; WANG, S.; CHEN, H.; DENG, W.; LIU, Y.; ZHANG, W.; XUE, G. “Efficient organic pollutants removal from industrial paint wastewater plant employing Fenton with integration of oxic/hydrolysis acidification/oxic”. *Chemical Engineering Journal* 332 (2018) 440–448, 2018.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.008>.

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

MACHADO, A. E. H., XAVIER, T. P., SOUZA, D. R., MIRANDA, J. A., MENDONÇA DUARTE, E. T. F., RUGGIERO, R., OLIVEIRA, L., SATTTLER, C. “Solar photo-Fenton treatment of chip board production wastewater.” *Solar Energy*. 77 (2004): 583-589, 2004.

<https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.03.024>.

MACHADO, A. E. H., FRANÇA, M. D., VELANI, V., MAGNINO, G. A., VELANI, H. M. M., FREITAS, F. S., MÜLLER Jr., P. S., SATTTLER, C., SCHMÜCKER, M., “Characterization and Evaluation of the Efficiency of TiO<sub>2</sub>/Zinc Phthalocyanine Nanocomposites as Photocatalysts for Wastewater Treatment Using Solar Irradiation”. *International Journal of Photoenergy*. Article ID 482373, 12 p., 2008.

<https://doi.org/10.1155/2008/482373>.

MACHULEK Jr., A.; QUINA, F. H.; GOZZI, F.; SILVA, V. O.; FRIEDRICH, L. C.; MORAES, J. E. F. “Fundamental mechanistic studies of the photo-fenton reaction for the degradation of organic pollutants. In: Dr. PUZYŃ, T. (Ed.). *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention: Environmental and Analytical Update*. Croatia: Rijeka, 2012. p. 271-292.

<https://doi.org/10.5772/30995>.

MAIS GOIÁS, 2016. “Catalão: Lançadas obras de construção de barragem que vai garantir água nos próximos 30 anos”. Acesso em: abril de 2022. Disponível em:

<https://www.maisgoias.com.br/catalao-lancadas-obras-de-construcao-de-barragem-que-vai-garantir-agua-nos-proximos-30-anos/>

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.” *Chemical Engineering Journal*. 266 (2015): 203-212, 2015.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.077>.

MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; SOARES, P. A.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. “Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment” *Chemical Engineering Journal* 252 (2014) 120–130, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.096>.

MARTÍN, M. M. B.; PÉREZ, J. A. S.; SÁNCHEZ, J. L. G.; LÓPEZ, J. L. C.; RODRÍGUEZ, S. M. “Effect of pesticide concentration on the degradation process by combined solar photo-Fenton and biological treatment”. *Water Research*. 43 (2009), 3838 – 3848, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.05.021>.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; PANIZZA, M. “Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment”. *Current Opinion in Electrochemistry*. 11 (2018): 62-71, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.07.010>.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. “Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review”. *Applied Catalysis B: Environmental*. 87 (2009) 105–145, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100926>.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ANDRADE, L. S. “Electrocatalysis in wastewater treatment: recente mechanism advances”. *Química Nova*, 34(2011): 850-858, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000500021>.

MELO, S.A.S., TROVÓ, A.G., BAUTITZ, I.R., NOGUEIRA, R.F.P. “Degradation of residual pharmaceuticals by advanced oxidation processes.” *Química Nova*. 32 (2009): 188-197, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100034>.

MENDONÇA DUARTE, E. T. F., XAVIER, T. P., SOUZA, D. R., MIRANDA, J. A., MACHADO, A. E. H., SATTLER, C., OLIVEIRA, L., JUNG, C. “Construção e estudos de performance de um reator fotoquímico tipo CPC (“Compound parabolic concentrator”)”. *Química Nova*, 28 (2005): 921-926, 2005.

MO, J., HWANG, J-E., JEGAL, J., KIM, J. “Pretreatment of a dyeing wastewater using chemical coagulants”. *Dyes Pigments*. 72 (2007): 240-245, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.08.022>.

MOHTASHAMI, R.; SHANG, J. Q. “Treatment of automotive paint wastewater in continuous-flow electroflotation reactor.” *Journal of Cleaner Production*, 218 (2019): 335-346, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.326>.

MUNDO EDUCAÇÃO. “Crise da água no Brasil” Acesso em: abril de 2022. Disponível em: <https://mundoeducacao.uol.com.br/geografia/crise-agua-no-brasil.htm>

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; VILLA, R. D. “Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-fenton processes” *Química Nova*, v. 30, n° 2, p. 400-408, 2007.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200030>.

OLIVEIRA, D. F. M., BATISTA, P. S., MÜLLER Jr, P. S., VELANI, V., FRANÇA, M. D., SOUZA, D. R., MACHADO, A. E. H. “Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R”. *Dyes and Pigments*, 92 (2011): 563-572, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.06.007>.

OTURAN, N.; VAN HULLEBUSCH, E.D.; ZHANG, H.; MAZEAS, L.; BUDZINSKI, H.; LE MENACH, K.; OTURAN, M.A. “Occurrence and Removal of Organic Micropollutants in Landfill Leachates Treated by Electrochemical Advanced Oxidation Processes”. *Environmental Science Technology*. 49 (2015): 12187-12196, 2015.

<https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02809>.

PANG, Y. L., ABDULLAH, A. Z. 2013. “Fe<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanotubes for combined adsorption–sonocatalytic degradation of real textile wastewater.” *Applied Catalysis B: Environmental*. 129 (2013): 473-481, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.051>.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. “Application of Diamond electrodes to electrochemical processes” *Electrochimica Acta* 51 (2005) 191–199, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.023>.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. “Electrochemical degradation of gallic acid on a BDD anode”. *Chemosphere*. 77 (2009): 1060–1064, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.007>.

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

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.031>.

PEDROSA, A. L.; PEDROZA, M. M.; CAVALLINI, G. S. “Post-treatment of paint industry effluents by filtration using Andropogon biochar (Andropogon gayanusKunth cv. Planaltina)”. *Environmental Science and Pollution Research*. 26 (2019): 33294-33303, 2019.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-06463-6>.

PEREIRA, G. F., ROCHA-FILHO, R. C., BOCCHI, N., BIAGGIO, S. R. “Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boro doped diamond anode.” *Chemical Engineering Journal*. 198–199 (2012): 282-288, 2012.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.057>.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. “Advanced oxidation process for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry”. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 36(1): 1-84, 2006.  
<https://doi.org/10.1080/10643380500326564>.

POLCARO, A.M.; VACCA, A.; MASCIA, M.; PALMAS, S.; RUIZ, J.R. “Electrochemical treatment of Waters with BDD anodes: kinetics of the reactions involving chlorides”. *Journal of Applied Electrochemistry* . 39: 2083-2092, 2009.  
<https://doi.org/10.1007/s10800-009-9870-x>.

POURAN, S.R., AZIZ, A.R.A., DAUD, W.M.A.W. “Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrante wastewaters” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21 (2015): 53-69, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.005>.

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

SALAZAR, R.; GALLARDO-ARRIAZA, J.; VIDAL, J.; RIVERA-VERA, C.; TOLEDO-NEIRA, C.; SANDOVAL, M. A.; CORNEJO-PONCE, L.; THIAM, A. “Treatment of industrial textile wastewater by the solar photo electro-Fenton process: Influence of solar radiation and applied current.” *Solar Energy*, 190 (2019): 82–91, 2019.  
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.07.072>.

SALAZAR, R.; URETA-ZAÑARTU, M. S.; GONZÁLES-VARGAS, C.; BRITO, C. N.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. “Electrochemical degradation of industrial textile dye disperse Yellow 3: Role of electrocatalytic material and experimental conditions on the catalytic production of oxidants and oxidation pathway.” *Chemosphere*, 198 (2018): 21-29, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.092>.

SHARMA, A.; SYED, Z.; BRIGHU, U.; GUPTA, A. B.; RAM, C. “Adsorption of textile wastewater on alkali-activated sand.” *Journal of Cleaner Production*. 220 (2019): 23-32, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.236>.

SILVA, L.F.; BARBOSA, A.D.; DE PAULA, H.M.; ROMUALDO, L.L. & ANDRADE, L.S. “Treatment of paint manufacturing wastewater by coagulation/electrochemical methods: Proposals for disposal and/or reuse of treated water”. *Water Research*., 101 (2016): 467-475, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.006>.

SUKSAROJ, C.; HÉRAN, M.; ALLÉGRE, C.; PERSIN, F. “Treatment of textile plant effluente by nanofiltration and/or reverse osmosis for water reuse”. *Desalination*. 178 (2005): 333-341, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.043>.

TEH, C. Y.; BUDIMAN, P. M.; SHAK, K. P. Y.; WU, T. Y. “Recent Advancement of Coagulation–Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment.” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55 (2016): 4363-4389, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04703>.

TORRES, N. H.; SOUZA, B. S.; FERREIRA, L. F. R.; LIMA, A. S.; SANTOS, G. N.; CAVALCANTI, E. B. “Real textile effluent treatment using coagulation/flocculation followed by electrochemical oxidation process and ecotoxicological assessment”. *Chemosphere*. 236 (2019) 124309, 7 p., 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.07.040>.

TROVÓ, A. G., GOMES, O. J., MACHADO, A. E. H. “Treatment of Effluent from a Factory of Paints Using Solar Photo-Fenton Process.” *International Journal of Photoenergy*. 2013: 1-9, 2013. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/340347>.

TROVÓ, A.G.; VILLA, R. D.; NOGUEIRA, R. F. P. “Utilização de reações de foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas”. *Química nova*. Vol. 28, No. 5, 847-851, 2005.

VERMA, A.K., DASH, R.R., BHUNIA, P. “A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters.” *Journal of Environmental Management*. 93 (2012): 154-168, 2012. <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.09.012>.

WANG, J.; YAO, J.; WANG, L.; XUE, Q.; HU, Z.; PAN, B. "Multivariate optimization of the pulse electrochemical oxidation for treating recalcitrant dye wastewater." *Separation and Purification Technology*, 230 (2020): 115851, 2020.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115851>.

ZAHRIM, A. Y., TIZAOUI, C., HILAL, N. "Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: A review". *Desalination*. 266 (2011): 1-16, 2011.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.012>.

ZAZOU, H.; AFANGA, H.; AKHOUAIRI, S.; OUCHTAK, H.; ADDI, A.A.; AKBOUR, R. A.; ASSABBANE, A.; DOUCH, J.; ELMCHAOURI, A.; DUPLAY, J.; JADA, A. HAMDANI, M. "Treatment of textile industry wastewater by electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation process." *Journal of Water Process Engineering*, 28 (2019): 214–221, 2019.  
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.006>.

ZHANG, Y.; ZHOU, M. "A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values". *Journal of Hazardous Materials*. 362 (2019): 436-450, 2019.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.035>.

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." *Separation and Purification Technology*. 69 (2009): 29-36 2009.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.06.028>.

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." *Journal of Hazardous Materials*. 169 (2009): 70-76, 2009.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.072>.