

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UM SISTEMA DE TRATAMENTO UTILIZANDO OS PROCESSOS ELETROCOAGULAÇÃO E FOTO-FENTON INTEGRADOS NO TRATAMENTO DE UM EFLUENTE TÊXTIL

Diego Ricieri Manenti^{1,2,3}
Fernando Henrique Borba¹
Aparecido Nivaldo Módenes²
Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones²
Soraya Moreno Palácio²
Vítor Jorge Pais Vilar³
Rosângela Bergamasco¹

Resumo: O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de um sistema de tratamento de efluentes têxteis composto pelos processos eletrocoagulação (EC) e foto-Fenton solar (FFS) integrados. Utilizando reatores de escala laboratorial, do tipo sequencial, o efluente têxtil foi tratado pela EC seguido pelo processo FFS. Os parâmetros operacionais do reator FFS foram otimizados realizando um delineamento experimental 3^3 completo, seguido da análise estatística dos dados obtidos. O efluente têxtil bruto apresentou uma coloração preta, turbidez moderada, alta alcalinidade e elevada carga orgânica (DQO = 1636 mg O₂ L⁻¹, COT = 638 mg C L⁻¹). Em 20 min os processos integrados EC/FFS apresentaram reduções de 99,5% da DQO, 96% do COT, 99,9% da cor e da turbidez, atendendo os valores máximos permitidos pela legislação brasileira para despejo de efluentes em corpos hídricos receptores. Assim, a integração dos processos EC/FFS mostrou-se uma alternativa eficaz no tratamento de efluente têxtil.

Palavras-chave: efluente têxtil; integração de processos; eletrocoagulação; foto-Fenton.

Abstract: This paper aimed to evaluate the efficacy of an integrated textile wastewater treatment system based on both electrocoagulation and solar photo-Fenton processes. A sequential-type, lab-scale reactors system was built and used. By performing a complete experimental design 3^3 , analyzing second order models for some response variables such as Chemical Oxygen Demand, Turbidity and color as well as an ANOVA evaluation, the set of operating photo-Fenton reactor parameters was optimized. High contents of organic matter, intense dark color, moderate turbidity and high alkalinity are characteristics of textile wastewater samples. High performance in COD, DOC, color and turbidity removal was attended by the integrated textile wastewaters treatment system operated in 20 min and set at optimized operating reactors parameters, with their final concentrations below the maximum allowed limits recommended by the Brazilian environmental legislation. Thus, an integration of electrocoagulation and photo-Fenton processes is an alternative effective method on removals of main pollutants of textile effluents.

Keywords: textile wastewater; integrated processes; electrocoagulation; photo-Fenton.

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

³ LSRE - Laboratory of Separation and Reaction Engineering - Associated Laboratory LSRE/LCM, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Portugal.

1. INTRODUÇÃO

Processos industriais como o do setor têxtil, requerem elevados volumes de água que são convertidos em efluentes com características complexas contendo poluentes orgânicos e inorgânicos que são carcinogênicos e mutagênicos aos humanos e tóxicos para as vidas aquáticas (Lucas e Peres, 2006). O despejo destes efluentes em corpos hídricos depende da eficiência dos sistemas de tratamento em atingir os valores limites de emissão dos parâmetros legais de controle ambiental impostos pelos órgãos competentes.

Os sistemas de tratamento, geralmente compostos por processos físicos, físico-químicos, químicos e biológicos nem sempre são eficientes na redução destes compostos (Yeber *et al.*, 1998; Wang e Kutal, 2001). Por esta razão, tem sido proposto tecnologias alternativas e sistemas de tratamento integrados. A integração de processos consiste em adotar tratamentos prévios ou posteriores, de naturezas distintas, visando em geral o aumento da eficiência global do sistema, à redução da área de instalação e dos custos, ou à transformação química dos poluentes em substâncias biologicamente degradáveis ou em substâncias mais facilmente elimináveis por processos físico-químicos convencionais.

Os processos químicos podem ser empregados isoladamente ou em combinação entre eles com um tratamento prévio ou polimento final. A integração mais investigada nos últimos anos é a de técnicas emergentes, como eletroquímicas e oxidação avançada com processos biológicos (Vilar *et al.*, 2011a; Rocha *et al.*, 2011; Pintor *et al.*, 2011; Rosales *et al.*, 2012; Módenes *et al.*, 2012a).

Os processos oxidativos avançados (POA) envolvem agentes de espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila, que transformam a grande maioria dos poluentes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. Dentre os POA, os mais utilizados são o Fenton e o foto-Fenton (Babuponnusami e Muthukumar, 2012;

Monteagudo *et al.*, 2010). O processo foto-Fenton tem sido aplicado na redução de corantes (Manenti *et al.*, 2010; Katsumata *et al.*, 2010; Devi *et al.*, 2011; Prato-Garcia e Buitrón, 2012), trihalometanos (Moncayo-Lasso *et al.*, 2012), antibióticos (Pérez-Moya *et al.*, 2010) e no tratamento de efluentes industriais como: lixiviados (Rocha *et al.*, 2011; Vilar *et al.*, 2011a), cozedura de cortiça (Pintor *et al.*, 2011), processamento de alimentos (Manenti *et al.*, 2009), vinícolas, curtume (Monteagudo *et al.*, 2012; Borba *et al.*, 2013) e têxteis (Vilar *et al.*, 2011b; Módenes *et al.*, 2012b).

Outra técnica que tem sido investigada no tratamento de resíduos líquidos industriais é a eletrocoagulação (EC). Beneficiada de oxidações eletroquímicas, a EC tem apresentado elevada eficiência na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos de efluentes (Mollah *et al.*, 2001), tais como: têxteis (Palácio *et al.*, 2009; Merzouk *et al.*, 2011; Yilmaz *et al.*, 2011), galvanoplastia (Espinoza-Quiñones *et al.*, 2012), curtume (Espinoza-Quiñones *et al.*, 2009; Módenes *et al.*, 2012a), processamento de alimentos (Borba *et al.*, 2010), fármacos (Farhadi *et al.*, 2012) e metais pesados (Al Aji *et al.*, 2012).

Desta forma, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de um sistema de tratamento de efluentes têxteis composto pelos processos EC e FFS integrados. Utilizando reatores de escala laboratorial, do tipo sequencial, o efluente foi pré-tratado pela EC seguido pelo processo FFS. Os parâmetros operacionais da EC foram baseados em resultados prévios (Palácio *et al.*, 2009), enquanto que o processo FFS foi otimizado aplicando um delineamento experimental 3³ completo, cujos dados foram avaliados estatisticamente utilizando a metodologia das superfícies de respostas. A eficiência dos processos EC, FFS e EC/FFS foi avaliada baseada na redução dos parâmetros físico-químicos DQO, COT, cor e turbidez.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Amostras e reagentes

O efluente têxtil utilizado neste trabalho consiste de águas residuais homogeneizadas, coletadas após os processos de tingimento e lavagem de tecidos de uma planta industrial localizada na cidade de Toledo/PR. Após as coletas, as amostras foram conservadas de acordo com a metodologia descrita no Standard Methods (APHA, 2005).

Na realização dos experimentos do sistema integrado eletrocoagulação/foto-Fenton solar (EC/FFS) foram utilizados peróxido de hidrogênio 30% (v/v) (Synth), sulfato ferroso heptahidratado (Merck), enquanto que hidróxido de sódio (Merck) e ácido sulfúrico concentrado (Synth) foram utilizados nos ajustes do pH, quando requerido. Outros produtos químicos, reagentes e solventes utilizados apresentam grau de pureza analítico sem purificação prévia.

2.2. Reatores de eletrocoagulação e foto-Fenton solar

Os experimentos de EC foram realizados utilizando as condições ótimas operacionais, intensidade de corrente de 5 A e o pH inicial da solução em 7,0, conforme resultados obtidos previamente (Palácio *et al.*, 2009). Baseado nestas informações foi utilizado um reator de

EC de escala laboratorial (ver Figura 1), constituído por um bécker de borossilicato de 1,5 L (14,4 cm de altura e 11,6 cm de diâmetro), uma placa de agitação magnética (ARE UNI-3650) para homogeneizar a solução, e um conjunto de eletrodos de ferro, monopolar, acoplado em paralelo a uma fonte digital estabilizadora de corrente contínua (0-10 A) e voltagem (0-30 V) (Instrutemp DC Power Supply FA 1030). O conjunto de eletrodos é constituído por oito placas (10 cm de altura x 5 cm de largura x 0,15 cm de espessura) de ferro, separadas a uma distância de 0,5 cm entre ambas. Os eletrodos foram parcialmente imersos na solução, com área superficial efetiva de 350 cm².

Os experimentos FFS foram realizados utilizando as condições ótimas operacionais, 0,5 g Fe²⁺ L⁻¹, 6 g H₂O₂ L⁻¹ e pH 3,0, conforme resultados prévios (Módenes *et al.*, 2012b). Baseado nestas informações, o fotoreator consiste em um bécker de borossilicato de 200 mL (9,3 cm de altura e 7,8 cm de diâmetro), e um agitador magnético (ARE UNI-3650) para homogeneizar a solução (Figura 2). O reator foi montado em um ambiente externo durante o verão (Dez.-2010 a Fev.-2011), no período das 11 e 14 h, utilizando a luz solar como fonte de radiação UV. Segundo o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE),

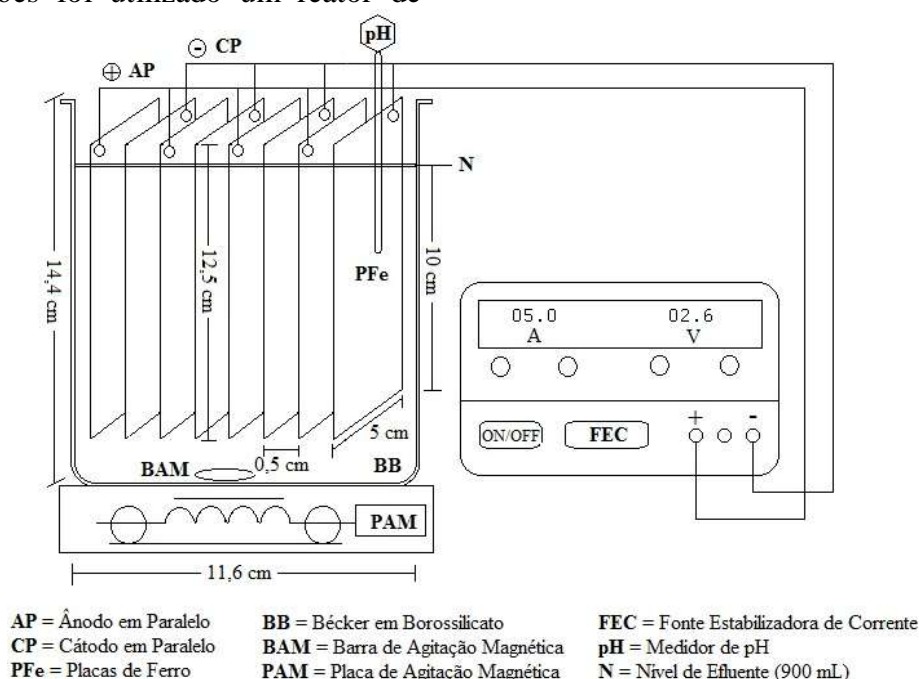


Figura 1. Esquema da instalação do EC-reator de escala laboratorial.

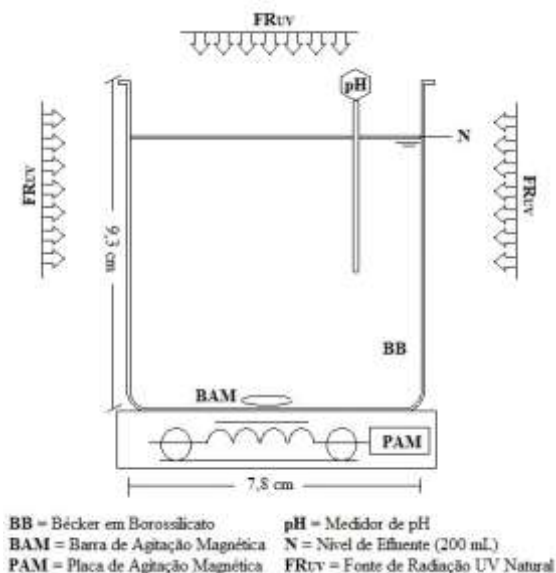


Figura 2. Esquema da instalação do fotoreator de escala laboratorial.

a intensidade média integrada da irradiação solar, neste período, na região de Toledo-PR (latitude 24°41'07" S, longitude 53°41'48" W) foi de 13,6 MJ m⁻². Parte desta radiação está no espectro UV utilizado na faixa de trabalho da reação FFS.

2.3. Procedimentos experimentais

Para os experimentos da EC foram utilizados 900 mL do efluente têxtil com o pH ajustado para 7,0. O conjunto de eletrodos foi imerso na solução constantemente agitada (≈ 900 rpm). Após, a fonte de alimentação foi ligada mantendo a intensidade de corrente contínua em 5 A e a voltagem em cerca de 2,7-3,6 V. Para evitar perdas de eficiência devido a passivação das placas de ferro, conforme descrito em Espinoza-Quiñones *et al.* (2009), foram realizadas inversões de polaridade dos eletrodos a cada 30 min de eletrólise. Após cada ensaio, o efluente permaneceu em repouso (≈ 30 min) para separar os materiais flutuantes, o precipitado e as amostras tratadas.

Para os experimentos FFS foram utilizados 200 mL de efluente constantemente agitados (≈ 900 rpm) no interior do reator. Antes de cada ensaio, o pH foi ajustado para os valores pré-determinados. Após, foram adicionadas em ordem, as alíquotas das soluções de ferro e H₂O₂ nas concentrações pré-

determinadas, e a mistura reacional foi exposta a radiação solar.

Baseado nos resultados ótimos da EC e do FFS publicados em trabalhos prévios (Palácio *et al.*, 2009; Módenes *et al.*, 2012b), foram realizados testes preliminares com os reatores operando em combinado. As melhores respostas foram obtidas com o pré-tratamento via EC seguido pelo processo FFS. Sendo que acima de 5 min de eletrólise não ocorrem variações significativas na eficiência global do tratamento. Desta forma, foi realizado o tratamento do efluente bruto durante 5 min de EC seguido do processo FFS.

Após o processo EC, o efluente foi submetido ao processo FFS. Foram otimizados os parâmetros operacionais do reator (POR) (concentração de H₂O₂, pH inicial e tempo de irradiação UV) através de experimentos delineados conforme o Planejamento Experimental 3³ Completo (PEC). Os níveis dos parâmetros operacionais estudados são apresentados na Tabela 1. Nesta etapa não foi realizado um estudo da influência da concentração de ferro, pois durante a EC ocorre um desgaste das placas de ferro do conjunto de eletrodos ocasionando em uma elevação da concentração deste em níveis satisfatórios para a realização do processo FFS (cerca de 34 mg Fe²⁺ L⁻¹).

Tabela 1. Níveis dos POR estudados após a EC.

POR	Variáveis	Níveis		
		-1	0	1
[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	q_1	1	4	7
pH inicial	q_2	3	6	9
Tempo (min.)	q_3	60	120	180

Para otimizar o sistema integrado EC/FFS, foi realizada uma abordagem estatística aplicada nos dados do PEC, baseada na Metodologia das Superfícies de Respostas (MSR) (Meyers e Montgomery, 2002; Khuri e Mukhopadhyay, 2010) a partir de um modelo polinomial de 2^a ordem conforme apresentado na Equação 1.

$$R = a_0 + \sum_{i=1}^3 a_i q_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 b_{ij} q_i q_j + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 w_{ijk} q_i q_j q_k + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 v_{ij} q_i^2 q_j^2 \quad (01)$$

Os resultados experimentais foram analisados através do pacote estatístico Statistica (Copyright 1984-2000 by statsoft, Inc) no modo “*experimental design*”, para três níveis de variação e três modos de interação, gerando os valores dos coeficientes do modelo (a_0), lineares (a), quadráticos e suas interações (b , w e v). Para validar a reprodução dos dados pelo modelo proposto, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) com um nível de confiança de 95% ($p < 0,05$). Uma representação gráfica 3-D de todas as respostas estatísticas foi obtida através da aplicação dos critérios de Lagrange (Ferreira *et al.*, 2004).

Com os reatores EC, FFS e EC/FFS operando nas condições ótimas, foram retiradas alíquotas após 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 min, para verificar a eficiência de cada processo na redução dos compostos orgânicos (DQO, COT, cor e turbidez) do efluente têxtil.

2.4. Determinações analíticas

A concentração de H_2O_2 foi determinada utilizando o método do metavanadato de amônia (Nogueira *et al.*, 2005). Este método é baseado na reação do H_2O_2 com o metavanadato em meio ácido, formando o cátion peroxovanádio de cor vermelho-alaranjado que apresenta absorvância máxima em 450 nm. A concentração de ferro total dissolvido foi determinada através do método colorimétrico com 1,10-fenantrolina de acordo com a norma ISO 6332 (1988). A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada pelo método colorimétrico de refluxo fechado conforme descrito no Standard Methods (APHA, 2005). Esta metodologia foi aferida em quintuplicatas analíticas utilizando uma solução padrão (Combi-check 20) com $750 \pm 75 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. O resultado médio obtido foi de $710 \pm 23,7 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. O carbono orgânico total (COT) foi determinado utilizando um analisador de carbono orgânico total (Shimadzu, modelo TOC-VCPH). A turbidez foi determinada pelo método nefelométrico (Nephelometric Turbidity Unit, NTU) utilizando um turbidímetro (Tecnal, modelo TB1000). A cor foi determinada pelo método Platina-Cobalto

conforme metodologia padrão descrita no Standard Methods (APHA, 2005). O pH foi medido utilizando um pH metro digital (Tecnal, modelo TEC-2). As absorvâncias em 430 nm (método Platina-Cobalto), 450 nm (método do metavanadato), 510 nm (método fenantrolina) e 600 nm (método colorimétrico de refluxo fechado) foram obtidas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, modelo UV-1601 PC). Antes das análises, todas as amostras foram filtradas utilizando membranas de nylon ($0,45 \mu\text{m}$ de porosidade e 25 mm de diâmetro), exceto para as determinações da DQO. Antes das análises envolvendo oxidação química, o excesso de H_2O_2 presente nas amostras foi removido adicionando uma alíquota ($0,1 \text{ g L}^{-1}$) da solução de catalase ($2500 \text{ U fígado bovino mg}^{-1}$) (Vilar *et al.*, 2011a).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização do efluente têxtil

A Tabela 2 apresenta a caracterização do efluente têxtil utilizado neste estudo. O efluente apresentou uma coloração preta, oriundo da mistura de diversos corantes reativos utilizados no processo industrial, turbidez relativamente baixa (306 NTU), pH elevado (12,5), e carga orgânica moderada (DQO = $1636 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ e COT = 638 mg C L^{-1}) excedendo os limites de despejos de águas residuais em corpos hídricos receptores (CONAMA 357, 2005).

Tabela 2. Caracterização do efluente têxtil não tratado.

Parâmetro	Unidade	Valor
pH	Escala Sörensen	12,5
DQO	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	1636
COT	mg C L^{-1}	638
Cor	g Pt-Co L^{-1}	5,1
Turbidez	NTU	306
Ferro dissolvido	$\text{mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$	1,3

3.2. Planejamento experimental e análise estatística

Nesta etapa, o efluente pré-tratado via EC foi submetido ao tratamento no

reator FFS nas condições apresentadas no delineamento experimental. As respostas obtidas para a redução da DQO são apresentadas na Tabela 3. Com o auxílio do software Statistica®, obtém-se o modelo polinomial de 2ª ordem para as respostas da redução da DQO ($R_{DQO}^{EF/FFS}$), conforme apresentado na Equação 2, cujos valores dos coeficientes da constante do modelo (a_0), lineares (a), quadráticos e das interações entre eles (b , w e v), são apresentados na Tabela 4.

Tabela 3. Condições experimentais e os resultados em triplicata da redução da DQO (%) do efluente têxtil tratado pelo sistema EC/FFS integrados.

Exp.	[H ₂ O ₂] (g L ⁻¹)	pH inicial	Tempo (min)	Redução da DQO (%)		
				DQO ₁	DQO ₂	DQO ₃
1	1	3	60	82,2	83,1	82,5
2	1	3	120	79,9	78,8	77,9
3	1	3	180	81,7	82,3	81
4	1	6	60	76,7	77,3	75,8
5	1	6	120	74,3	75,4	74,9
6	1	6	180	74,2	74,1	75,7
7	1	9	60	66,7	67,1	66
8	1	9	120	65,9	65,7	65,8
9	1	9	180	67,1	67,9	67,2
10	4	3	60	98,1	98,9	99,2
11	4	3	120	99,3	99,1	99
12	4	3	180	97,9	98,9	98,6
13	4	6	60	88,9	99,1	88,1
14	4	6	120	87,7	98,9	87,8
15	4	6	180	89	87,3	89,2
16	4	9	60	82,2	88,1	81,5
17	4	9	120	81,1	89,1	82,2
18	4	9	180	83,1	81,3	83,5
19	7	3	60	87,2	81,3	86,8
20	7	3	120	88,1	83,3	87,9
21	7	3	180	86,9	86,9	86,3
22	7	6	60	81,1	88,4	81,9
23	7	6	120	82,2	86,1	82,5
24	7	6	180	83,1	81,5	84
25	7	9	60	77,7	81,2	77,9
26	7	9	120	76,5	84,1	77,1
27	7	9	180	78,5	78,6	77,9

Verifica-se pela Tabela 4, que os coeficientes das variáveis H₂O₂ (q_1), pH inicial (q_2) e tempo de irradiação (q_3) são linearmente e quadraticamente significantes na eficiência da reação FFS, exceto para os coeficientes dos termos quadráticos do pH ($b_{22} = -0,10$) e linear do tempo de irradiação ($a_3 = 0,13$).

Todos os coeficientes da interação entre os termos lineares e quadráticos da concentração de H₂O₂ (q_1 e q_1^2) com o pH inicial (q_2 e q_2^2) são significativos (p -valor < 0,01) na eficiência do processo FFS.

$$R_{DQO}^{EF/FFS} = 82 + 4q_1 - 6,7q_2 + 0,1q_3 + 1,2q_1 \cdot q_2 + 0,3q_1 \cdot q_3 + 0,4q_2 \cdot q_3 + 5,7q_1^2 - 0,1q_2^2 - 0,4q_3^2 - 0,4q_1q_2^2 - 1,2q_1^2q_2 + 0,4q_1 \cdot q_3^2 + 0,2q_1^2q_3 - 0,2q_2q_3^2 + 0,1q_2^2 \cdot q_3 - 0,7q_1^2q_2^2 + 0,2q_1^2q_3^2 + 0,02q_2^2q_3^2 \quad (02)$$

Tabela 4. Valores do ajuste linear e da interação entre os POR que permite modelar a eficiência do sistema EC/FFS na redução da DQO do efluente têxtil, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$).

Ações dos parâmetros	Coef.	Valor	Desvio padrão	t _{exp}	p-valor (< 0,05)
q_0	a_0	82,18	0,090	913,60	<0,01
q_1	a_1	4,05	0,110	36,73	<0,01
$(q_1)^2$	b_{11}	5,69	0,095	59,64	<0,01
q_2	a_2	-6,75	0,110	-61,29	<0,01
$(q_2)^2$	b_{22}	-0,10	0,095	-1,07	0,29
q_3	a_3	0,13	0,110	1,16	0,25
$(q_3)^2$	b_{33}	-0,39	0,095	-4,07	<0,01
$q_1 \times q_2$	b_{12}	1,25	0,135	9,24	<0,01
$q_1 \times (q_2)^2$	w_{122}	-0,40	0,117	-3,44	<0,01
$(q_1)^2 \times q_2$	w_{112}	-1,17	0,117	-9,97	<0,01
$(q_1)^2 \times (q_2)^2$	v_{12}	-0,72	0,101	-7,09	<0,01
$q_1 \times q_3$	b_{13}	0,34	0,135	2,51	<0,01
$q_1 \times (q_3)^2$	w_{133}	0,39	0,117	3,30	<0,01
$(q_1)^2 \times q_3$	w_{113}	0,20	0,117	1,71	0,09
$(q_1)^2 \times (q_3)^2$	v_{13}	0,15	0,101	1,45	0,15
$q_2 \times q_3$	b_{23}	0,37	0,135	2,76	<0,01
$q_2 \times (q_3)^2$	w_{233}	-0,19	0,117	-1,59	0,12
$(q_2)^2 \times q_3$	w_{223}	0,07	0,117	0,57	0,57
$(q_2)^2 \times (q_3)^2$	v_{23}	0,02	0,101	0,22	0,83

$r^2 = 0,993$; $q_1 = [\text{H}_2\text{O}_2]$; $q_2 = \text{pH}$; $q_3 = \text{tempo}$.

Entre as interações das variáveis H₂O₂ (q_1 e q_1^2) com o tempo de irradiação (q_3 e q_3^2), e pH inicial (q_2 e q_2^2) com o tempo de irradiação (q_3 e q_3^2), apenas os coeficientes dos termos lineares do peróxido (q_1) com lineares do tempo de irradiação (q_3) ($b_{13} = 0,34$), lineares do peróxido (q_1) com os quadráticos do tempo de irradiação (q_3^2) ($w_{133} = 0,39$), e lineares do pH inicial (q_2) com lineares do tempo de irradiação (q_3) ($b_{23} = 0,37$), apresentaram influência significativa no processo FFS para a redução da DQO.

A qualidade do modelo para os valores da DQO foi avaliada pela análise de variância (2-way ANOVA), cujos resultados são apresentados na Tabela 5. A ANOVA (Tabela 5) confirmou que a equação do modelo previsto é válida no intervalo de confiança de 95%, quando $F_{\text{calculado}} (501,9) > F_{\text{estatístico}}$ para os valores da DQO. Pode-se afirmar que os valores das respostas experimentais (R) resultaram em uma reprodução muito boa dos dados, validando o modelo proposto.

A reprodutibilidade dos dados experimentais foi confirmada pelo bom ajuste linear do modelo previsto como pode ser visualizado na Figura 3.

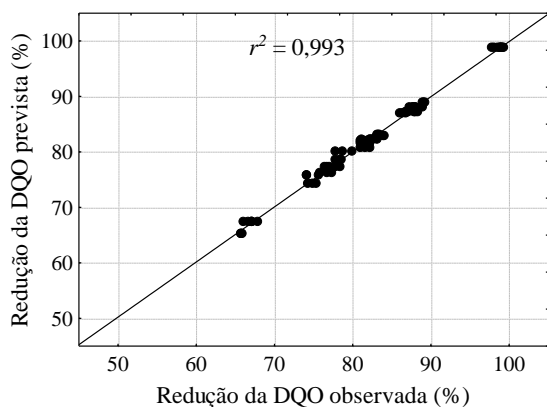


Figura 3. Correlação entre os valores observados na redução da DQO e seus valores correspondentes previstos pelo modelo estatístico proposto para o tratamento do efluente têxtil pelo sistema EF/FFS.

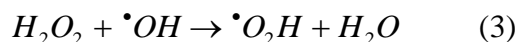
Os resultados apresentados pela análise estatística podem ser melhor visualizados em 3-D, fixando um dos parâmetros operacionais no valor ótimo, conforme as superfícies de respostas apresentadas na Figura 4 (a) e (b), para a eficiência do sistema integrado na redução da DQO.

As Figuras 4 (a) e (b) apresentam a elevada dependência da concentração de peróxido com tendência a obter as melhores respostas entre os níveis 3-5 g H₂O₂ L⁻¹.

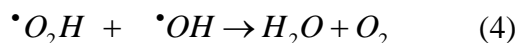
Com o reator FFS operando com concentrações de peróxido abaixo de 3 g L⁻¹, ocorreu à diminuição da eficiência na redução da DQO pela reação foto-Fenton, provavelmente devido a pouca disponibilidade de H₂O₂ para a formação do radical hidroxila. Esta perda de eficiência também é verificada nas reações utilizando concentrações superiores a 6 g H₂O₂ L⁻¹.

Segundo Park *et al.* (2006), este efeito negativo na eficiência do processo é observado quando ocorre o aumento da concentração de H₂O₂ e pode ser explicado pela reação entre este excedente com os próprios radicais hidroxilas livres produzidos. Como

resultado, o radical hidropoxila ($\cdot O_2H$) pode ser produzido. Estes são muito menos reativos que o radical hidroxila ($\cdot OH$) e não contribui para a degradação dos compostos orgânicos, conforme apresentado na Equação 3.



Além disto, podem ocorrer reações em série de consumo de radicais que eventualmente reduzem a capacidade oxidativa. O radical hidropoxila reage com o radical hidroxila formando em sua reação moléculas de H₂O e de O₂, conforme apresentado na Equação 4. Não ocorrendo, desta forma, a formação do radical hidroxila, que é o principal agente na degradação dos poluentes.



A Figura 4 (a) mostra que a reação foto-Fenton é favorecida com o pH ácido, pois nestas condições, após a primeira oxidação dos íons ferrosos com o H₂O₂, proporciona a maior formação das espécies mais fotoativas FeOH²⁺ conduzindo a maior formação de espécies mais oxidantes como o radical hidroxila (Vilar *et al.*, 2011a). Já a Figura 4 (b) apresenta que o tempo de reação FFS pouco influenciou nas respostas, pois as melhores respostas foram obtidas abaixo de 60 min devido à rápida cinética apresentada pelos sistemas integrados.

Segundo a interpretação da análise estatística apresentada, os melhores resultados obtidos pelo sistema EC/FFS na redução da DQO foram obtidos com 3 g H₂O₂ L⁻¹ e pH inicial 3,0. Considerando que, quando utilizado de forma isolada no tratamento do efluente têxtil, a reação FFS requer 50 mg Fe²⁺ L⁻¹ e 6 g H₂O₂ L⁻¹, a integração dos processos EC/FFS reduz o consumo de H₂O₂ e Fe²⁺ em 50 e 100%, respectivamente.

Tabela 5. Resultados da análise de variância (2-way ANOVA) dos modelos previstos para a redução da DQO do efluente têxtil pelo sistema EC/FFS integrados, ao nível de significância de 95% ($p < 0,05$).

Parâmetro	Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F		Nível de Significância
					Calculado	Estatístico	
DQO	Regressão	5872,58	18	326,25	501,9	1,8	0,149 %
	Resíduos	40,63	62	0,65			
	Total	5913,21	80				

Obs.: $F_{cal} > F_{est}$ = ajuste aceitável.

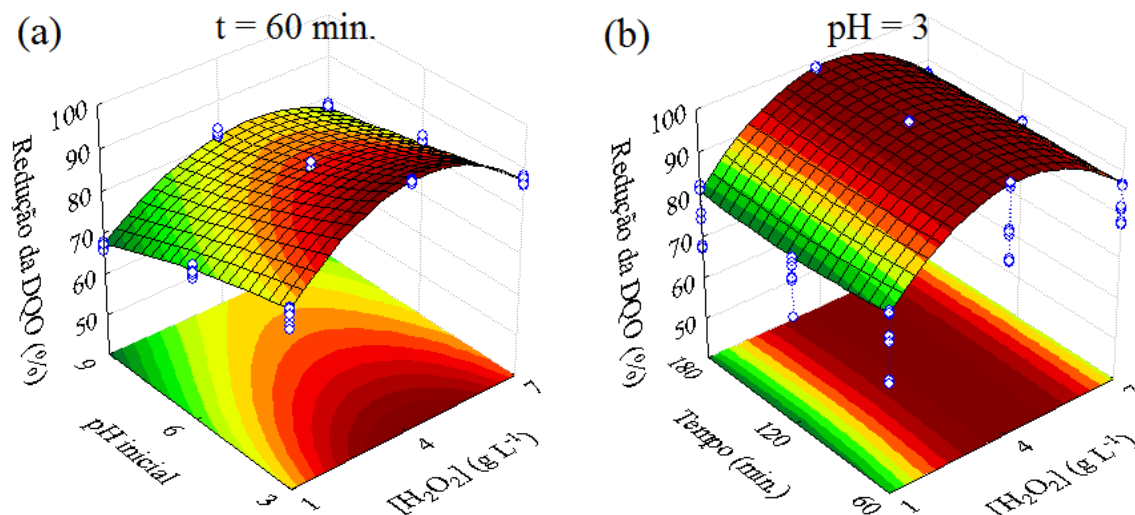


Figura 4. Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no PEC para o sistema EF/FFS no tratamento do efluente têxtil, com os dados experimentais: **(a)** redução da DQO em função da concentração de H_2O_2 (q_1), pH inicial (q_2) e tempo de irradiação solar (q_3) fixo em 60 min.; **(b)** redução da DQO em função da concentração de H_2O_2 (q_1), tempo de irradiação solar (q_3) e pH inicial (q_2) fixo em 3.

O pré-tratamento pela EC reduziu parcialmente os compostos poluentes e a concentração inicial de peróxido requerida foi menor. Já o ferro residual da EC foi suficiente para a ocorrência da reação Fenton.

3.3. Degradação do efluente têxtil pelos processos EC, FFS e EC/FFS

Com os reatores operando baseado nas condições ótimas da EC ($i = 5$ A; pH 7), FFS ($50 \text{ mg Fe}^{2+} \text{ L}^{-1}$; $6 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$; pH 3) e EC/FFS (5 min de EC; $3 \text{ g H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$; pH 3) foram realizados experimentos coletando alíquotas após 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 min para as determinações da DQO, do COT, da cor e da turbidez. Os resultados da eficiência dos processos EC, FFS e EC/FFS na redução da DQO (a), do COT (b), da cor (c) e da turbidez (d) são apresentados na Figura 5.

As Figuras 5 (a) e (b) mostram uma cinética muito mais favorável na degradação da matéria orgânica pelos processos integrados EC/FFS do que para estes de forma isolada.

A Figura 5 (a) mostra que o sistema EC/FFS integrados foi mais eficiente na redução da DQO que os processos EC e FFS, obtendo reduções de 99,5% com 20 min. As melhores respostas obtidas pelos processos EC e FFS foram de 79 e 94% de redução da DQO com 60 min, respectivamente.

Analisando a Figura 5 (b), percebe-se que as melhores respostas na redução do COT são obtidas pelo sistema EC/FFS, alcançando eficiência de 96% em 20 min. Os processos EC e FFS apresentaram eficiência de 60 e 89% na redução do COT, respectivamente, em 120 min de reação.

Para a redução da cor e da turbidez (Figuras 5 (c) e (d), respectivamente) ambos os processos estudados mostraram elevada eficiência, com uma cinética levemente mais favorável para os processos EC/FFS integrados. Os processos EC, FFS e EC/FFS obtiveram reduções de 95, 99 e 99,9% da cor com 30, 45 e 10 min, respectivamente. Já para a redução da turbidez foram alcançadas eficiências de 95, 99, e 99,9% com 30, 60 e 10 min pelos processos EC, FFS e EC/FFS integrados, respectivamente.

A Resolução CONAMA nº 357 (Brasil, 2005) estabelece os padrões de lançamento de efluentes industriais nos corpos hídricos brasileiros, fixando valores de até 100 unidades nefelométrica de turbidez, pH entre 6,0 e 9,0, 15 mg Fe L^{-1} e cor inferior a $0,075 \text{ mg Pt-Co L}^{-1}$, porém não especifica os valores para os parâmetros DQO e COT. Para efluentes têxteis, sugere-se uma DQO inferior a $300 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. A Tabela 6 apresenta os maiores valores de eficiência obtidos nos menores tempos de tratamento pelos processos EC, FFS e EC/FFS integrados.

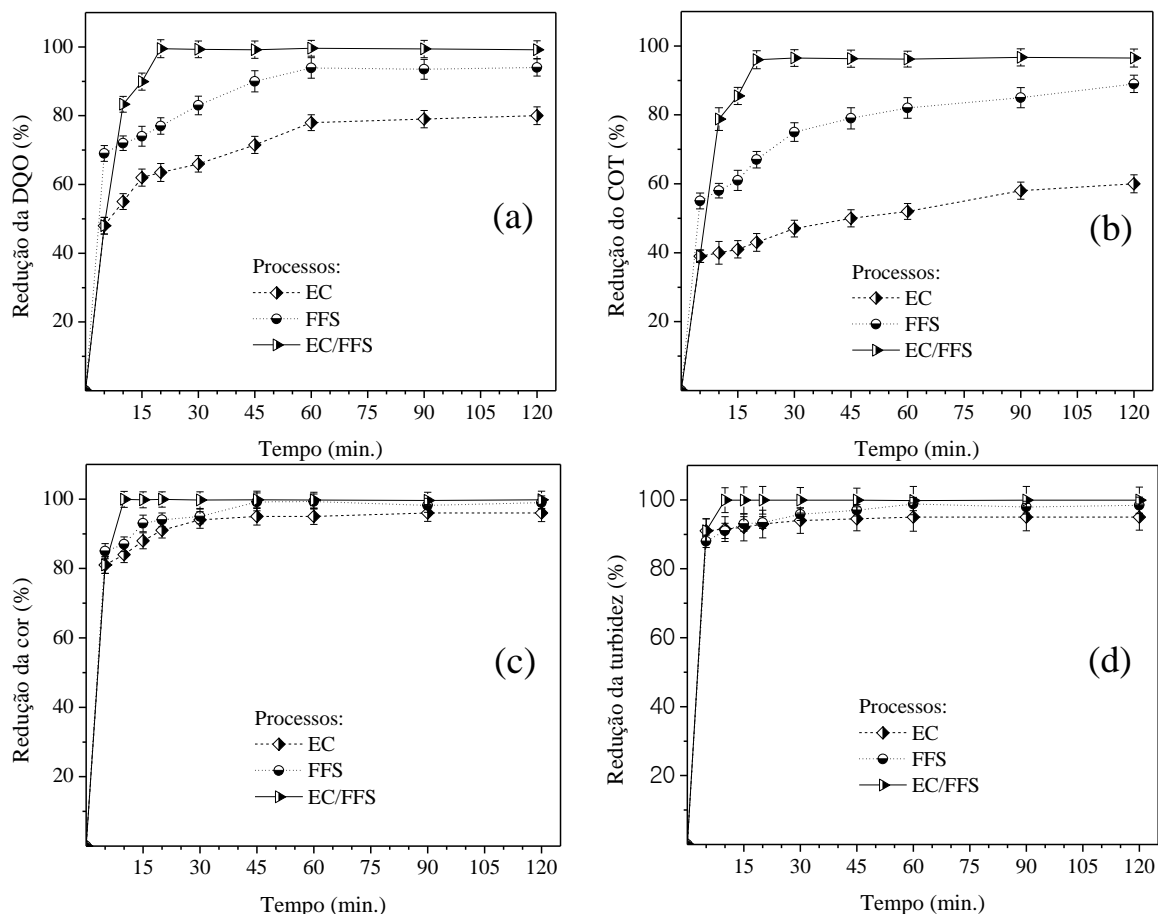


Figura 5. Perfis de redução (%) da DQO (a), do COT (b), da cor (c) e da turbidez (d) do efluente têxtil em função do tempo reacional nos processos EC, FFS e EC/FFS integrados.

Conforme apresentado na Tabela 6, todos os processos estudados obtiveram os valores dos parâmetros avaliados inferiores aos padrões de lançamento, exceto para a EC que apresentou um efluente tratado com carga orgânica moderada ($DQO = 344 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ e $COT = 255 \text{ mg C L}^{-1}$). Com isto, validou a necessidade de um processo de pós-tratamento a EC para maiores reduções da DQO e do COT. Sendo assim, o processo EC/FFS integrados foi à alternativa mais eficaz alcançando níveis inferiores aos padrões de lançamento de efluentes em corpos de receptores da classe III, de acordo com a Resolução CONAMA nº 357/2005. Apresentando

uma rápida cinética de reação, com 5 min de EC e 15 min de FFS, o sistema EC/FFS obteve valores finais de $9 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ de DQO, 26 mg C L^{-1} de COT, $0,005 \text{ g Pt-Co L}^{-1}$ de cor e 0,3 unidades nefelométrica de turbidez. Análises do efluente tratado pelo sistema EC/FFS apresentou concentrações de ferro superiores a 25 mg L^{-1} com o pH 3,0. Com a correção do pH para $> 6,0$, necessário para o despejo final, a concentração de ferro reduziu para 8 mg L^{-1} , atendendo os padrões de lançamento impostos pela legislação. O restante do ferro é removido na forma de lodo, necessitando sua disposição em aterro industrial.

Tabela 6. Valores dos parâmetros físico-químicos do efluente têxtil obtidos no tempo ótimo de tratamento pelos processos EC, FFS e EC/FFS, comparados aos padrões de despejos de efluentes industriais em corpos hídricos receptores (CONAMA, 357/2005).

Parâmetro	Efluente bruto	Processo/Tempo ótimo (min)						Padrões de lançamento
		EC	T.O.	FFS	T.O.	EC/FFS	T.O.	
DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	1636	344	≥ 60	99	≥ 60	9	$\geq 5/15$	n.e.*
COT (mg C L^{-1})	638	255	≥ 120	71	≥ 120	26	$\geq 5/15$	n.e.
Cor (g Pt-Co L^{-1})	5,1	0,255	≥ 30	0,05	≥ 45	0,005	$\geq 5/5$	0,075
Turbidez (NTU)	306	15,3	≥ 30	3,1	≥ 6	0,3	$\geq 5/5$	100

n.e.*: não especificado, com sugestão de valores $< 300 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. n.e.: não especificado.

4. CONCLUSÕES

O efluente têxtil apresentou características físico-químicas acima dos limites de despejo em corpos hídricos receptores impostos pela legislação brasileira. Desta forma, após o efluente pré-tratado com 5 min de EC, foi realizado um planejamento experimental 3³ completo, obtendo as condições ótimas operacionais do processo FFS para o tratamento do efluente têxtil. A qualidade do modelo de 2^a ordem obtido para a redução da DQO foi validada pela ANOVA e confirmada pelo bom ajuste linear dos dados experimentais.

As condições ótimas operacionais obtidas para o sistema EC/FFS integrados foram: pH 3 e 3 g H₂O₂ L⁻¹. O pré-tratamento via EC possibilitou a redução no consumo do reagente H₂O₂ pelo processo FFS. Além disto, a dissolução dos eletrodos disponibilizou o ferro residual suficiente para a reação Fenton. Nestas condições, em 20 min de reação foram obtidas reduções de 99,5% da DQO, 96% do COT, 99,9% da cor e da turbidez, alcançando valores inferiores aos limites de despejo em corpos hídricos receptores impostos pela legislação brasileira.

Assim, o sistema de tratamento EC/FFS integrados mostrou-se mais eficaz que os processos EC e FFS, sendo uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes têxteis.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e a CAPES (processo BEX 99794/11-5) pelo auxílio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

(1988). ISO 6332:1988, Water quality - Determination of iron - Spectrometric method using 1,10-phenanthroline.

AL AJI, B.; YAVUZ, Y.; KOPARAL, S. Electrocoagulation of heavy metals model wastewater using monopolar iron electrodes. *Separation and Purification Technology*. v. 86, p. 248-254, 2012.

APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for the Examination of Water

and Wastewater, 21st ed. American Public Health Association, Washington, DC. 2005.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*. v. 183, p. 1-9, 2012.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. 2005.

BORBA, F.H.; MANENTI, D.R.; MÓDENES, A.N.; MORA, N.D.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; PALÁCIO, S.M.; YASSUE, P.; NASCIMENTO, R. Avaliação da eficiência da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluentes de indústrias de subprodutos avícolas. *Estudos Tecnológicos*. v. 6, p. 36-47, 2010.

BORBA, F.H.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MANENTI, D.R.; BERGAMASCO, R.; MORA, N.D. Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process. *Environmental Technology*, v. 34, p. 653-661, 2013.

DEVI, G.L.; RAJASHEKHAR, K.E.; RAJU, K.S.A.; KUMAR, S.G. Influence of various aromatic derivatives on the advanced photo Fenton degradation of Amaranth dye. *Desalination*. v. 270, p. 31-39, 2011.

ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; FORNARI, M.T.; MÓDENES, A.N.; PALÁCIO, S.M.; SILVA JR., F.G.; SZYMANSKI, N.; KROUMOV, A.D.; TRIGUEIROS, D.E.G. Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*. v. 151, p. 59-65, 2009.

- ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N.; THEODORO, P.S.; PALÁCIO, S.M.; TRIGUEIROS, D.E.G.; BORBA, F.H.; ABUGDERAH, M.M.; KROUMOV, A.D. Optimization of the iron electro-coagulation process of Cr, Ni, Cu, and Zn galvanization by-products by using response surface methodology. *Separation Science and Technology*. v. 47, p. 688-699, 2012.
- FARHADI, S.; AMINZADEH, B.; TORABIAN, A.; KHATIBIKAMAL, V.; FARD, M.A. Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation, photoelectrocoagulation, peroxi-electrocoagulation and peroxi-photoelectrocoagulation processes. *Journal of Hazardous Materials*. v. 219-220, p. 35-42, 2012.
- FERREIRA, S.L.C.; SANTOS, W.N.L.; QUINTELLA, B.B.; NETO, B.B.; BOSQUE-SENDRA, J.M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry – review. *Talanta*, v. 63, p. 1061-1067, 2004.
- KATSUMATA, H.; KOIKE, S.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K. Degradation of reactive yellow 86 with photo-Fenton process driven by solar light. *Journal of Environmental Sciences*. v. 22, p. 1455-1461, 2010.
- KHURI, A.I.; MUKHOPADHYAY, S. Response surface methodology. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics, 2. p. 128-149, 2010.
- LUCAS, M.S.; PERES, J.A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*. v. 71, p. 236-244, 2006.
- MANENTI, D.R.; BORBA, F.H.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; PALÁCIO, S.M.; CRESTANI, K.S.; SCHMIDT JR., P.R.; NASCIMENTO, R. Optimization of photo-Fenton process with UV irradiation in the treatment of effluents from the processing industry by-products of food. *Revista de Ciências Exatas e Naturais*. v. 11, p. 111-128, 2009.
- MANENTI, D.R.; GOMES, L.F.S.; BORBA, F.H.; MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; PALÁCIO, S.M. Otimização do processo foto-Fenton utilizando irradiação artificial na degradação do efluente têxtil sintético. *Engevista*. v. 12, p. 22-32, 2010.
- MERZOUK, B.; YAKOUBI, M.; ZONGO, I.; LECLERC, J.P.; PETERNOTTE, G.; PONTVIANNE, S.; LAPICQUE, F. Effect of modification of textile wastewater composition on electrocoagulation efficiency. *Desalination*. v. 275, p. 181-186, 2011.
- MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BORBA, F.H.; MANENTI, D.R. Performance evaluation of an integrated photo-Fenton – Electrocoagulation process applied to pollutant removal from tannery effluent in batch system. *Chemical Engineering Journal*. v. 197, p. 1-9, 2012a.
- MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MANENTI, D.R.; BORBA, F.H.; PALÁCIO, S.M.; COLOMBO, A. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluent in a batch system. *Journal of Environmental Management*. v. 104, p. 1-8, 2012b.
- MOLLAH, M.Y.A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J.R.; COCKE, D.L. Electrocoagulation (EC) science and applications. *Journal of Hazardous Materials*. v. 84, p. 29-41, 2001.
- MONCAYO-LASSO, A.; RINCON, A.G.; PULGARIN, C.; BENITEZ, N. Significant decrease of THMs generated during chlorination of river water by previous photo-Fenton treatment at near neutral pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v. 229, p. 46-52, 2012.
- MONTEAGUDO, J.M.; DURÁN, A.; AGUIRRE, M.; SAN MARTIN, I. Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H₂O₂ an air

- injection. *Chemical Engineering Journal*. v. 162, p. 702-709, 2010.
- Monteagudo, J.M.; Durán, A.; Corral, J.M.; Carnicer, A.; Frades, J.M.; Alonso, M.A. Ferrioxalate-induced solar photo-Fenton system for the treatment of winery wastewaters. *Chemical Engineering Journal*. v. 181-182, p. 281-288, 2012.
- MYERS, R.H.; MONTGOMERY, D.C. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments, first ed. John Wiley & Sons, New York. 2002.
- NOGUEIRA, R.F.P.; OLIVEIRA, M.C.; PARTERLINI, W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*. v. 66, p. 86-91, 2005.
- PALÁCIO, S.M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N.; OLIVEIRA, C.C.; BORBA, F.H.; SILVA Jr., F.G. Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays. *Journal of Hazardous Materials*. v. 172, p. 330-337, 2009.
- PARK, J.H.; CHO, I.H.; CHANG, S.W. Comparison of Fenton and Photo-Fenton processes for livestock wastewater treatment. *Journal of Environmental Science and Health*. v. 41, p.109-120. 2006.
- PÉREZ-MOYA, M.; GRAELLS, M.; CASTELLS, G.; AMIGÓ, J.; ORTEGA, E.; BUHIGAS, G.; PÉREZ, L.M.; MANSILLA, H. Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process. *Water Research*. v. 44, p. 2533-2540, 2010.
- PINTOR, A.M.A.; VILAR, V.J.P.; BOAVENTURA, R.A.R. Decontamination of cork wastewaters by solar-photo-Fenton process using cork bleaching wastewater as H₂O₂ source. *Solar Energy*, v. 85, p. 579-587, 2011.
- PRATO-GARCIA, D.; BUITRÓN, G. Evaluation of three reagent dosing strategies in a photo-Fenton process for the decolorization of azo dye mixtures. *Journal of Hazardous Materials*. v. 217-218, p. 293-300, 2012.
- ROCHA, E.M.R.; VILAR, V.J.P.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R.A.R. Landfill leachate treatment by solar-driven AOPs. *Chemical Engineering Journal*. v. 192, p. 1-9, 2012.
- ROSALES, E.; PAZOS, M.; SANROMÁN, S.A. Advances in the electro-Fenton process for remediation of recalcitrant organic compounds. *Chemical Engineering Technology*. v. 35, p. 609-617, 2012.
- VILAR, V.J.P.; CAPELO, S.M.S.; SILVA, T.F.C.V.; BOAVENTURA, R.A.R. Solar photo-Fenton as a pre-oxidation step for biological treatment of landfill leachate in a pilot plant with CPCs. *Catalysis Today*. v. 161, p. 228-234, 2011a.
- VILAR, V.J.P.; PINHO, L.X.; PINTOR, A.M.A.; BOAVENTURA, R.A.R. Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation process. *Solar Energy*. v. 84, p. 1927-1934, 2011b.
- WANG, Z.; KUTAL, C. Photocatalytic mineralization of 2,4,6-trinitrotoluene in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Chemosphere*. v. 30, p. 1125-1136, 2001.
- YEBER, M. C.; FREER, J.; BAEZA, J.; MANSILLA, H.D. TiO₂ and ZnO thin film formation on glass. *Advanced Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*. v. 2, p. 907-911, 1998.
- YILMAZ, A.E.; BONCUKCUOGLU, R.; KOCAKERIM, M.; KARAKAS, I.H. Waste utilization: the removal of textile dye (Bomplex Red CR-L) from aqueous solution on sludge waste from electrocoagulation as adsorbent. *Desalination*. v. 277, p. 156-163, 2011.