



José Carlos Rodrigues de Moura Junior

**Processo eletro-Fenton no tratamento terciário
de efluentes da indústria de celulose e papel**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Alberto Cesar Teixeira

Co-orientador: Dra. Naiara de Oliveira dos Santos

Rio de Janeiro

Abril de 2020



José Carlos Rodrigues de Moura Junior

**Processo eletro-Fenton no tratamento terciário
de efluentes da indústria de celulose e papel**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

Prof. Dr. Luiz Alberto Cesar Teixeira

Orientador

Departamento de Engenharia Química e Materiais (DEQM) – PUC-Rio

Dra. Naiara Oliveira dos Santos

Co-orientadora

COPPE/Fiocruz

Profa. Dra. Ana Rosa Martins

DEQM – PUC-Rio

Profa. Dra. Lidia Yokoyama

Escola de Química - UFRJ

Prof. Dr. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza

DEQM – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 14 de abril de 2020

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial, do trabalho é proibida sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

José Carlos Rodrigues de Moura Junior

Graduou-se em Engenharia Ambiental e Sanitária na Unesa (Universidade Estácio de Sá) em 2017, cursando dois semestres de graduação sanduíche no curso *Umweltgeowissenschaften* (Geociências Ambientais) na *Universität Trier*, na Alemanha, entre 2014 e 2015. Durante a graduação participou de projeto de Iniciação científica (Unesa) na área de monitoramento de qualidade de água de rios e projeto de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico (ENSP/Fiocruz), na área de tratamento de efluentes industriais. Especializou-se em Meio Ambiente na COPPE/UFRJ (Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia/Universidade Federal do Rio de Janeiro) em 2019.

Ficha catalográfica

Moura Junior, José Carlos Rodrigues de

Processo eletro-Fenton no tratamento terciário de efluentes da indústria de celulose e papel / José Carlos Rodrigues de Moura Junior ; orientador: Luiz Alberto Cesar Teixeira ; co-orientador: Naiara Oliveira dos Santos. – 2020.

158 f. : il. Color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)– Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2020.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Tratamento de efluentes de celulose e papel. 3. Tratamento terciário. 4. Remoção de carbono orgânico dissolvido. 5. Remoção de cor. 6. Remoção de lignina. I. Teixeira, Luiz Alberto Cesar. II. Santos, Naiara Oliveira dos. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

À minha família, em especial meus pais, que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa da minha vida.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e força durante todo o caminho da pós-graduação, pois, sem Ele, nada seria possível.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Alberto Teixeira, pela sugestão do tema e pelos ensinamentos, apoio e confiança na execução deste trabalho.

À minha co-orientadora, Dra. Naiara dos Santos, pela troca de conhecimentos e todo apoio neste trabalho.

Aos professores do departamento que, com seus ensinamentos e experiência, me ajudaram a amadurecer academicamente.

À minha família, em especial, meus pais, por todo amor, carinho e incentivo.

Aos meus colegas de curso, em especial Carolina, Luana, Kristian, Karoly e Adriel, que foram meus companheiros no dia-a-dia de aulas e laboratório, e ao Gabriel, aluno de IC, por todo apoio na execução das rotinas experimentais.

Ao Departamento de Saúde e Saneamento Ambiental, da Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca – ENSP/Fiocruz, por ceder o espaço do laboratório de análises ambientais, assim como seus equipamentos para diversas análises pertinentes a esse trabalho, em especial à Denise e ao Maicon, por todo apoio.

Ao LABNANO/CBPF (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas) pelo suporte técnico durante o trabalho de microscopia.

À Peróxidos do Brasil Ltda (Grupo Solvay) pelo auxílio, com instrumentação, reagentes químicos e custeio de análises.

Ao CNPq (131855/2019-0) e à PUC-Rio, pela concessão de bolsas, sem as quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Resumo

Moura Junior, José Carlos Rodrigues de; Teixeira, Luiz Alberto Cesar (Orientador); Santos, Naiara de Oliveira dos (Co-orientador). **Processo eletro-Fenton no tratamento terciário de efluentes da indústria de celulose e papel**. Rio de Janeiro, 2020. 158p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho investiga a eficiência do Processo Oxidativo Avançado eletro-Fenton (EF) no tratamento de efluentes da indústria de celulose e papel previamente tratados por processo biológico. Utilizou-se planejamento fatorial em três variáveis e dois níveis, variando-se pH inicial (4 e 6), dosagem de H_2O_2 :COD (1:1 e 2:1mol/mol) e densidade de corrente (j) (4 e 10mA/cm²). Experimentos foram realizados em reator de 1L com eletrodos de aço SAE1010, em regime de batelada, com tempo de reação de 60min. Avaliou-se também o processo Fenton convencional e realizou-se ensaios de controle com oxidação por H_2O_2 , Eletrocoagulação e Fenton Zero, em 20min. Quanto ao EF, observou-se que um tempo de 40min foi suficiente para estabilização da remoção de cor e compostos lignínicos e 20min para remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) nos processos com maior j e 40min, naqueles com menor j . A melhor configuração do EF foi com pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1mol/mol e menor j (4mA/cm²), alcançando-se remoção de 82% de COD, 99% de compostos lignínicos e 99% de cor verdadeira, com consumo energético de 1.0 kWh/m³. Comparando-se os processos avaliados, todos no ponto central do plano fatorial, observou-se maior eficiência do EF na remoção de cor e compostos lignínicos e menor eficiência na remoção de COD, em relação ao processo Fenton convencional, contudo, com maior eficiência em sua melhor condição operacional. Conclui-se que o EF se mostra eficiente no polimento deste efluente para remoção da matéria orgânica e cor verdadeira remanescentes do processo biológico e que o parâmetro de maior influência neste processo é a densidade de corrente.

Palavras-chave

Tratamento de efluentes de celulose e papel; tratamento terciário; remoção de carbono orgânico dissolvido; remoção de cor; remoção de lignina.

Abstract

Moura Junior, José Carlos Rodrigues de; Teixeira, Luiz Alberto Cesar (Advisor); Santos, Naiara de Oliveira dos (Co-advisor). **Electro-Fenton process in tertiary treatment of wastewaters from pulp and paper mill.** Rio de Janeiro, 2020. 158p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This study investigates the efficiency of the Advanced Oxidation Process electro-Fenton (EF) in the wastewater treatment from pulp and paper industry, previously treated biologically. A factorial design of three factors and two levels was used, varying initial pH (4 and 6), H₂O₂:COD ratio (1:1 and 2:1mole/mole) and current density (j) (4 and 10mA/cm²). Experiments were made in a 1L reactor in batch mode with SAE 1010 steel electrodes, in 60min reaction time. The conventional Fenton process was also evaluated and control tests were carried out with direct oxidation by H₂O₂, Electrocoagulation and Zero-valent Fenton, with 20min. As for the EF process, it was observed that a 40min reaction time was enough to stabilize the colour and removal of the lignin compounds, and 20 minutes to remove dissolved organic carbon (COD) in the processes with higher j and 40min, in those with lower j. The best configuration for the EF process was initial pH 4, H₂O₂:COD ratio 1:1mole/mole and lower j (4mA/cm²), leading to 82% COD, 99% lignin compounds and 99% colour removal, with energy consumption of 1.0kWh/m³. Comparing the evaluated processes, all at the central point of the factorial design matrix, it was observed greater efficiency of the EF in the colour and lignin compounds removal and lower efficiency in COD removal in relation to the conventional Fenton, nevertheless, with greater efficiency in its best overall condition. It was concluded that the EF-process is efficient as a polishing step of this wastewater treatment to remove the remaining organic compounds and true color from the biological process and that the parameter of greatest influence in the EF-process is the current density.

Keywords

Pulp and paper wastewater treatment; tertiary treatment; dissolved organic carbon removal; color removal, lignin removal.

Sumário

1	Introdução	24
2	Revisão Bibliográfica	26
2.1	A água no processo industrial de celulose e papel	26
2.1.1	Produção de celulose	28
2.1.2	Branqueamento	28
2.1.3	Produção de papel	29
2.1.4	Qualidade do efluente bruto gerado	30
2.2	Processos de tratamento de efluentes	31
2.2.1	Tratamento preliminar	32
2.2.2	Tratamento primário	32
2.2.3	Tratamento secundário	33
2.2.4	Tratamento terciário	33
2.2.5	Parâmetros de Qualidade em efluentes	34
2.3	O processo eletro-Fenton	40
2.3.1	Reações de Fenton	41
2.3.2	Parâmetros de influência no processo eletro-Fenton	45
2.3.3	Aplicações	54
2.4	Tendências no tratamento de efluentes da indústria de celulose e papel	55
2.4.1	Tratamentos biológicos para efluentes da indústria de celulose e papel	56
2.4.2	Tratamentos físico-químicos para efluentes da indústria de celulose e papel	57
3	Objetivos	61
4	Materiais e Métodos	62
4.1	Caracterização dos efluentes	62
4.1.1	Demanda direta de H ₂ O ₂	63
4.1.2	Matéria orgânica	63
4.1.3	Poluentes-alvo	64

4.1.4	Outros parâmetros com influência no processo	67
4.1.5	Parâmetros complementares	68
4.2	Ensaio de eletro-Fenton	70
4.2.1	Planejamento fatorial	70
4.2.2	Descrição do processo	72
4.2.3	Avaliação de eficiência do processo eletro-Fenton	78
4.3	Ensaio de controle	79
4.3.1	Oxidação com H ₂ O ₂	79
4.3.2	Eletrocoagulação	79
4.3.3	Fenton Zero	80
4.4	Fenton convencional	80
5	Resultados e Discussões	81
5.1	Caracterização do Efluente Real	81
5.1.1	Demanda direta de H ₂ O ₂	83
5.2	Ensaio preliminares	84
5.2.1	Ajuste do planejamento fatorial	84
5.2.2	Avaliação de solubilidade da lignina comercial	85
5.3	Ensaio de eletro-Fenton	87
5.3.1	Caracterização dos eletrodos	93
5.3.2	Planejamento fatorial: avaliação de eficiência e análise estatística dos dados	96
5.4	Ensaio de controle	123
5.5	Comparativo entre os processos eletro-Fenton e Fenton convencional	127
6	Conclusões	131
7	Sugestões para trabalhos futuros	133
8	Referências	133
9	Apêndice	153

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Percentual de efluentes gerados por diferentes indústrias.....	26
Figura 2.2 – Esquema de uma máquina de papel.....	30
Figura 2.3 – Esquema generalista de estação de tratamento de efluentes	32
Figura 2.4 – Exemplo de estrutura proposta para Lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	36
Figura 2.5 - Principais materiais utilizados na confecção de eletrodos para processos EF, reportados na literatura (Pt, platina; BDD, diamante dopado com boro; Ti, titânio; IrO ₂ , óxido de irídio; RuO ₂ , óxido de rutênio; SnO ₂ , óxido de estanho; PTFE, politetrafluoretileno; ACF, fibras de carvão ativado; RVC, carbono vítreo reticulado; Cu ₂ O, óxido de cobre; CNTs, nanotubo de carbono; Fe ₂ O ₃ , óxido de ferro III).....	51
Figura 4.1 – Espectro de absorvância de solução de 100mg/L de lignina	65
Figura 4.2 – Curva de calibração – Concentração de Lignina vs. Absorvância em 280nm	66
Figura 4.3 – Aparato Experimental.....	73
Figura 4.4 – Formato dos eletrodos.	74
Figura 4.5 – Projeto do suporte para eletrodos.	74
Figura 4.6 – Curva de calibração – Lignina remanescente (concentração (%) do Efluente Indústria B vs. Absorvância em 280 nm)	76
Figura 4.7 – Curva de calibração – Cor remanescente (%) presente no Efluente da Indústria B vs. Absorvância em 456nm.....	77
Figura 5.1 - Comparação das curvas de varredura de espectros para o efluente real da Indústria B, de celulose e papel e solução de lignina comercial.....	83
Figura 5.2 – Demanda direta de H ₂ O ₂ em 15 min. a) Nível 1.2.3 e 4, b) aproximação Nível 1, c) aproximação Nível 1 e 2	83
Figura 5.3 – Avaliação preliminar do processo EF para remoção de COD em efluente secundário da Indústria A, de celulose e papel	85

Figura 5.4 – Variação na concentração de compostos lignínicos (Abs _{280nm}) e COD pela variação de pH da solução de lignina comercial (concentração inicial = 100mg/L)	86
Figura 5.5 – Variação do COD vs. pH dos efluentes das Indústrias A e B, de celulose e papel	86
Figura 5.6 – Resultados dos experimentos de eletro-Fenton, quanto à remoção de COD (Exp.1: pH inicial 4, relação H ₂ O ₂ :COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm ² ; Exp.2: pH inicial 4, relação H ₂ O ₂ :COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm ² ; Exp.3: pH inicial 4, relação H ₂ O ₂ :COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm ² ; Exp.4: pH inicial 4, relação H ₂ O ₂ :COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm ² ; Exp.5: pH inicial 6, relação H ₂ O ₂ :COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm ² ; Exp.6: pH inicial 6, relação H ₂ O ₂ :COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm ² ; Exp.7: pH inicial 6, relação H ₂ O ₂ :COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm ² ; Exp.8: pH inicial 6, relação H ₂ O ₂ :COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm ² ; Ponto Central: pH inicial 5, relação H ₂ O ₂ :COD 1.5:1 mol/mol e j = 7 mA/cm ²).....	89
Figura 5.7 – Resultados dos experimentos de eletro-Fenton, quanto à remoção de compostos lignínicos (Abs _{280nm}) (Exp.1: pH inicial 4, relação H ₂ O ₂ :COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm ² ; Exp.2: pH inicial 4, relação H ₂ O ₂ :COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm ² ; Exp.3: pH inicial 4, relação H ₂ O ₂ :COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm ² ; Exp.4: pH inicial 4, relação H ₂ O ₂ :COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm ² ; Exp.5: pH inicial 6, relação H ₂ O ₂ :COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm ² ; Exp.6: pH inicial 6, relação H ₂ O ₂ :COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm ² ; Exp.7: pH inicial 6, relação H ₂ O ₂ :COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm ² ; Exp.8: pH inicial 6, relação H ₂ O ₂ :COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm ² ; Ponto Central: pH inicial 5, relação H ₂ O ₂ :COD 1.5:1 mol/mol e j = 7 mA/cm ²).....	89
Figura 5.8 – Resultados dos experimentos de eletro-Fenton, quanto à remoção de cor verdadeira (Abs _{456nm}) (Exp.1: pH inicial 4, relação H ₂ O ₂ :COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm ² ; Exp.2: pH inicial 4, relação H ₂ O ₂ :COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm ² ; Exp.3: pH inicial 4, relação H ₂ O ₂ :COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm ² ; Exp.4: pH inicial 4, relação H ₂ O ₂ :COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm ² ; Exp.5: pH inicial 6, relação H ₂ O ₂ :COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm ² ; Exp.6: pH inicial 6, relação	

H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Exp.7: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.8: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Ponto Central: pH inicial 5, relação H₂O₂:COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7 \text{ mA/cm}^2$)..... 90

Figura 5.9 – Resultados dos experimentos de eletro-Fenton, quanto ao consumo de H₂O₂ (Exp.1: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.2: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Exp.3: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.4: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Exp.5: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.6: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Exp.7: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.8: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Ponto Central: pH inicial 5, relação H₂O₂:COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7 \text{ mA/cm}^2$)..... 90

Figura 5.10 – Resumo dos resultados em 40min (Exp.1: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.2: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Exp.3: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.4: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Exp.5: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.6: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Exp.7: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.8: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Ponto Central: pH inicial 5, relação H₂O₂:COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7 \text{ mA/cm}^2$)..... 92

Figura 5.11 - Placas de aço SAE 1010 utilizadas como eletrodos no processo eletro-Fenton. (a) antes do processo; (b) após utilização como catodo; (c) após utilização como anodo. Condições operacionais: pH = 4, $j = 4 \text{ mA/cm}^2$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 669 \text{ mg/L}$ 94

Figura 5.12 – Imagens de MEV obtidas da superfície do anodo, (a) e (b) antes e (c) e (d) após a o processo EF. Condições operacionais: pH = 4, $j = 4 \text{ mA/cm}^2$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 669 \text{ mg/L}$ 94

Figura 5.13 – Imagens SE-MEV obtidas da superfície do eletrodo após a reação EF mostrando diferentes morfologias dos produtos de oxidação

que se formam durante a reação EF. Condições operacionais: pH = 4, j = 4 mA/cm ² e [H ₂ O ₂] = 669 mg/L.....	95
Figura 5.14 – Gráficos de Pareto, influência das variáveis independentes e suas interações no processo EF para remoção de COD, b) remoção de compostos lignínicos e c)remoção de cor verdadeira	97
Figura 5.15 – Gráficos de Pareto, influência das variáveis independentes e suas interações no processo EF para remoção de compostos lignínicos	98
Figura 5.16 – Gráficos de Pareto, influência das variáveis independentes e suas interações no processo EF para remoção de cor verdadeira	98
Figura 5.17 – Gráfico de superfície da interação entre as variáveis relação H ₂ O ₂ :COD (0 para 1:1 e 1, para 2:1) e pH inicial para a remoção de COD	99
Figura 5.18 – Gráfico de superfície da interação entre as variáveis relação Densidade de corrente e pH inicial para a remoção de COD.....	100
Figura 5.19 – Gráfico de superfície da interação entre as variáveis densidade de corrente e relação H ₂ O ₂ :COD (0 para 1:1 e 1, para 2:1) para a remoção de COD	100
Figura 5.20 – Gráfico de superfície da interação entre as variáveis relação H ₂ O ₂ :COD (0 para 1:1 e 1, para 2:1) e pH inicial para a remoção de compostos lignínicos (Abs _{280nm})	101
Figura 5.21 – Gráfico de superfície da interação entre as variáveis densidade de corrente e pH inicial para a remoção de compostos lignínicos (Abs _{280nm})	101
Figura 5.22 – Gráfico de superfície da interação entre as variáveis densidade de corrente e relação H ₂ O ₂ :COD (0 para 1:1 e 1, para 2:1) para a remoção de compostos lignínicos (Abs _{280nm})	102
Figura 5.23 – Gráfico de superfície da interação entre as variáveis relação H ₂ O ₂ :COD (0 para 1:1 e 1, para 2:1) e pH inicial para a remoção de cor verdadeira (Abs _{456nm}).....	102
Figura 5.24 – Gráfico de superfície da interação entre as variáveis densidade de corrente e pH inicial para a remoção de cor verdadeira (Abs _{456nm})	103

- Figura 5.25 – Gráfico de superfície da interação entre as variáveis densidade de corrente e relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ (0 para 1:1 e 1, para 2:1) para a remoção de cor verdadeira ($\text{Abs}_{456\text{nm}}$)..... 103
- Figura 5.26 – Avaliação da remoção de COD durante os ensaios do planejamento fatorial, comparando-se o efeito do pH inicial. (a) relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 1:1mol/mol, $j = 4\text{mA}/\text{cm}^2$ (b) relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 1:1mol/mol, $j = 10\text{mA}/\text{cm}^2$ (c) relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 2:1mol/mol, $j=4\text{mA}/\text{cm}^2$ (d) relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 2:1mol/mol, $j = 10\text{mA}/\text{cm}^2$ 104
- Figura 5.27 – Avaliação da remoção de COD durante os ensaios do planejamento fatorial, comparando-se o efeito da relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$. (a) pH inicial 4, $j = 4\text{mA}/\text{cm}^2$ (b) pH inicial 4, $j = 10\text{mA}/\text{cm}^2$ (c) pH inicial 6, $j = 4\text{mA}/\text{cm}^2$ (d) pH inicial 6, $j = 10\text{mA}/\text{cm}^2$ 105
- Figura 5.28 – Avaliação da remoção de COD durante os ensaios do planejamento fatorial, comparando-se o efeito da densidade de corrente. (a) pH inicial 4, relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 1:1mol/mol (b) pH inicial 4, relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 2:1mol/mol (c) pH inicial 6, relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 1:1mol/mol (d) pH inicial 6, relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 2:1mol/mol..... 107
- Figura 5.29 - Comparação visual na mudança de coloração do efluente durante o processo. (A) como recebido, (B) após ajuste de pH, (C) após 10 min, (D) após 20 min, (E) após 40 min e (F) após 60 min (Exp.1: pH inicial 4, relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 1:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA}/\text{cm}^2$; Exp.2: pH inicial 4, relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 1:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$; Exp.3: pH inicial 4, relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 2:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA}/\text{cm}^2$; Exp.4: pH inicial 4, relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 2:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$; Exp.5: pH inicial 6, relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 1:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA}/\text{cm}^2$; Exp.6: pH inicial 6, relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 1:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$; Exp.7: pH inicial 6, relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 2:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA}/\text{cm}^2$; Exp.8: pH inicial 6, relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 2:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$) 108
- Figura 5.30 – Avaliação da remoção de compostos lignínicos ($\text{Abs}_{280\text{nm}}$) durante os ensaios do planejamento fatorial, comparando-se o efeito do pH inicial. (a) relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 1:1mol/mol, $j = 4\text{mA}/\text{cm}^2$ (b) relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 1:1mol/mol, $j = 10\text{mA}/\text{cm}^2$ (c) relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 2:1mol/mol, $j = 4\text{mA}/\text{cm}^2$ (d) relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 2:1mol/mol, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$ 109

- Figura 5.31 – Avaliação da remoção de cor verdadeira (Abs_{456nm}) durante os ensaios do planejamento fatorial, comparando-se o efeito do pH inicial. (a) relação $H_2O_2:COD$ 1:1mol/mol, $j = 4mA/cm^2$ (b) relação $H_2O_2:COD$ 1:1mol/mol, $j = 10mA/cm^2$ (c) relação $H_2O_2:COD$ 2:1mol/mol, $j = 4mA/cm^2$ (d) relação $H_2O_2:COD$ 2:1mol/mol, $j = 10mA/cm^2$ 110
- Figura 5.32 – Avaliação da remoção de compostos lignínicos (Abs_{280nm}) durante os ensaios do planejamento fatorial, comparando-se o efeito da relação $H_2O_2:COD$. (a) pH inicial 4, $j = 4mA/cm^2$ (b) pH inicial 4, $j = 10mA/cm^2$ (c) pH inicial 6, $j = 4mA/cm^2$ (d) pH inicial 6, $j = 10mA/cm^2$ 111
- Figura 5.33 – Avaliação da remoção de cor verdadeira (Abs_{456nm}) durante os ensaios do planejamento fatorial, comparando-se o efeito da relação $H_2O_2:COD$. (a) pH inicial 4, $j=4mA/cm^2$ (b) pH inicial 4, $j = 10mA/cm^2$ (c) pH inicial 6, $j = 4mA/cm^2$ (d) pH inicial 6, $j = 10mA/cm^2$ 112
- Figura 5.34 – Avaliação da remoção de compostos lignínicos (Abs_{280}) durante os ensaios do planejamento fatorial, comparando-se o efeito da densidade de corrente. (a) pH inicial 4, relação $H_2O_2:COD$ 1:1mol/mol (b) pH inicial 4, relação $H_2O_2:COD$ 2:1mol/mol (c) pH inicial 6, relação $H_2O_2:COD$ 1:1mol/mol (d) pH inicial 6, relação $H_2O_2:COD$ 2:1mol/mol.... 113
- Figura 5.35 – Avaliação da remoção de cor verdadeira (Abs_{456nm}) durante os ensaios do planejamento fatorial, comparando-se o efeito da densidade de corrente. (a) pH inicial 4, relação $H_2O_2:COD$ 1:1mol/mol (b) pH inicial 4, relação $H_2O_2:COD$ 2:1mol/mol (c) pH inicial 6, relação $H_2O_2:COD$ 1:1mol/mol (d) pH inicial 6, relação $H_2O_2:COD$ 2:1mol/mol.... 114
- Figura 5.36 – Variação do pH durante os ensaios do planejamento fatorial (Exp.1: pH inicial 4, relação $H_2O_2:COD$ 1:1 mol/mol e $j = 4 mA/cm^2$; Exp.2: pH inicial 4, relação $H_2O_2:COD$ 1:1 mol/mol e $j = 10 mA/cm^2$; Exp.3: pH inicial 4, relação $H_2O_2:COD$ 2:1 mol/mol e $j = 4 mA/cm^2$; Exp.4: pH inicial 4, relação $H_2O_2:COD$ 2:1 mol/mol e $j = 10 mA/cm^2$; Exp.5: pH inicial 6, relação $H_2O_2:COD$ 1:1 mol/mol e $j = 4 mA/cm^2$; Exp.6: pH inicial 6, relação $H_2O_2:COD$ 1:1 mol/mol e $j = 10 mA/cm^2$; Exp.7: pH inicial 6, relação $H_2O_2:COD$ 2:1 mol/mol e $j = 4 mA/cm^2$; Exp.8: pH inicial 6, relação $H_2O_2:COD$ 2:1 mol/mol e $j = 10 mA/cm^2$; Ponto Central: pH inicial 5, relação $H_2O_2:COD$ 1.5:1 mol/mol e $j = 7 mA/cm^2$)..... 117

Figura 5.37 – Variação da concentração de ferro em solução durante os ensaios do planejamento fatorial (Exp.1: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.2: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.3: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.4: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.5: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.6: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.7: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.8: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Ponto Central: pH inicial 5, relação H₂O₂:COD 1.5:1 mol/mol e j = 7 mA/cm²) 118

Figura 5.38 – Correlação entre concentração de ferro total dissolvido e absorvância (pH inicial = 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol, j = 4 mA/cm²) 119

Figura 5.39 – Variação no consumo energético do processo EF em relação ao volume de efluente tratado (Exp.1: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.2: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.3: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.4: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.5: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.6: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.7: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.8: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Ponto Central: pH inicial 5, relação H₂O₂:COD 1.5:1 mol/mol e j = 7 mA/cm²) 120

Figura 5.40 – Variação no consumo energético do processo EF em relação a remoção de COD (Exp.1: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.2: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.3: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.4: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.5: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.6: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.7: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.8: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1

mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Ponto Central: pH inicial 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7 \text{ mA/cm}^2$)	121
Figura 5.41 – Variação no consumo energético do processo EF em relação a remoção dos compostos lignínicos ($\text{Abs}_{280\text{nm}}$) (Exp.1: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.2: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Exp.3: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.4: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Exp.5: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.6: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Exp.7: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.8: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Ponto Central: pH inicial 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7 \text{ mA/cm}^2$).....	121
Figura 5.42 – Comparativo no consumo energético do processo EF, 40 min (Exp.1: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.2: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Exp.3: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.4: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Exp.5: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.6: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Exp.7: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.8: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Ponto Central: pH inicial 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7 \text{ mA/cm}^2$).....	123
Figura 5.43 – Variação da eficiência em remoção de COD nos ensaios de controle. Condições operacionais: pH 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7 \text{ mA/cm}^2$	124
Figura 5.44 – Variação da eficiência em remoção de compostos lignínicos ($\text{Abs}_{280\text{nm}}$) nos ensaios de controle. Condições operacionais: pH 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7 \text{ mA/cm}^2$	124
Figura 5.45 – Variação da eficiência em remoção de cor verdadeira ($\text{Abs}_{456\text{nm}}$) nos ensaios de controle. Condições operacionais: pH 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7 \text{ mA/cm}^2$	125
Figura 5.46 – Variação na concentração de ferro total dissolvido nos ensaios de controle	126

Figura 5.47 – Relação C_t/C_0 de H_2O_2 nos ensaios de controle	127
Figura 5.48 – Variação do pH nos ensaios de controle	127
Figura 5.49 – Variação da eficiência em remoção de COD durante os processos avaliados, em condições de ponto central (pH 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7 \text{ mA/cm}^2$) e melhor configuração (pH 4, H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$)	128
Figura 5.50 – Variação da eficiência em remoção de compostos lignínicos (Abs_{280nm}) durante os processos avaliados, em condições de ponto central (pH 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7 \text{ mA/cm}^2$) e melhor configuração (pH 4, H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$)	128
Figura 5.51 – Variação da eficiência em remoção de cor durante os processos avaliados, em condições de ponto central (pH 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7 \text{ mA/cm}^2$) e melhor configuração (pH 4, H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$)	129
Figura 5.52 – Comparativo da eficiência em remoção entre os processos avaliados, em condições de ponto central (pH 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol, $j = 7 \text{ mA/cm}^2$ em 20 min) e melhor configuração (pH 4, H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol, $j = 4 \text{ mA/cm}^2$ em 40 min)	130
Figura 9.1 – Comparação das curvas de varredura de espectros para os efluentes reais das Indústrias A e B	154
Figura 9.2 – Curva de calibração – Lignina remanescente (%) Efluente Indústria A vs. Absorbância em 280nm	154
Figura 9.3 – Curva de calibração – cor remanescente (%) Efluente Indústria A vs. Absorbância em 456 nm	155
Figura 9.4 – Variação da eficiência em remoção de COD durante os processos avaliados em ensaios preliminares (Efluente Indústria A, pH 5, $j = 2 \text{ mA/cm}^2$, Relação H_2O_2 :COD 2:1)	155
Figura 9.5 – Variação da eficiência em remoção de compostos lignínicos (Abs_{280nm}) durante os processos avaliados em ensaios preliminares (Efluente Indústria A, pH 5, $j=2 \text{ mA/cm}^2$, Relação H_2O_2 :COD 2:1)	155
Figura 9.6 – Comparativo da eficiência em remoção entre os processos avaliados (Efluente Indústria A, pH 5, $j = 2 \text{ mA/cm}^2$, Relação H_2O_2 :COD 2:1)	156

Figura 9.7 – Variação da eficiência em remoção de COD durante os processos avaliados em ensaios preliminares (Efluente Indústria A, pH _i 6.5, j = 4mA/cm ² , Relação H ₂ O ₂ :COD2:1)	156
Figura 9.8 – Variação da eficiência em remoção de compostos lignínicos (Abs _{280nm}) durante os processos avaliados em ensaios preliminares (Efluente Indústria A, pH 6.5, j=4mA/cm ² , Relação H ₂ O ₂ :COD 2:1)	157
Figura 9.9 – Comparativo da eficiência em remoção entre os processos avaliados (Efluente Indústria A, pH 6.5, j = 4mA/cm ² , Relação H ₂ O ₂ :COD 2:1)	157

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Características de efluentes provenientes de diferentes processos na indústria de celulose e papel.....	31
Tabela 2.2 – Classificação de Sólidos em Águas.....	40
Tabela 2.3 – Potencial padrão de redução em meio aquoso de alguns dos oxidantes mais utilizados na degradação de compostos orgânicos poluentes.....	43
Tabela 4.1 – Configuração dos experimentos para o planejamento fatorial.	71
Tabela 4.2 – Valores designados para o planejamento fatorial.....	71
Tabela 5.1 – Resultados da Caracterização do efluente secundário da Indústria B, de celulose e papel	81
Tabela 5.2 - Porcentagem mássica de COD em lignina comercial	82
Tabela 5.3 – Remoção de COD observada empregando-se diferentes doses de H ₂ O ₂ , após 15 min de reação	84
Tabela 5.4 – Resultados dos experimentos de eletro-Fenton (Exp.1: pH inicial 4, relação H ₂ O ₂ :COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm ² ; Exp.2: pH inicial 4, relação H ₂ O ₂ :COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm ² ; Exp.3: pH inicial 4, relação H ₂ O ₂ :COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm ² ; Exp.4: pH inicial 4, relação H ₂ O ₂ :COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm ² ; Exp.5: pH inicial 6, relação H ₂ O ₂ :COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm ² ; Exp.6: pH inicial 6, relação H ₂ O ₂ :COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm ² ; Exp.7: pH inicial 6, relação H ₂ O ₂ :COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm ² ; Exp.8: pH inicial 6, relação H ₂ O ₂ :COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm ² ; Exp.9-11: pH inicial 5, relação H ₂ O ₂ :COD 1.5:1 mol/mol e j = 7 mA/cm ²).....	88
Tabela 5.5 – Resumo dos resultados em 40min (Exp.1: pH inicial 4, relação H ₂ O ₂ :COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm ² ; Exp.2: pH inicial 4, relação H ₂ O ₂ :COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm ² ; Exp.3: pH inicial 4, relação H ₂ O ₂ :COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm ² ; Exp.4: pH inicial 4, relação H ₂ O ₂ :COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm ² ; Exp.5: pH inicial 6, relação H ₂ O ₂ :COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm ² ; Exp.6: pH inicial 6, relação H ₂ O ₂ :COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm ² ; Exp.7: pH inicial 6,	

relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.8: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.9-11: pH inicial 5, relação H₂O₂:COD 1.5:1 mol/mol e j = 7 mA/cm²)..... 91

Tabela 5.6 – Variação da Temperatura (°C) durante a reação (Exp.1: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.2: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.3: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.4: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.5: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.6: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.7: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.8: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.9-11: pH inicial 5, relação H₂O₂:COD 1.5:1 mol/mol e j = 7 mA/cm²)..... 93

Tabela 5.7 - Efeitos e p-valor das variáveis independentes e suas interações na remoção de COD, de compostos lignínicos (Abs_{280nm}) e de cor verdadeira (Abs_{456nm}) pelo processo eletro-Fenton 97

Tabela A.9.1 – Resultados da caracterização do efluente secundário da Indústria A, de celulose e papel 153

Lista de Abreviações

CI	Carbono inorgânico
CO	Carbono orgânico
COD	Carbono orgânico dissolvido
COT	Carbono orgânico total
CT	Carbono total
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
ddp	Diferença de potencial
DEQM	Departamento de Engenharia Química e Materiais
DQO	Demanda química de oxigênio
DSSA	Departamento de Saneamento e Saúde Ambiental
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
ENSP/Fiocruz	Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca – Fiocruz
ETEIs	Estações de tratamento de efluentes industriais
F	Constante de Faraday
Fe ²⁺	Íons ferrosos
Fe ³⁺	Íon férricos
HO [•]	Radical hidroxila
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
I	Intensidade de corrente
j	Densidade de corrente
MM	Massa molecular
MP	Processo mecânico
N	Nitrogênio
NTU	Unidade nefelométrica de turbidez
P	Fósforo
POAs	Processos oxidativos avançados
SDF	Sólidos dissolvidos fixos
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais

SDV	Sólidos dissolvidos voláteis
SSF	Sólidos em suspensão fixos
SST	Sólidos em Suspensão Totais
SSV	Sólidos em suspensão voláteis
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos totais fixos
STV	Sólidos totais voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica
TMP	Processo termomecânico

Introdução

A produção de celulose no Brasil apresenta o menor custo e o maior rendimento, frente a outros países de relevante status de produção desta commodity, segundo dados do Departamento de Pesquisa e Estudos Econômicos – DEPEC (BRADESCO, 2019). Isso se deve principalmente pela disponibilidade de área e por relações edafoclimáticas (solo e clima) favoráveis ao cultivo de eucalipto e de pinus. Assim, o Brasil se destaca como o segundo maior produtor de celulose, estando atrás apenas dos Estados Unidos da América – EUA, e como o maior exportador do mundo. Atuando também na produção de papel, o Brasil se encontra entre os dez maiores produtores do mundo, mais especificamente em oitavo lugar.

Não se pode negar a importância deste setor na economia do país. No entanto, a produção de celulose e papel é uma grande consumidora de água. Nas unidades industriais, quase toda a água captada é retornada ao corpo hídrico, numa relação de 20-75 m³/ton de papel produzido (ROCHA, 2017). Contudo, esta água retorna da planta industrial em condições diferentes das quais fora captada, em geral com qualidade deteriorada. Faz-se necessário, então, que este efluente passe por processos de tratamento, a fim de que se alcance o padrão de qualidade requerido na legislação ambiental competente, como as resoluções CONAMA 357, de 2005 e 430 de 2011, a nível nacional.

Tendo em vista não apenas a pressão legal para um tratamento mais adequado deste efluente, mas também a crescente preocupação com a qualidade do meio ambiente, há uma tendência em investimentos em gestão, pesquisa e tecnologias sustentáveis, em especial no âmbito de economia de água e consequente diminuição no descarte de efluentes, como também em tratamentos mais eficazes destes efluentes.

Em geral, as estações de tratamento de efluentes industriais (ETEIs) deste setor utilizam três etapas de tratamento: preliminar, primário e secundário. No tratamento preliminar o efluente é preparado para o tratamento posterior, sendo

então removidos os sólidos grosseiros e ajustados temperatura e pH, de acordo com a necessidade. Posteriormente, há o tratamento primário, com o objetivo de remover os sólidos em suspensão, por processos físico-químicos. Já no tratamento secundário, objetiva-se remover os compostos orgânicos dissolvidos, utilizando-se processos biológicos.

Todavia, há certa dificuldade na remoção de compostos orgânicos recalcitrantes – não biodegradáveis –, na etapa de tratamento secundário, assim como uma eficiente remoção de cor do efluente, que apesar de não haver um limite quantitativo desse parâmetro para descarte, é exigido que a cor natural do curso d'água receptor não seja alterada. Assim, em épocas de menor vazão do rio, um efluente com acentuada cor não pode ser descartado.

Para contornar estes problemas, algumas indústrias têm investido na inclusão de etapas avançadas de tratamento, dentre eles o sistema de filtração por membranas e/ou processos oxidativos avançados (POAs), sendo os últimos o foco do presente estudo.

Dentre os diferentes POAs existentes, têm-se dado bastante atenção àqueles com as reações de Fenton – em que a geração do radical hidroxila se dá pela reação catalítica entre o H_2O_2 e íons ferrosos (Fe^{2+}). Há algumas variações das reações de Fenton, que se dão pela adição de, por exemplo, irradiação luminosa, ultrassom e/ou corrente elétrica. No último caso, chamada de eletro-Fenton, essa variante do processo Fenton têm se mostrado vantajosa para alguns tipos de efluente, seja pelo aumento de eficiência em remoção de cargas poluentes, seja financeiramente (GÜMÜŞ & AKBAL, 2016).

Poucos estudos são reportados na literatura sobre a aplicação do processo eletro-Fenton em efluentes da indústria de celulose e papel. Desta forma, este estudo busca investigar o potencial do processo EF, no tratamento terciário (posterior ao tratamento biológico destes efluentes), utilizando-se eletrodos de baixo custo, como placas de aço, com vistas a diminuir custos, geralmente altos, associados aos POAs. Busca-se, ainda, avaliar o efeito dos parâmetros experimentais e sinergia destes na eficiência do processo quanto à remoção de carbono orgânico dissolvido (COD), compostos lignínicos e cor.

2

Revisão Bibliográfica

2.1

A água no processo industrial de celulose e papel

Praticamente todos os processos industriais utilizam água e esta pode ser utilizada como matéria-prima, quando incorporada ao produto final; como fluido auxiliar, quando seu uso é para preparo de suspensões e soluções ou ainda como veículo; como geradora de energia, a partir da transformação da energia cinética, potencial ou térmica, inicialmente acumulada na água, em energia mecânica e em seguida energia elétrica; como fluido de aquecimento/resfriamento, quando utilizada como meio trocador de calor e/ou; para transporte e assimilação de contaminantes, incluindo-se aqui as instalações sanitárias, lavagem de equipamentos e incorporação de subprodutos gerados no processo (MIERZWA & HESPANHOL, 2005).

A produção da celulose e/ou do papel, nesse sentido, não é uma exceção e, em geral, muita água deve ser utilizada. Estudo realizado por Urioc (2015) aponta que, nos EUA e União Europeia, a indústria de celulose e papel é a maior geradora de efluentes (com volumes em torno de 2.5 bilhões de m³ por ano) conforme apresentado na Figura 2.1.

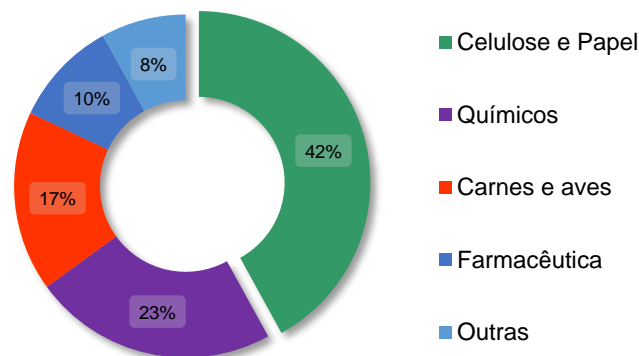


Figura 2.1 – Percentual de efluentes gerados por diferentes indústrias
Fonte: Adaptado de Urioc (2015)

Para esses processos produtivos é necessária uma série de etapas, que variam de acordo com o produto a ser obtido e o processo adotado para sua obtenção.

Essencialmente, as plantas industriais de celulose e papel utilizam como matéria prima as fibras de celulose, sejam elas virgens ou recicladas, sendo adicionadas a diversos constituintes, obtendo-se o produto final almejado, após o processamento. Essas fibras de celulose são geralmente obtidas de madeira – cuja composição natural é de cerca de 50% de água e a fração sólida é composta por 45% celulose, 25% lignina, 25% hemicelulose e 5% de outros materiais orgânicos e inorgânicos, aproximadamente – ou de gramíneas, algodão (semente), dentre outras fontes vegetais, ou ainda da reciclagem de papel (EUROPEAN COMMISSION, 2005).

Ao longo de vários anos, diversos estudos técnicos e científicos (ABTCP, 2002 *apud* PIOTTO, 2003) demonstraram que é praticamente inviável a produção de celulose e papel utilizando-se florestas nativas e, ainda, que produtos oriundos de florestas plantadas de *pinus* e *eucaliptus* apresentam melhor qualidade e produtividade. Assim, o consumo de água na produção de celulose e papel se inicia desde a etapa de irrigação das plantações até a obtenção do produto final, na indústria.

Como apresentado anteriormente, a indústria de celulose e papel é uma grande consumidora de água em seu processo produtivo e esse consumo de água se faz presente em praticamente todas as etapas. Portanto é necessário, primeiramente, entender essas etapas para se avaliar esse consumo e posterior geração de efluentes a serem tratados.

O uso de água para irrigação das florestas plantadas é muito variável, principalmente, em relação às características edafoclimáticas da região escolhida para o plantio. Desta forma, serão dados mais detalhes nas seções seguintes para o processo industrial da produção de celulose, etapas de branqueamento e produção de papel, que geram o efluente, foco deste estudo.

2.1.1

Produção de celulose

A pasta celulósica pode ser preparada de diversas maneiras, passando desde processos puramente mecânicos até processos puramente químicos e uma combinação desses.

Os principais processos utilizados nas indústrias de celulose são (PIOTTO, 2003):

- **Processo mecânico (MP):** reduz-se toras de madeira, em geral, coníferas, a uma pasta fibrosa chamada *groundwood*, ou “pasta mecânica”, pela prensagem a úmido contra um rolo giratório de material abrasivo. Processo muito utilizado na fabricação de papel para jornal, revistas, embrulhos, etc.

- **Processo termomecânico (TMP):** há uma transição do estado rígido para estado plástico na madeira, em forma de cavacos, e na lignina, por sofrerem um aquecimento com vapor, seguindo para um processo de separação das fibras em refinador a disco.

- **Processo semiquímico:** para facilitar a desfibragem, produtos químicos são acrescentados, em baixas concentrações. Um exemplo desse processo é o *neutral sulfite semi chemical* (NSSC).

- **Processo químico – Sulfito:** a madeira, em forma de cavacos, é digerida em um licor ácido com composto de enxofre e uma base, podendo ser hidróxido de cálcio, de sódio, de amônio e etc. Este processo foi muito utilizado na produção de papéis para imprimir e escrever, contudo vem sendo substituído pelo processo sulfato, por consequente contaminações das águas.

- **Processo químico – Kraft:** a digestão da madeira, sob forma de cavacos, é realizada em vasos de pressão com soda cáustica e sulfeto de sódio. Processo muito empregado na produção de papéis mais resistentes, como os de pacotes de cimento ou para supermercados.

- **Processo químico – Sulfato:** similar ao processo Kraft, contudo em condições mais intensas, empregando-se maior quantidade de sulfeto de sódio e soda cáustica, e deixando a madeira nos digestores por mais tempo e com temperaturas mais elevadas. Esse processo é o mais utilizado no Brasil, apresentando boa eficiência para o eucalipto.

2.1.2

Branqueamento

Para que se obtenha papéis com adequada brancura e para facilitar o tingimento, a pasta celulósica passa pelo processo de branqueamento, onde também se obtém uma celulose mais resistente a alterações do tempo (AMARAL, 2008).

O processo convencional de branqueamento segue uma sequência de etapas com dióxido de cloro (ClO_2) e com peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Há vários anos não se utiliza cloro elementar nesta etapa, desde a descoberta da geração de organoclorados tóxicos (ex. dioxinas) que contaminavam o produto final, o papel branqueado.

2.1.3

Produção de papel

Para a produção do papel são necessárias quatro etapas para preparação da massa (A) e posteriormente cinco etapas na máquina de papel (B) cujo esquema pode ser visto na Figura 2.2, sendo essas segundo Piotto (2003):

A.1. Desagregação da celulose: em um equipamento chamado desagregador, basicamente um liquidificador em proporções gigantescas, com capacidade de 500 a 20.000 litros, onde ocorre o desagregamento da celulose em tabletes ou em folhas.

A.2. Refinação: as fibras de celulose, já desagregadas, são submetidas à reação de corte, esmagamento ou fibrilação, para aumentar a área de superfície das fibras em contato com a água.

A.3. Preparação da receita: refinada, a pasta celulósica é misturada, em um tanque contínuo ou em batelada, aos demais componentes (cargas, produtos químicos e aditivos) os quais fazem parte da receita do papel.

A.4. Depuração: são retirados da mistura de celulose e demais componentes sujeiras, fibras enroladas, corpos estranhos e tudo o mais que possa dar à folha de papel uma aparência indesejada.

B.1. Caixa de entrada: tem por objetivo assegurar a distribuição uniforme da massa sobre a tela formadora, para isso conta com cilindros rotativos perfurados, evitando aglomeração das fibras, garantindo uniformidade da folha de papel.

B.2. Mesa plana: é onde se forma a folha de papel, sendo apoiada sobre elementos desaguadores e rolos de cabeceira, sucção e guias. A mesa é movimentada de forma longitudinal e transversal, cuja amplitude e frequência corretas desses movimentos são um dos pontos-chave para a formação de papel com maior qualidade.

B.3. Pressas: cerca de 80-85% da massa formada na mesa plana é água, devendo passar pelas pressas, formadas por dois rolos cilíndricos, para que a massa saia com menor percentual de água agregada, cerca de 50-65%.

B.4. Secador: para retirar o restante dessa água, até cerca de 3-8% de umidade a folha de papel vai para o secador, o qual consiste em inúmeros cilindros secadores trabalhando com pressão de vapor. É também no secador que a cura das resinas adicionadas é feita.

B.5. Calandra e enroladeira: já com o papel praticamente pronto, ele segue para a calandra, onde a espessura é regulada e na enroladeira é enrolado, formando uma bobina de papel de diâmetro determinado e então, segue para processos de beneficiamento, conforme a utilização a ser dada.

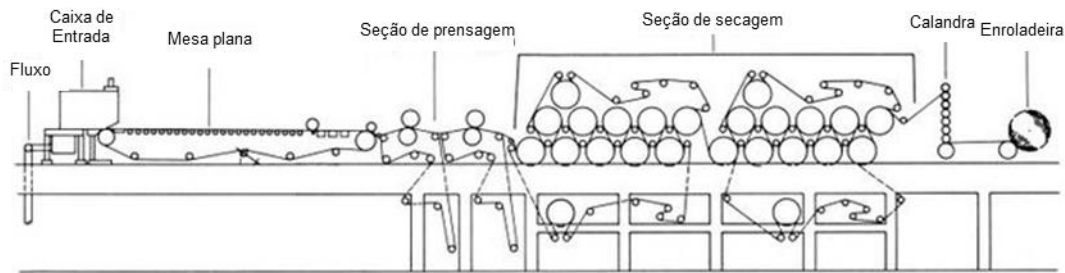


Figura 2.2 – Esquema de uma máquina de papel.
Fonte: Adaptado de Souza *et al.* (2011).

2.1.4

Qualidade do efluente bruto gerado

Como foi visto, a água se faz presente em diversas etapas do processo produtivo de celulose e papel e retorna deste na forma de efluente, com sua qualidade alterada.

Cada etapa de produção é capaz de gerar um efluente com características distintas, conforme pode-se observar na Tabela 2.1, devido a particularidades do processo e reagentes empregados. Ressalta-se ainda que diferentes fibras podem ser processadas para produtos finais similares segundo um mesmo processo, porém gerando diferentes emissões. De forma análoga, uma mesma fibra para produzir diferentes produtos e/ou sob processos diferentes também geram diferentes emissões e tem diferentes níveis de consumo de água (EUROPEAN COMMISSION, 2005).

Tabela 2.1 – Características de efluentes provenientes de diferentes processos na indústria de celulose e papel

Etapa	pH	DQO (mg/L)	Sólidos (mg/L)	Fonte
Pátio de Madeira	7	1275	7150	Avsar & Demirer (2008)
TMP	4.0-4.2	3343-4250	330-510	Qu <i>et al.</i> (2012)
Kraft	13.5	1670	40	Wang, Gu & Ma (2007)
Kraft	8.2	4112	8260	Rohella <i>et al.</i> (2001)
Branqueamento	8.2	368	950	Kansal, Singh & Sud (2008)
Branqueamento	2.5	140	2285	Dilek & Gokcay (1994)
Máquina de papel	6.5	1116	645	Avsar & Demirer (2008)
Máquina de papel	4.5	723	503	Yen <i>et al.</i> (1996)
Ind. Integrada de Celulose e papel	6.5	3791	1241	Avsar & Demirer (2008)
Ind. Reciclagem de Papel	6.2-7.8	3380-4930	1900-3138	Zwain <i>et al.</i> (2013)

Torna-se então difícil generalizar o efluente desta indústria, especialmente pelo fato de, em geral, serem produzidos diversos produtos em uma mesma unidade industrial, sem considerar cada etapa de produção utilizada (EUROPEAN COMMISSION, 2005). Porém, deve-se considerar que estes efluentes conterão algum tipo de contaminante, de diversos graus de impacto ao corpo hídrico, seja por altas temperaturas, como também sólidos em suspensão, compostos inorgânicos e/ou orgânicos dissolvidos, entre outros (CAMPOS & FOELKEL, 2016).

2.2

Processos de tratamento de efluentes

Para atender aos padrões legais, é requerido que os efluentes gerados nos processos industriais passem por etapas de tratamento, a fim de se obter um efluente de qualidade propícia ao despejo em corpos hídricos. A depender da origem deste efluente, geralmente passa por tratamento primário, secundário e/ou terciário, passando primeiramente pelo tratamento preliminar. Um esquema geral é mostrado na Figura 2.3 e as etapas são descritas nas seções a seguir:

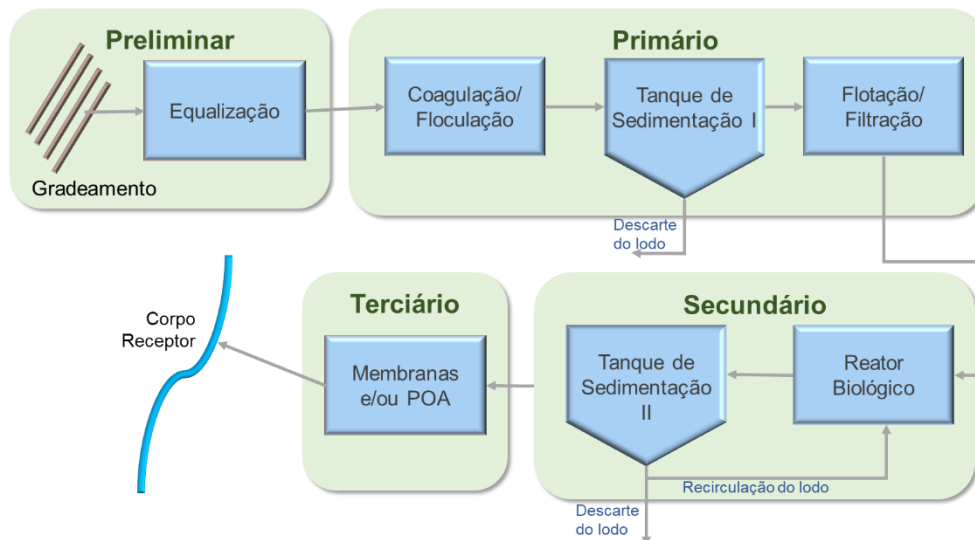


Figura 2.3 – Esquema generalista de estação de tratamento de efluentes
 Fonte: Adaptado de Metcalf & Eddy (2003) e Von Sperling (2005).

2.2.1

Tratamento preliminar

Neste primeiro estágio do tratamento, o efluente é preparado para as etapas seguintes, passando por grades, peneiras rotativas e/ou trituradores que removem os sólidos grosseiros – de maior granulometria. Após o gradeamento, o líquido é levado à etapa de desarenamento, para que sejam retidos sólidos menores sedimentáveis. Em alguns casos é ainda necessário um pré-aeramento ou equalização (mistura e fluxo constante), a fim de se obter um efluente mais homogêneo – em relação à concentração de seus constituintes, pH e temperatura – para as etapas seguintes (JORDÃO & PESSÔA, 2009).

2.2.2

Tratamento primário

Após o tratamento preliminar percebe-se uma melhoria no aspecto do fluido, em comparação com o inicialmente recebido. Contudo, quase não se alteram suas características poluidoras, precisando assim passar por outro tratamento, onde são separados os sólidos ainda em suspensão e a matéria orgânica por meio de sedimentação, flotação ou filtração (METCALF & EDDY, 2003).

Em algumas situações os sólidos coloidais, em suspensão, não têm massa suficiente para sedimentar em tempo satisfatório e por apresentarem carga

superficial semelhantes, se faz necessária a adição de substâncias coagulantes e floculantes para que se desestabilize essas partículas e se formem flocos de fácil sedimentação (LEE, ROBINSON & CHONG, 2014).

Quando se utiliza o processo de sedimentação/decantação, o líquido, então, flui lentamente pelo canal. Desta forma, os sólidos vão se depositando no fundo deste, formando o lodo primário bruto. Ou então, seguem para a etapa de filtração em areia e, em alguns casos, carvão. Ou, ainda, seguem para os flotores, que podem ser mecânicos, por aeração, ar dissolvido ou eletroflotação, a depender do tamanho dos flocos formados. A eliminação média da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), no tratamento primário, é de 30% (VON SPERLING, 2005).

2.2.3

Tratamento secundário

Nesta etapa de tratamento ocorre a remoção da matéria orgânica não sedimentável e nutrientes – fósforo e nitrogênio (P e N). Após os processos da fase primária e secundária, cerca de 90% da DBO é eliminada. O processo ocorrido nesta fase imita o processo natural de autodepuração, que ocorreria no corpo hídrico, porém em maior velocidade. Nesta etapa os poluentes são removidos biologicamente (VON SPERLING, 2005).

Os principais processos biológicos no tratamento secundário, podem utilizar biomassa aeróbia ou anaeróbia, sendo móvel ou fixa. Exemplos destes processos são os processos de lodos ativados, reator biológico de leito móvel (MBBR), biorreator de membranas (MBR), filtros biológicos, reatores anaeróbios de fluxo ascendentes (UASB/RAFA), os quais utilizam menores áreas de implantação e as lagoas (aeradas, anaeróbias, facultativas, de estabilização), que requerem maiores áreas de implantação (METCALF & EDDY, 2003 e VON SPERLING, 2005).

2.2.4

Tratamento terciário

Nesta fase objetiva-se a remoção dos compostos não biodegradáveis, metais pesados, sólidos inorgânicos, nutrientes e patógenos que não foram degradados/removidos na etapa secundária. Após o tratamento terciário, o efluente

pode ser utilizado para fins não potáveis, como lavagem de pátios e equipamentos (FARRUGIA, 2013) ou ainda, voltar ao ciclo de produção.

A depender dos compostos remanescentes a serem removidos, pode-se utilizar desde processos biológicos a processos avançados, como filtração por membranas, troca iônica e processos de oxidação avançada.

2.2.5

Parâmetros de Qualidade em efluentes

Quando se fala de qualidade de efluentes ou águas residuárias, geralmente são avaliados parâmetros como concentração de matéria orgânica, pH, alcalinidade, cor, turbidez, sólidos, dureza, nutrientes, concentração de metais e de vários compostos orgânicos específicos, entre outros, que devem ser adequados segundo a legislação, que na esfera federal são as Resoluções Conama 357/2005 e 430/2011. Nas seções a seguir, uma breve descrição dos parâmetros de qualidade monitorados neste trabalho.

2.2.5.1

Matéria Orgânica

A matéria orgânica é um importante parâmetro a ser avaliado. Podendo ser considerada a principal fonte de poluição das águas, é constituída em sua maior parte por proteínas, carboidratos, gorduras, surfactantes e fenóis (JORDÃO & PESSÔA, 2009).

Para a quantificação da matéria orgânica presente em corpos d'água e em efluentes, podem ser utilizados métodos indiretos como a DBO e a Demanda Química de Oxigênio (DQO), e método de quantificação direta, como o carbono orgânico total (COT), ou carbono orgânico dissolvido (COD).

Enquanto o COT quantifica a concentração de carbono orgânico na amostra, o COD quantifica essa concentração após a filtração da amostra em filtros com poros de 0.45µm, assim, quantifica-se apenas a parcela que se encontra dissolvida. A DQO e DBO avaliam a concentração de oxigênio necessária para que a matéria orgânica presente seja oxidada. Na análise de DQO infere-se a quantidade total de matéria orgânica passível de degradação, utilizando-se um oxidante químico como

o dicromato de potássio, em solução ácida. Já, na análise de DBO, é possível identificar a parcela biodegradável da matéria orgânica presente, uma vez que se verifica a quantidade de oxigênio consumido por microrganismos para sua degradação, durante 5 dias a 20°C (APHA, 2017).

Um dos maiores problemas ao se descartar um efluente com alta carga orgânica se relaciona à sua demanda de oxigênio, uma vez que em determinados casos, um alto consumo de oxigênio dissolvido presente no corpo hídrico receptor leva este para valores abaixo do mínimo suportável para a comunidade aeróbia, levando à morte, alguns organismos, notadamente a ictiofauna.

2.2.5.2

Compostos lignínicos

Sendo um polímero heterogêneo complexo, formado tridimensionalmente por unidades de propano fenólicas, a lignina não tem sua fórmula química totalmente compreendida, possuindo ligações covalentes simples, com grupo fenólico e grupo etílico unidos por cadeias de carbono (SWIFT, HEAL & ANDERSON, 1979). Um exemplo de estrutura química da lignina pode ser visto na Figura 2.4.

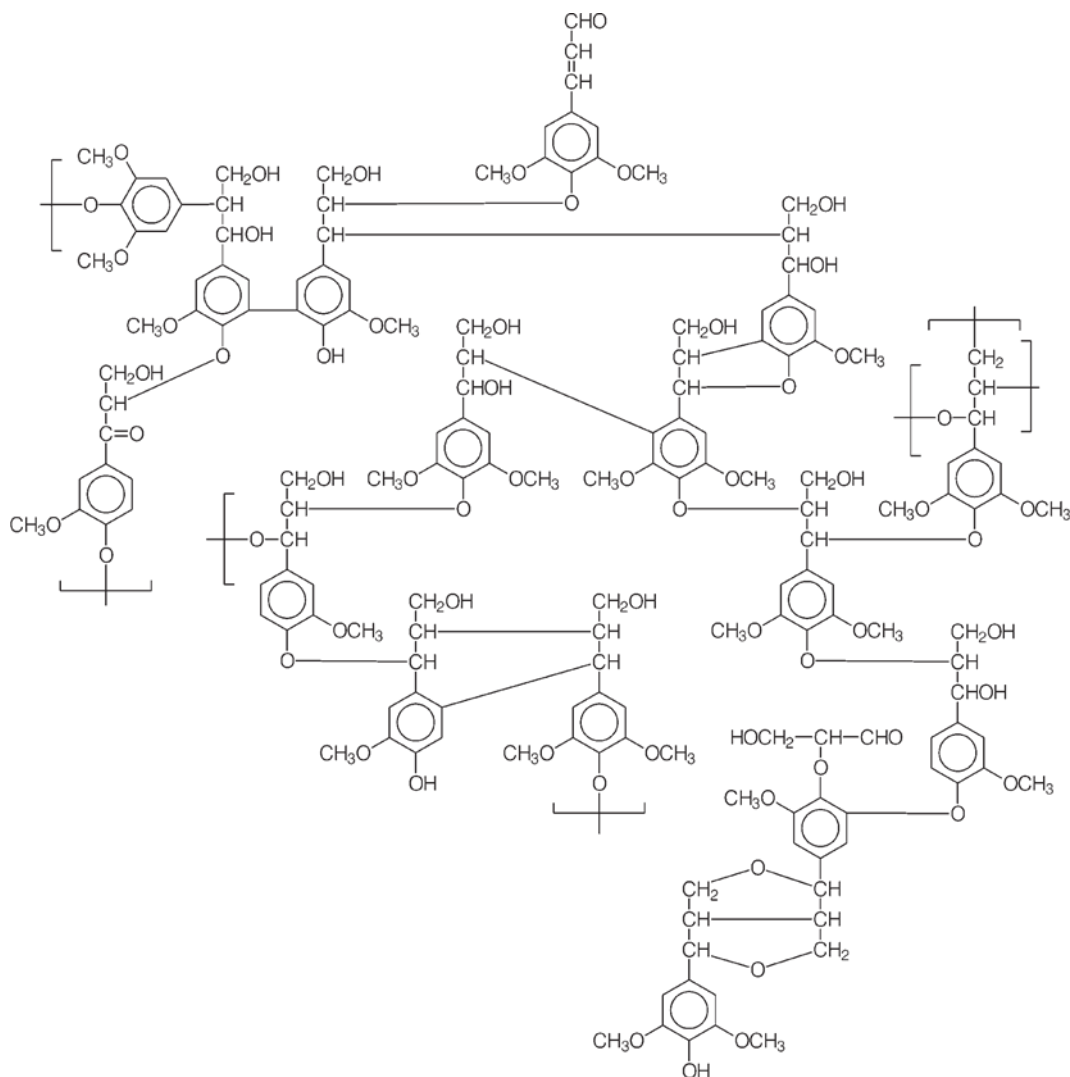


Figura 2.4 – Exemplo de estrutura proposta para Lignina de *Eucalyptus grandis*
 Fonte: Adaptado de Piló-Veloso, Nascimento & Morais (1993)

Sendo um composto natural no tecido vegetal e presente nos efluentes das indústrias de celulose e papel, é importante saber que está presente na estrutura da lignina compostos fenólicos de difícil degradação, responsáveis pela formação de substâncias de cor escura (HURST & BURGESS, 1967). Acentua-se, assim, a cor do efluente e, desta forma, a remoção de cor destes efluentes é de difícil remoção via processos convencionais.

Jenkinson & Rayner (1977) indicam um tempo de meia-vida em torno de 2.31 anos para a lignina, confirmando sua recalcitrância, Smolander *et al.* (1996) apontam ainda que a meia-vida da lignina varia de acordo com a espécie vegetal da qual se origina. Realizando-se um paralelo entre o valor apontado para a persistência da lignina com a classificação de persistência de químicos no ambiente

proposta por Mackay (2001), classifica-se a lignina como classe 8, numa escala de 1 a 9, sendo 1 menos persistente e 9 mais persistente.

2.2.5.3

pH

O pH é uma representação da concentração de íons hidrônio (H^+) presentes no meio aquoso e define o caráter ácido, básico (ou alcalino) e neutro da solução.

Alterações no pH do corpo hídrico receptor desencadeiam alterações na solubilidade de constituintes da água como metais e outros compostos que podem ser tóxicos à biota, podendo torná-los biodisponíveis e, de forma análoga, pode tornar não biodisponíveis constituintes necessários à biota, como os nutrientes (VON SPERLING, 2005).

2.2.5.4

Alcalinidade

A alcalinidade é a capacidade da solução em neutralizar ácidos e é devida a presença de bicarbonatos (HCO_3^-) ou hidróxidos (OH^-), sendo em maior frequência devida a bicarbonatos (RICHTER & AZEVEDO NETTO, 1991).

Este parâmetro é de maior interesse para o tratamento da água antes de seu uso, uma vez que influencia consideravelmente nos processos de clarificação, como na coagulação química (DI BERNARDO, 1993).

2.2.5.5

Condutividade elétrica

A condutividade da água é a representação de sua capacidade de transmitir corrente elétrica, em função da presença de sólidos iônicos dissolvidos. Assim, a avaliação da condutividade é a indicação do teor de sólidos iônicos dissolvidos na água, sendo uma medida indireta da concentração de poluentes, embora não se possa considerar uma relação específica entre a condutividade e a concentração de sólidos, uma vez que a água não é uma solução simples (BRASIL, 2014). Ainda, a condutividade elétrica pode ser entendida como o oposto da resistividade elétrica.

2.2.5.6

Cor

A cor na água é devida a presença de substâncias dissolvidas e em suspensão, podendo ser de origem natural ou antrópica. No primeiro caso, pode ser devido à presença de substâncias metálicas naturais, como ferro ou manganês, substâncias húmicas, taninos, microrganismos. No segundo caso, é devido a resíduos orgânicos e/ou inorgânicos de indústrias (BATALHA, 1993).

Até pouco tempo, classificava-se a cor como um poluente não-convencional, contudo sabe-se, hoje, que o descarte de efluente com elevada coloração não apenas implica em um problema meramente estético, mas também em possíveis impactos à biota aquática, interferindo na atividade fotossintética das algas e plantas aquáticas, pela redução da penetração de radiação solar (ALI & SREEKRISHNAN, 2001). Desta maneira, é requerido, pela legislação brasileira (Resolução CONAMA 430/2011), que ao descartar um efluente, este não altere a cor original do corpo hídrico receptor (BRASIL, 2011), sendo, assim, um parâmetro importante a se monitorar.

2.2.5.7

Turbidez

Segundo Prado (2004), a turbidez é o oposto da transparência da água. Mais especificamente, indica o grau de atenuação que um feixe de luz sofre ao atravessar a água, causado pela absorção e espalhamento da luz (BRASIL, 2004). A causa dessas alterações são as partículas ou sólidos em suspensão, podendo ser orgânicos ou inorgânicos, provocando a dispersão e absorção de luz.

Em um corpo hídrico, quando há alta turbidez, a fotossíntese vegetal diminui em decorrência da baixa incidência de luz, afetando toda a teia alimentar do ambiente. É afetado também o potencial recreacional do corpo hídrico e seus usos doméstico e industrial (BATALHA, 1993).

2.2.5.8

Dureza

Originalmente, entendia-se como dureza da água, sua capacidade de precipitar sabão, sobretudo pela presença de íons de cálcio e magnésio. Hoje, entende-se a dureza da água como a soma das concentrações de cálcio e magnésio nesta, ambas expressas em mg CaCO₃ por litro (APHA, 2017).

Sendo a dureza relacionada a sais dissolvidos na água, esta pode afetar a comunidade aquática, em especial os peixes, em relação a mudança de densidade e/ou de pressão osmótica, podendo resultar em mortandade desses indivíduos. Ainda, a toxicidade pode ser alterada conforme a dureza da água, sabendo-se que quanto maior a dureza da água, menor a toxicidade por metais pesados (CETESB, 1997).

2.2.5.9

Nutrientes

Os principais nutrientes avaliados em efluentes são o nitrogênio (N) e o fósforo (P). O nitrogênio presente em efluentes, em geral, se apresenta na forma amoniacal e nitrogênio orgânico, podendo estar também em suas formas oxidadas, nitrito e nitrato. Sua ocorrência é devido a sua presença na composição celular de organismos, proteínas e compostos biológicos (VON SPERLING, 2005). O fósforo pode estar presente na forma de fósforo orgânico, proveniente de aminoácidos, ou fosfato, em sua maioria, sendo proveniente de produtos de limpeza (SANT'ANNA JUNIOR, 2010).

Um dos impactos mais importantes associados ao aumento da concentração desses nutrientes em corpos hídricos é o de eutrofização, ou envelhecimento do corpo hídrico, uma vez que são essenciais para o crescimento biológico, acarretando, assim, em um crescimento exacerbado de macrófitas, algas e plantas aquáticas, que por sua vez aceleram o consumo de oxigênio no meio e impedem a penetração de luz no espelho d'água, dificultando a fotossíntese e, assim, provocando mortandade dos organismos aeróbios, e possibilidade de liberação de cianotoxinas (JORDÃO & PESSÔA, 2014).

2.2.5.10

Sólidos

O parâmetro sólidos se refere à matéria sólida suspensa ou dissolvida na água, seja ela potável, superficial, subterrânea, salina ou de rejeito. Este parâmetro pode ainda ser subdividido em fixo e volátil, de acordo com sua resposta a condições térmicas, além de suspenso ou dissolvido, conforme a granulometria da partícula (APHA, 2017). Na Tabela 2.2 pode-se diferenciar as classificações do parâmetro Sólidos.

Tabela 2.2 – Classificação de Sólidos em Águas

TERMINOLOGIA	MEMBRANA 0.45µm	VOLATILIZAÇÃO A 550°C
Sólidos Totais (ST)	N/A	N/A
Sólidos totais voláteis (STV)	N/A	Sim
Sólidos totais fixos (STF)	N/A	Não
Sólidos Dissolvidos Totais (SDT)	Passante	N/A
Sólidos dissolvidos voláteis (SDV)	Passante	Sim
Sólidos dissolvidos fixos (SDF)	Passante	Não
Sólidos em Suspensão Totais (SST)	Não passante	N/A
Sólidos em suspensão voláteis (SSV)	Não passante	Sim
Sólidos em suspensão fixos (SSF)	Não passante	Não

N/A – Não se aplica

Fonte: Adaptado de APHA (2017).

A concentração de sólidos na água influencia diretamente nos diversos outros parâmetros de qualidade da água, uma vez que maior parte deles é decorrente da presença de sólidos (como visto anteriormente), por essa razão seu monitoramento é de grande importância.

2.3

O processo eletro-Fenton

Originados da combinação de processos eletroquímicos e de processos oxidativos avançados, os processos eletroquímicos de oxidação avançada vêm recebendo particular atenção há cerca de duas décadas, em especial o processo eletro-Fenton, uma variante do POA Fenton onde se emprega corrente elétrica, com o intuito de se aumentar sua eficiência (MOREIRA *et al.*, 2017).

Com um funcionamento similar ao processo Fenton convencional, o EF se diferencia deste por apresentar uma etapa inicial adicional de geração de reagentes do processo, sendo classificado por alguns autores em 4 tipos diferentes (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2012 e GÜMÜŞ & AKBAL, 2016):

Tipo 1: há eletro-geração de H_2O_2 na região catódica, utilizando-se um catodo borbulhado com ar ou oxigênio, e eletro-geração de Fe^{2+} na região anódica, utilizando-se um anodo de sacrifício, de material ferroso;

Tipo 2: há eletro-geração de H_2O_2 na região catódica, tal qual no tipo 1, porém as espécies de ferro são adicionadas ao processo, externamente;

Tipo 3: adiciona-se externamente o H_2O_2 e há eletro-geração de Fe^{2+} na região anódica, pelo anodo de sacrifício;

Tipo 4: adiciona-se externamente ambos os reagentes, H_2O_2 e Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} , tendo a eficiência aumentada pela eletro-recuperação do Fe^{3+} a Fe^{2+} na região catódica.

Alguns autores, como Brillas, Sirés & Oturan (2009) e Moreira *et al.* (2017), contudo, somente consideram como eletro-Fenton os processos do tipo 2, enquanto aqueles do tipo 1, denominam como peroxicoagulação, de peroxidação eletroquímica, os de tipo 3 e os do tipo 4, chamam de Fered Fenton. Os processos de tipo 3 também são chamados de EF-Feox (XIE, 2005).

Após a adição e/ou eletro-geração dos reagentes, inicia-se então as reações de Fenton, descritas na subseção a seguir.

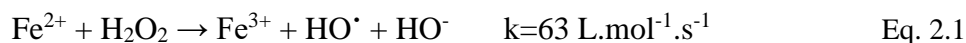
2.3.1

Reações de Fenton

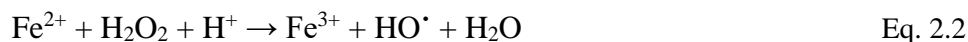
Entre as décadas de 1870 e 1880 Fenton propôs um mecanismo reacional entre H_2O_2 e Fe^{2+} na oxidação de ácido tartárico (FENTON, 1884), conhecido hoje como reações de Fenton ou química Fenton. Desde então diversos pesquisadores têm estudado as reações envolvendo esses dois reagentes a fim de se conhecer melhor sua cinética e seus mecanismos de atuação, dentre eles, Haber e Weiss (1932 e 1934), que propuseram um mecanismo radicalar, fazendo com que alguns estudiosos chamem as reações de Fenton de reações de Haber-Weiss (BRILLAS, SIRÉS & OTURAN, 2009).

Processos envolvendo as reações de Fenton vêm sendo avaliados ao longo dos anos, especialmente para fins de mitigações ambientais, tanto para a remediação de solos contaminados como no tratamento de águas e efluentes (HUANG *et al.*, 2017 e HUGUENOT *et al.*, 2015).

O processo Fenton se inicia com a formação do radical hidroxila (HO[•]) pela reação entre o H₂O₂ e íons ferrosos, conforme Eq. 2.1.

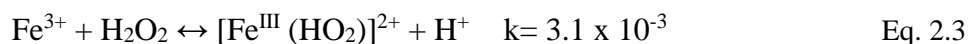


Como este processo, geralmente, ocorre em meio ácido, pode-se reescrever a Eq. 2.1 conforme Eq. 2.2.

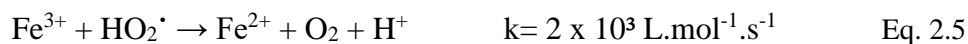


A geração do HO[•], um forte e não seletivo oxidante, nos processos Fenton foi defendida e confirmada por Walling (1998) e Lindsey e Tarr (2000), utilizando-se técnicas de aprisionamento de radicais. A ação do radical hidroxila é discutida, a posterior, na seção 2.3.1.1.1.

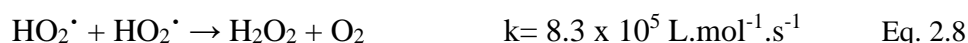
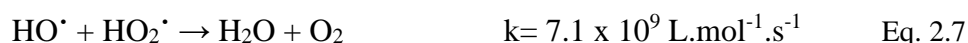
Um ponto interessante desses processos é a possibilidade de regeneração dos íons férricos (Fe³⁺) a íons ferrosos (Fe²⁺), que ocorre em uma reação de duas etapas, como mostram as Equações 2.3 e 2.4, não requerendo alta dosagem deste reagente (HABBER & WEISS, 1932).



Essa regeneração apesar de consumir H₂O₂, gera outra espécie radicalar oxidante, o hidroperoxila (HO₂[•]), porém com um menor poder oxidante, quando comparado com o HO[•] (BIELSKI, CABELLI & ARUDI, 1985). De toda forma, a presença do hidroperoxido é vantajosa na regeneração do Fe³⁺ a Fe²⁺, que se dá de forma mais rápida (PIGNATELLO, OLIVEROS & MACKAY, 2007), conforme a Equação 2.5.



Este radical também pode reagir com o Fe^{2+} , com o HO^\bullet e até com outro HO_2^\bullet , conforme Equações 2.6, 2.7 e 2.8, respectivamente.



2.3.1.1

Reatividade e poder oxidante do radical hidroxila

O radical hidroxila é o principal constituinte dos POAs, uma vez que a degradação dos compostos alvo é majoritariamente realizada por esse. Isso se deve ao seu alto poder oxidante (2.87 V) frente aos outros compostos mais amplamente utilizados, conforme pode-se observar na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Potencial padrão de redução em meio aquoso de alguns dos oxidantes mais utilizados na degradação de compostos orgânicos poluentes

Oxidante		E° (V)
Flúor	F_2	3.05
Radical hidroxila	HO^\bullet	2.87
Radical sulfato	$\text{SO}_4^{\bullet-}$	2.80
Ozônio	O_3	2.08
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	1.76
Radical hidroperoxila	HO_2^\bullet	1.44
Cloro	Cl_2	1.36
Oxigênio	O_2	1.23
Bromo	Br_2	1.07

Fonte: Adaptado de Bard, Parsons & Jordan (1985), Ebersson (1987) e Latimer (1952)

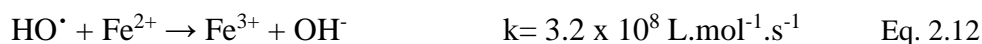
Os radicais hidroxila, após gerados, podem atuar na degradação dos compostos orgânicos e organometálicos por mecanismos de oxirredução, ou transferência de elétron, abstração de hidrogênio e adição nucleofílica, conforme apresentado nas Equações 2.9, 2.10 e 2.11, respectivamente (BRILLAS, SIRÉS & OTURAN, 2009).





Alguns estudos ilustram particularidades para essas reações, onde tipicamente para degradar alcanos e álcoois, o mecanismo principal é o de abstração de hidrogênio, e para os compostos aromáticos é o de adição nucleofílica (BUXTON *et al.*, 1988).

Sendo um oxidante não seletivo, o HO[•] também reage com os reagentes do processo Fenton e seus subprodutos, incluindo outro HO[•], conforme demonstrado nas Equações 2.12, 2.13 e 2.14. Torna-se clara então, a necessidade de se conhecer a dosagem exata dos reagentes a fim de se evitar reações sequestrantes de HO[•].



2.3.1.2

Reações adicionais no processo eletro-Fenton

Além das reações tradicionalmente envolvidas nos processos de Fenton, no EF ocorrem reações eletrolíticas. Para a eletro-geração do H₂O₂, etapa necessária nos processos de tipo 1 e tipo 2, é requerido então um catodo borbulhado com ar ou oxigênio puro, em meio ácido, permitindo a reação apresentada na Equação 2.15.



Conforme as propriedades do catodo e condições operacionais, pode-se, ainda, favorecer a decomposição do H₂O₂ gerado, ou adicionado – considerando-se os processos do tipo 3 e tipo 4 – conforme as Equações 2.16 e 2.17 (GALLEGOS, GARCÍA & ZAMUDIO, 2005).





Em todos os tipos de EF pode também ocorrer a redução catódica do Fe^{3+} a Fe^{2+} , conforme Equação 2.18, e a geração de radicais hidroxila heterogêneos no anodo (M), a depender da condição operacional na célula eletroquímica (alto sobrepotencial de oxigênio), conforme Equação 2.19 (FLOX *et al.*, 2006).



No reator do EF pode ainda ocorrer a degradação parcial dos compostos poluentes pela reação catódica, expressa na Equação 2.20 (LIU *et al.*, 2015).



Para os processos EF do tipo 1 e 3, ocorre a eletro-geração dos íons ferrosos a partir da oxidação do anodo de sacrifício, de material ferroso, conforme Equação 2.21, segundo um comportamento que obedece às leis de Faraday (BRILLAS, SIRÉS & OTURAN, 2009), que é rapidamente oxidado pelo H_2O_2 presente no reator.



Tal qual para o processo Fenton convencional, também existem mecanismos para aumentar a eficiência do eletro-Fenton pela combinação desse processo com irradiação UV, Foto-eletro-Fenton, irradiação solar, Solar-foto-eletro-Fenton, ou ultrassom, Sono-eletro-Fenton (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2012).

2.3.2

Parâmetros de influência no processo eletro-Fenton

Alguns parâmetros têm maior ou menor influência sobre o processo EF, sendo eles o pH, a temperatura, a densidade de corrente (j), taxa de aeração, as concentrações de H_2O_2 e de Fe, a distância entre os eletrodos, material dos eletrodos e a natureza dos eletrólitos suporte, descritas nas subseções que se seguem.

2.3.2.1

pH

O pH é um fator de grande importância nos processos de Fenton, não sendo diferente no EF, uma vez que tem um impacto significativo na variação dos íons ferrosos e radicais hidroxila gerados.

Para diversos contaminantes-alvo, melhores eficiências são observadas em pH ácido, possuindo uma faixa ótima de trabalho em torno de pH 3 (HAMMAMI *et al.*, 2007 e NIDHEESH *et al.*, 2014) e pH 2 (TING, LU & HUANG, 2009). O pH ácido também é considerado favorável na produção de H₂O₂ (WANG, 2010). No entanto, alguns estudos apontam melhor eficiência na geração de H₂O₂ em meios neutros (GARCIA *et al.*, 2013 e LIU *et al.*, 2015). Essas inconsistências se devem a uma grande variedade de poluentes e condições operacionais avaliados nesses estudos (HE & ZHOU, 2017).

Ainda que o meio ácido seja preferível para que as reações de Fenton ocorram, em baixos valores de pH, complexos ferrosos (Fe(H₂O)₆)²⁺ reagem com o H₂O₂, limitando a formação do HO· (KAVITHA & PALANIVELU, 2005), e em processos eletroquímicos, podem também promover evolução do hidrogênio, pela reação anteriormente apresentada na equação 2.17, resultando na decomposição do peróxido de hidrogênio (WANG *et al.*, 2010) e, por fim, a alta concentração de H⁺ leva a formação do íon oxônio (H₃O₂⁺) que é estável, diminuindo a reatividade do H₂O₂ com Fe²⁺ (KAVITHA & PALANIVELU, 2005 e KWON *et al.*, 1999).

Apesar de o aumento no pH resultar na queda do potencial de oxidação pelo HO·, pela formação de Fe(OH)_n, observa-se, no processo EF, um aumento na remoção dos poluentes, por favorecer reações de eletrocoagulação, que atuam por atração eletrostática e complexação (MOLLAH *et al.*, 2001).

Atenção deve ser dada ao fato de que a eficiência do processo pode ser afetada pela solução utilizada para ajuste do pH. Alguns autores reportam diferenças na eficiência de remoção, em função da solução utilizada, Benitez e colaboradores (2001) relataram uma maior eficiência na remoção de p-hidróxido fenilacético utilizando-se ácido acético, enquanto nos processos em que fora utilizado ácido sulfúrico e ácido fosfórico observou-se queda na eficiência.

A escolha do pH também tem influência nos custos do processo de tratamento, assim sendo, a escolha da solução para regular o pH e a necessidade de

ajuste deve ser bem avaliada de acordo com a eficiência do tratamento (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014).

2.3.2.2

Temperatura

A temperatura é um fator que influencia tanto na taxa de transferência mássica dos reagentes entre os eletrodos (BOYE, DIENG & BRILLAS, 2002) quanto nas constantes cinéticas (de geração de HO[·], produção de H₂O₂, oxidação dos compostos orgânicos...) que são dependentes dela (lei de Arrhenius).

O aumento da temperatura, então, acelera a taxa de reação entre H₂O₂ e Fe²⁺ e, assim, aumenta a geração de HO[·] e a degradação dos contaminantes. Por outro lado, diminui a concentração de oxigênio dissolvido (ÖZCAN *et al.*, 2008), resultando num efeito negativo na eletro-geração do H₂O₂ na região do catodo, e aumenta a taxa de decomposição deste em 2.3 vezes, com um aumento de 10°C (JONES, BRAITHWAITE & CLARK, 1999).

Apesar de a temperatura apresentar um efeito positivo na eficiência do processo, o aumento na eficiência de remoção é pequeno, comparado aos outros fatores (NIDHEESH & GANDHIMATHI, 2012). Ainda, temperaturas muito baixas ou muito altas podem ter um efeito negativo no processo, tendo sido encontrado como faixa ótima de trabalho temperaturas entre 20°C e 30°C (GUEDES *et al.*, 2003 e UMAR, AZIZ & YOSOFF, 2010).

2.3.2.3

Densidade de corrente

Sendo a força motriz da transferência de elétrons e dessa forma a responsável pela eletro-geração dos reagentes do processo EF, a densidade de corrente, ou intensidade de corrente por unidade de área, é um fator decisivo na performance desse processo (NIDHEESH & GANDHIMATHI, 2012).

Elevados valores para este parâmetro aumentam a produção de HO[·] na solução e na superfície dos eletrodos (HE & ZHOU, 2017) e aceleram a regeneração do Fe²⁺, aumentando a eficiência das reações em cadeia no processo EF (ZHANG *et al.*, 2007). Zhang, Choi & Huang (2006) observaram um aumento de 40% na

eficiência de remoção de DQO aumentando a densidade de corrente de 100mA/cm² para 250mA/cm². Resultado similar foi observado também por Hou e colaboradores (2016), onde um aumento de *j* de 10mA/cm² para 24mA/cm² resultou num aumento de 21% na mineralização de COT.

Para os processos EF onde há eletro-geração de Fe²⁺ a densidade de corrente tem uma importância ainda maior, uma vez que ela é a responsável por disponibilizar esse reagente para as reações, seguindo a Lei de Faraday (Equação 2.22), em que *w* é a massa de íons ferrosos liberada na solução, *I*, a intensidade de corrente, *t*, o tempo aplicado, *MM* a massa molecular do ferro, *Z*, o número de oxidação (2) e *F*, a constante de Faraday (96.485.33 A.s/mol).

$$w = \frac{I \cdot t \cdot MM}{Z \cdot F} \quad \text{Eq. 2.22}$$

Nota-se ainda que, aumentando-se *j*, diminui-se o tempo de reação necessário para degradação dos poluentes. Contudo, deve-se verificar se é válido diminuir o tempo de reação enquanto se aumenta o custo energético do processo (SKOUMAL *et al.*, 2009). Ainda, um aumento desnecessário neste fator pode resultar no favorecimento de reações indesejadas ao processo como a evolução do hidrogênio (Eq. 2.17) e eletrólise da água.

2.3.2.4

Taxa de aeração

Utilizada nos processos EF de tipo 1 e tipo 2, a aeração na região do catodo é um dos mais importantes fatores que limitam a eficiência do eletro-Fenton, uma vez que uma elevada taxa de aeração aumenta a concentração de OD e a transferência mássica no sistema, promovendo uma maior produção do H₂O₂ (HE & ZHOU, 2017).

Wang e colaboradores (2010) observaram cerca de 30% de aumento na remoção de DQO quando aumentaram a taxa de aeração com oxigênio de 50cm³/min para 250cm³/min. Wang e colaboradores (2008), em um estudo anterior porém, observaram que a eficiência de remoção de cor se manteve constante mesmo com o aumento da taxa de aeração de 0.3dm³/min para 0.4dm³/min.

Chama-se atenção ao fato de que o aumento na taxa de aeração não provoca um aumento linear na geração de H_2O_2 (ÖZCAN *et al.*, 2008), pois, uma vez que se alcança o limite de saturação de OD, aumentar a taxa de aeração não produzirá um efeito de aumento de concentração deste no sistema e a geração do H_2O_2 permanece constante (HE & ZHOU, 2017).

2.3.2.5

Concentração inicial de H_2O_2 e modo de alimentação

Para os processos EF onde se opera com a adição de H_2O_2 , conhecer sua dosagem ótima é de grande importância, uma vez que ele é o principal responsável na formação das espécies oxidantes do processo.

Zhang e colaboradores (2007) reportaram que a remoção dos compostos orgânicos aumenta conforme a concentração de H_2O_2 é aumentada, uma vez que mais radicais hidroxila podem ser gerados. Contudo um aumento exagerado na dosagem de H_2O_2 pode ter um efeito negativo, uma vez que se iniciam reações sequestrantes de HO^\bullet (Eq. 2.13) (MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2004).

Zhang e colaboradores (2007) avaliaram também o efeito de se alimentar o sistema com uma dose única inicial e de modo contínuo durante a reação, na degradação do 4-nitrofenol, observando-se que a melhor remoção de DQO se deu adicionando-se o H_2O_2 em dose única. Primo e colaboradores (2008), no entanto, investigaram este mesmo efeito no tratamento de lixiviado de aterros sanitários e encontraram um aumento na eficiência de remoção de COD, com 78% utilizando-se uma única dose e 86% com quatro doses durante o tempo considerado para a reação.

2.3.2.6

Concentração inicial de ferro em solução

A disponibilidade dos íons ferrosos e/ou férricos é um pré-requisito essencial aos processos baseados nas reações de Fenton uma vez que determina a extensão das reações resultando na degradação dos compostos poluentes.

É esperado um aumento na eficiência do processo ao elevar-se a concentração inicial de ferro na solução até um valor de equilíbrio entre os efeitos positivos (eq. 2.2 e 2.5) e negativos (eq. 2.12) que possam ter nas reações (MOREIRA *et al.*, 2017). Ting, Lu & Huang (2009) estudaram o efeito da concentração de Fe^{2+} na constante cinética de degradação de 2,6-dimetilanilina, percebendo um aumento significativo ao aumentar-se a concentração de íons ferrosos de 1 para 1,5 mmol/L, no entanto, nenhum efeito significativo foi notado ao aumentar-se de 1,5 para 2 mmol/L. Resultados similares foram observados também por Babuponnusami & Muthukumar (2012), com um aumento de cerca de 20% na eficiência de remoção de DQO ao elevar a concentração de Fe^{2+} de 2 para 8 mg/L.

Brink, Sheridan & Harding (2017), no entanto, observaram uma queda na eficiência de remoção de DQO, de cerca de 25% ao elevar a dosagem inicial de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de 50 mg/L para 1000 mg/L. Ma e colaboradores (2016), observaram em seu trabalho, que aumentando-se a dosagem de 0,1 para 0,3 mmol/l houve um aumento de cerca de 75,7% para 92,0% na remoção do composto azul de metileno. Os mesmos autores observaram, porém, que o aumento na concentração de Fe^{2+} de 0,3 para 0,7 mmol/L resulta na queda na eficiência de remoção do composto alvo de 92,0% para 81,8%.

2.3.2.7

Distância entre os eletrodos

A distância entre os eletrodos é um importante fator em processos eletroquímicos, uma vez que uma diminuição na distância resulta em uma menor resistividade e maior fluxo de corrente, e conseqüentemente, um menor consumo energético (FOCKEDEY & LIERDE, 2002).

De maneira análoga, o aumento na distância entre os eletrodos diminui a eficiência do processo, uma vez que resulta num aumento no tempo de transporte dos íons participantes do processo (VERMA, KHANDEGAR & SAROHA, 2013).

Neste contexto, o processo oxidativo não é favorecido quando pequenas distâncias são aplicadas, uma vez que o Fe^{2+} eletro-regenerado pode ser oxidado novamente a Fe^{3+} na região do anodo. Porém, maiores distâncias limitam a transferência mássica do Fe^{3+} para a interface catodo/solução, onde ocorre a eletro-regeneração deste a Fe^{2+} (ZHANG, ZHANG & ZHOU, 2006).

Atmaca (2009), no entanto elucida em seu trabalho que mudanças na distância entre os eletrodos tem um efeito insignificante na eficiência de remoção, porém utilizar maiores distâncias aumenta o consumo energético, elevando o custo operacional do processo.

2.3.2.8

Material dos eletrodos

A escolha do material dos eletrodos deve ser feita de acordo com o tipo de processo EF a ser utilizado, uma vez que sua função se difere quanto ao tipo (1, 2, 3 ou 4). Na Figura 2.5 são apresentados os principais materiais utilizados na confecção de eletrodos para os processos EF.

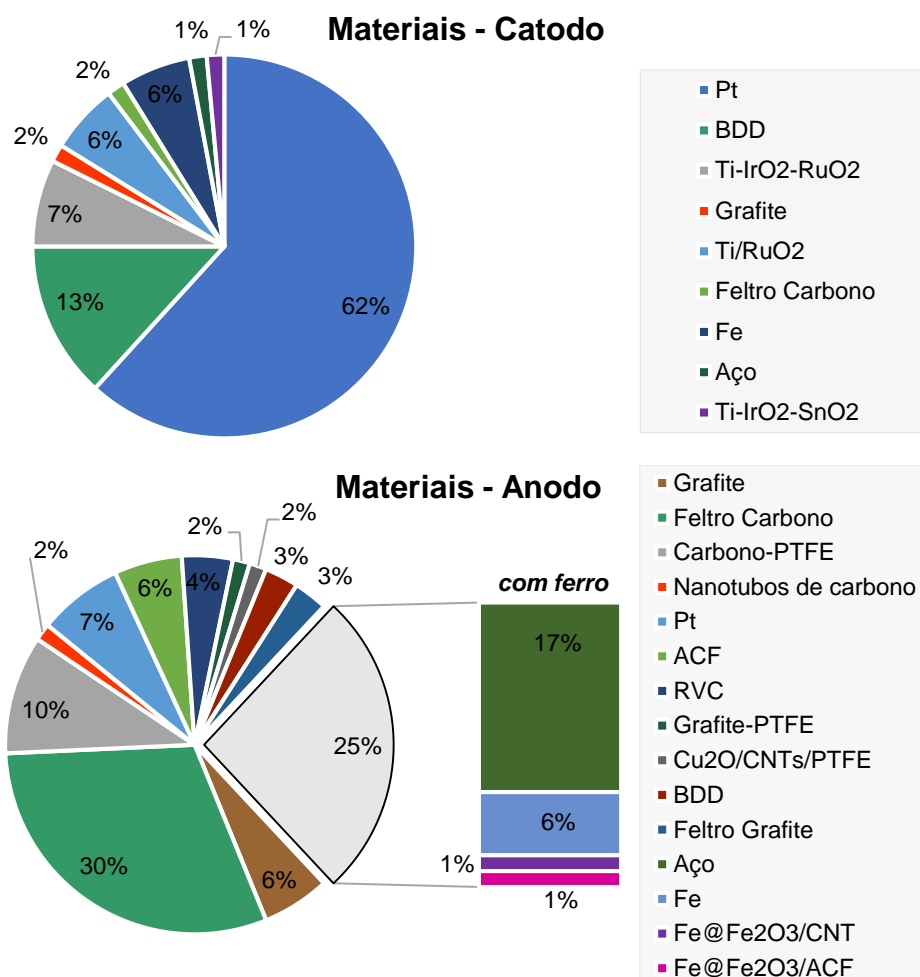


Figura 2.5 - Principais materiais utilizados na confecção de eletrodos para processos EF, reportados na literatura (Pt, platina; BDD, diamante dopado com boro; Ti, titânio; IrO₂, óxido de irídio; RuO₂, óxido de rutênio; SnO₂, óxido de estanho; PTFE, politetrafluoretileno; ACF, fibras de carvão ativado; RVC, carbono vítreo reticulado; Cu₂O, óxido de cobre; CNTs, nanotubo de carbono; Fe₂O₃, óxido de ferro III)
Fonte: Adaptado de Nidheesh e Gandhimathi (2012)

Dentre os materiais mais utilizados, a platina (Pt) se destaca por ser um excelente condutor, com alta estabilidade (NIDHEESH & GANDHIMATHI, 2012), porém seu alto custo dificulta sua implementação. Neste sentido, Brillas e Casado (2002) realizaram estudo comparativo utilizando-se eletrodos platinizados, na degradação de anilina, no qual observaram uma eficiência equivalente na degradação desta.

Outro material muito utilizado é o diamante dopado com boro (BDD – *boron-doped Diamond*), em especial nos processos onde o H_2O_2 é eletro-gerado e naqueles em que se quer aumentar a parcela de oxidação anódica (ISARAIN-CHÁVEZ *et al.*, 2010, KLIDI *et al.*, 2019 e POZZO *et al.*, 2005). Comparado aos eletrodos de Pt, BDD aumenta a produção de HO^\bullet e potencializa a remoção de compostos aromáticos (PLIEGO *et al.*, 2015).

Materiais a base de carbono também são amplamente utilizados em processos EF, por apresentarem boas propriedades eletroquímicas como baixa atividade catalítica para decomposição do H_2O_2 e alto sobrepotencial para evolução de hidrogênio (DANESHVAR *et al.*, 2008). Diversos pesquisadores preferem utilizar eletrodos de feltro de carbono (CELEBI *et al.*, 2015, ÖZCAN *et al.*, 2008 e PIMENTEL *et al.*, 2008), mas também são utilizados fibras de carvão ativado (WANG *et al.*, 2010), placas de grafite (NIDHEESH *et al.*, 2014), aerogel de carbono (WANG *et al.*, 2013), entre outros.

Os eletrodos de ferro, em geral, são utilizados apenas quando a fonte dos íons ferrosos se dá pela oxidação do anodo de sacrifício (ALTIN, ALTIN & YILDIRIM, 2017, GÜMÜŞ & AKBAL, 2016 e GUVENC *et al.*, 2017), e poucos trabalhos publicados contam com essa configuração, como mostrado na Figura 2.4, apresentando porém algumas vantagens, como o baixo valor quando comparado a outros materiais mais utilizados.

2.3.2.9

Natureza do eletrólito suporte

Em alguns casos, a condutividade da água ou efluente a ser tratado não é suficiente para suportar as reações eletrolíticas do processo, assim sendo, faz-se

necessária a adição de eletrólitos suporte, cuja natureza pode influenciar na eficiência do processo.

Diferentes tipos de eletrólitos têm sido utilizados nos processos EF, dentre eles, o mais comumente usado é o sulfato de sódio (Na_2SO_4), por sua elevada força iônica e baixa interferência em soluções aquosas. Também são utilizados o cloreto de potássio (KCl), cloreto de sódio (NaCl), perclorato de sódio (NaClO_4) e nitrato de sódio (NaNO_3) (HE & ZHOU, 2017).

Ghoneim, El-Desoky & Zidan (2011) avaliaram a eficiência do KCl, NaCl e Na_2SO_4 , com concentração de 0.05mol/L, no processo EF para remoção de cor em efluente contendo o corante Sunset yellow, percebendo uma máxima remoção para o processo em que o íon SO_4^{2-} estava presente. Daneshvar e colaboradores (2008), no entanto, encontraram uma melhor eficiência no uso de NaClO_4 , seguida no NaCl e por fim o Na_2SO_4 , na remoção do corante Orange II. Essa diferença pode ser devido à formação de complexos de sulfato e cloreto que diminuem a concentração de Fe^{2+} livre, enquanto nenhum complexo com perclorato é notado (DE LAAT, TRUONG LE & LEGUBE, 2004 e QIANG, CHANG & HUANG, 2002).

Pimentel *et al.* (2008) compararam a eficiência de sais de ferro, manganês, cobalto e cobre, com o intuito de promover além da condutividade requerida, os cátions metálicos para a reação de Fenton. Os autores reportaram maior efetividade na utilização do FeSO_4 , alcançando 100% de remoção de COT presente em solução de fenol.

A escolha do eletrólito suporte deve ser feita considerando-se também que, alguns ânions podem atuar como sequestrantes do radical hidroxila, como o Cl^- (LIAO, KANG & WU, 2001), onde o aumento na concentração de NaCl diminui a formação de HO^\cdot (SHAN *et al.*, 2016).

Não só a escolha do eletrólito é importante para o funcionamento do processo EF, como também a concentração deste, uma vez que baixas concentrações podem não oferecer um valor suficiente de condutividade, enquanto altas concentrações podem favorecer a corrosão dos eletrodos e diminuir a reatividade das espécies relacionadas ao processo Fenton (RUIZ *et al.*, 2013).

2.3.3

Aplicações

Como discutido anteriormente, os processos eletroquímicos de oxidação avançada vêm ganhando atenção devido à sua eficiência na degradação de compostos não-biodegradáveis e tóxicos.

Diversos estudos têm sido realizados no tratamento de efluentes domésticos e industriais, sejam eles sintéticos ou reais, contendo contaminantes como corantes, pesticidas e herbicidas, compostos fenólicos, medicamentos, para lixiviados de aterros sanitários, dentre outros (MOREIRA *et al.*, 2017 e NIDHEESH & GANDHIMATHI, 2012).

Estudos para remoção de compostos corantes são reportados por Guivarch *et al.* (2003), os quais observaram remoção DQO acima de 80%, utilizando-se o processo EF. Lahkimi e colaboradores (2007) reportaram uma remoção de 89% de DQO para uma solução de vermelho e azul de metileno, com DQO inicial de 3782mg/L. Remoção do composto Rodamina B em solução aquosa também foi estudado, revelando satisfatória remoção (80%) em pH neutro e 90% em pH 3 (AI *et al.*, 2008). Wang e colaboradores (2010) observaram remoção de 70% de DQO no tratamento de efluente industrial têxtil, utilizando-se EF com tempo de reação de 240 min.

Özcan *et al.* (2009) realizaram estudos para a degradação do herbicida ácido 4-clorofenoxiacético, relatando mineralização de 80% deste composto após 30 min de reação EF. Yatmaz & Uzman (2009) reportaram que o processo EF de tipo 3 é o mais eficiente na degradação do inseticida organofosforado monocrotofós ($C_7H_{14}NO_5P$), atingindo completa degradação deste composto em 5 min de reação, com consumo energético de 0.83kWh/kg.

JIANG & MAO (2012) reportaram uma remoção de 78% de fenol pelo processo EF tipo 4, em pH 3 e 240 min de reação. Irmak, Yavuz & Erbatur (2006) observaram uma remoção de apenas 15% de COT, em 450 min de reação de EF em efluente industrial, e elucidam que no processo EF, a degradação de anéis aromáticos é, em geral, direta, porém a completa mineralização de todos os produtos alifáticos requer elevado tempo de reação e assim, um aumento no consumo energético. Gümüş e Akbal (2016) reportaram em seu estudo uma remoção de 95% de DQO em solução sintética de fenol, em 5 minutos, com um

custo de 0.33 US\$/kgDQO e 1.85 US\$/kgDQO no processo Fenton convencional, com igual configuração.

Poucos são os trabalhos reportados sobre a utilização dos processos EF no tratamento de lixiviado de aterros, contudo esta tecnologia vem se mostrando eficiente nesta área. Altin (2008) reportou eficiência de 90% remoção de cor em um processo foto-eleto-Fenton e Atmaca (2009) relatou eficiência de 87% na remoção de fosfato e 26% de nitrogênio amoniacal, com processo EF.

Alguns trabalhos também avaliam a utilização do EF em efluentes industriais de celulose e papel. Klidi e colaboradores (2019) avaliaram o processo EF como etapa de pós-tratamento do efluente, utilizando-se eletrodos de titânio e BDD, obtendo-se remoções de COT variando entre 48% e 91%, de acordo com as condições operacionais avaliadas. Jaafarzadeh e colaboradores (2017), avaliaram o processo EF com eletrodos de aço, após tratamento do efluente com permanganato, e observaram uma remoção de 72% de DQO, após 80 min. Guvenc e colaboradores (2017), por sua vez, avaliaram a utilização do processo EF tipo 3, como etapa única de tratamento, observando-se uma remoção de 74% de DQO, em pH 2, $j = 96\text{mA/cm}^2$ e relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 2:1 mol/mol.

2.4

Tendências no tratamento de efluentes da indústria de celulose e papel

Indústrias com mínimo impacto têm sido noticiadas como tendência para um futuro mais sustentável. Este conceito de mínimo impacto abrange desde a minimização do consumo de recursos naturais até a de emissões de cargas poluentes, minimizando assim seus efeitos no ambiente.

Diversos estudos indicam que efluentes de plantas industriais de celulose e papel apresentam potencial toxicidade em meio aquáticos (COSTIGAN *et al.*, 2012 e WAYE *et al.*, 2014). Após processos convencionais de tratamento de efluentes esse potencial é diminuído, no entanto alguns compostos poluentes ainda podem ser encontrados no efluente ao final do tratamento (ORREGO *et al.*, 2010). Isso se deve tanto a dificuldades na completa degradação de determinados compostos, recalcitrantes ao tratamento biológico, geralmente utilizados nas plantas industriais

de celulose e papel (TEZEL et al., 2001), quanto a limitações econômicas de alguns métodos de tratamento desses efluentes (KAMALI & KHODAPARAST, 2015).

Dessa forma, diversos estudos têm sido realizados para melhorar a eficiência no tratamento dos efluentes gerados nas plantas industriais de celulose e papel. Estes estudos englobam desde tratamentos físico-químicos (incluindo-se os processos conhecidos como tratamento avançado) e biológicos. Porém os tratamentos avançados não são ainda amplamente utilizados em plantas industriais (VOGELPOHL, 2007).

2.4.1

Tratamentos biológicos para efluentes da indústria de celulose e papel

Ainda que processos biológicos sejam amplamente utilizados no tratamento de efluentes, diversos estudos ainda têm sido realizados a fim de se aumentar sua eficiência em aplicações nas indústrias de celulose e papel. Alguns estudos realizados nas últimas décadas são apresentados a seguir.

Tiku *et al.* (2010) apontam que os processos de tratamento de efluentes mais utilizados nas indústrias de celulose e papel são os biológicos, dentre eles os sistemas de lodos ativados, lagoas anaeróbias e de estabilização, e variações destes, dependendo de características locais. Esses processos, quando comparados aos processos físico-químicos se mostram mais vantajosos na relação custo-benefício, ambientalmente amigáveis e capazes de remover carga orgânica, contudo apresentam desvantagens na remoção de cor e compostos recalcitrantes (KAMALI & KHODAPARAST, 2015), como discutidos anteriormente.

Alguns estudos utilizando fungos e/ou substratos fúngicos têm sido realizados, apresentando resultados satisfatórios. Malaviya & Rathore (2007) observaram uma redução de 78% de cor, 79% de lignina e 89% de DQO, utilizando um consórcio de fungos basidiomicetos e deuteromicetos em efluente de celulose e papel, com tempo de detenção hidráulica (TDH) de 4 dias. Estudos com fungos basidiomicetos e zigomicetos também foram realizados, obtendo-se, após TDH de 10 dias, remoção de 81% de DQO e 74% de cor, em efluente secundário da indústria de celulose e papel (FREITAS *et al.*, 2009).

Tarlan, Yetis & Dilek (2002) avaliaram a utilização de cultura mista de algas verdes, azuis e diatomáceas, obtidas de lagoas de estabilização, em sistema de reatores de bateladas sequenciais, observando-se remoção de 85% de DQO e 75% de cor, após ciclos de 15 dias.

Dentre os processos biológicos utilizando-se comunidades microbianas, os sistemas de lodos ativados são os mais amplamente utilizados, por apresentarem-se eficientes na remoção da carga orgânica (DQO e DBO), assim como compostos fenólicos e cor (CHANDRA, 2001). Bengtsson e colaboradores (2008) estudaram o potencial do sistema de lodos ativados em promover a remoção de carga orgânica do efluente observando-se remoção de 95% da DQO solúvel. Dubesk, Branion & Lo (2001) avaliaram o sistema de lodos ativados em reatores de batelada sequencial (SBR – sequencing batch reactor) em efluente de planta industrial de celulose, obtendo-se, em escala laboratorial, 77% de remoção da DBO e um volume de produção de lodo muito menor, quando comparado ao sistema contínuo, comumente utilizado.

Tratamentos utilizando-se biomassa anaeróbia, como os processos de reatores anaeróbios de fluxo ascendente (RAFA ou UASB – up-flow anaerobic sludge blanket) também apresentam boas eficiências na remoção de carga orgânica em efluentes industriais de celulose e papel, com remoção em torno de 80% de DQO (BUZZINI, GIANOTTI & PIRES, 2005 e BUZZINI & PIRES, 2007). Utilizando-se filtro anaeróbio de fluxo ascendente (UAF – up-flow anaerobic filter), Deshmukh e colaboradores (2009) obtiveram eficiência de remoção em torno de 70% para DBO e de 50% para DQO.

2.4.2

Tratamentos físico-químicos para efluentes da indústria de celulose e papel

Os processos físico-químicos têm sido utilizados no tratamento de efluente industrial de celulose e papel, como etapa única e também em combinação com tratamento biológica, tanto antes quanto após esse, para remoção dos sólidos em suspensão, partículas coloidais, compostos tóxicos e de cor (BHATTACHARJEE, DATTA & BATTACHARJEE, 2007).

Razali e colaboradores (2011), em seu estudo para o tratamento de efluente de celulose e papel, obtiveram remoção maior que 90% de DQO ao utilizarem o processo de coagulação/floculação seguido de precipitação. Wang e colaboradores (2011) estudaram a eficiência de remoção de compostos lignínicos pela aplicação de cloreto de alumínio, como agente coagulante, e polímeros naturais como floculante, obtendo-se 83% de remoção de lignina e 96% de remoção de turbidez do efluente. Renault e colaboradores (2009) avaliaram o processo de floculação com quitosan no tratamento de efluente secundário de indústria de papel-cartão, obtendo-se remoção de 80% de DQO e 85% de turbidez.

Duan e colaboradores (2010) avaliaram o processo de adsorção, utilizando-se bentonita, seguido de coagulação no tratamento terciário de efluente industrial de celulose e papel, obtendo-se 41% de remoção de cor e 61% de DQO. Bhattacharjee, Datta & Bhattacharjee (2007) investigaram o uso de sedimentação combinada com adsorção e ultra-filtração no tratamento de licor negro em indústria de celulose e papel, alcançando-se 83% de remoção de DQO e 87% de sólidos totais presentes no efluente.

Ciputra e colaboradores (2010) alcançaram remoção de 91% de COD utilizando-se nanofiltração no polimento de efluente biologicamente tratado. O tratamento de efluente de celulose e papel biologicamente tratado também foi avaliado por Gönder, Arayici & Barlas (2012), porém com ultrafiltração, alcançando-se 89% de remoção de DQO e 95% de absorvância a 254nm.

Diversos processos de oxidação, assim como novos materiais catalíticos, têm sido estudados para o tratamento destes efluentes. Herney-ramirez e colaboradores (2011) investigaram o processo de catálise heterogênea com H_2O_2 e argila impregnada com Fe (II) na degradação de compostos corantes em efluente de celulose e papel, observando completa remoção da cor em 4 h.

Mänttari e colaboradores (2008) estudaram a aplicação do ozônio como oxidante em efluente tratado por sistemas de lodos ativados, após nanofiltração, alcançando remoção de 50% de cor e compostos lignínicos (Abs_{280nm}). Cheng e colaboradores (2015), utilizaram processo de catálise heterogênea aplicando ozônio e catalisador de argila impregnada com Fe-Mn, obtendo-se remoção de 98% de clorofenol e 58% de DQO, em 30 min.

Catalkaya & Kargi (2008) estudaram o tratamento terciário de efluente de celulose e papel pela aplicação dos POAs UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 , TiO_2/H_2O_2 e

UV/H₂O₂/TiO₂, alcançando-se remoção de TOC em torno de 45%, 80%, 68% e 85%, respectivamente, em 60 min.

Os processos envolvendo as reações de Fenton vem recebendo particular atenção no estudo de tratamento dos efluentes deste setor industrial. Balabanič (2012) avaliaram a aplicação dos processos Fenton convencional e foto-Fenton no tratamento de efluente biologicamente tratado da indústria de celulose e papel, obtendo-se 75% e 96% remoção de DQO por ambos os processos, respectivamente, contudo maior custo operacional foi observado para o processo foto-Fenton (36.26 €/m³) em relação ao processo Fenton convencional (10.44 €/m³).

Brink, Sheridan & Harding (2017) também avaliaram a aplicação do processo Fenton convencional no tratamento de efluente biologicamente tratado desta indústria, obtendo-se, em 60 min, cerca de 60% de remoção de fenol, 80% de remoção de lignina e 70% de remoção de DQO. Sevimli (2005) avaliaram o processo Fenton convencional, obtendo-se 83% de remoção de DQO e 95% de remoção de cor. Lucas e colaboradores (2012), ao avaliar o processo solar-foto-Fenton, como tratamento terciário, observaram remoção superior a 90% de COD e DQO em menos de 30 min.

O interesse na aplicação de métodos eletroquímicos no tratamento de efluentes vem aumentando nos últimos anos, não sendo diferente para este setor industrial, uma vez que são mais economicamente viáveis em operações de maior escala (SOLOMAN *et al.*, 2009). Uğurlu e colaboradores (2008) avaliaram a utilização de eletrodos de Fe e alumínio (Al) no processo de eletrocoagulação, no tratamento de efluente de indústria de papel, obtendo-se com os eletrodos de Al, 80% de remoção de lignina e 75% de remoção de DQO e com os eletrodos de Fe, a remoção de lignina foi em torno de 92% e apenas 55% de DQO. Boroski e colaboradores (2008), no entanto, afirma que eletrodos de Al e Fe possuem iguais potenciais para remoção de DQO em efluentes de celulose e papel.

Estudos utilizando-se a combinação reações de Fenton e corrente elétrica (eletro-Fenton) começaram a ser avaliados recentemente. Jaafarzadeh e colaboradores (2017) avaliaram o processo EF tipo 3 em efluente de celulose e papel após tratamento com permanganato, alcançando-se 76% de remoção de DQO, em 60 min, $j = 1 \text{ mA/cm}^2$ e dose de H₂O₂ de 12mmol/L. Klidi e colaboradores (2019) avaliaram a utilização do processo eletro-Fenton tipo 2 (adição de Fe²⁺ e eletro-geração de H₂O₂), utilizando-se eletrodos de Ti/IrO₂-Ta₂O₅, BDD e feltro de

carbone borbulhado com ar, alcançando-se 91% de remoção de COT, em 300 min,
 $j = 20 \text{ mA/cm}^2$.

3

Objetivos

O principal objetivo deste trabalho foi estudar o processo eletro-Fenton, com adição de H_2O_2 e eletro-geração de íons ferrosos, como etapa terciária (avançada) no tratamento de efluentes real da indústria de celulose e papel, visando a melhoria na qualidade do efluente para descarte e/ou reuso na indústria.

Como objetivos específicos, visou-se:

- I) Estabelecer condições operacionais no processo eletro-Fenton que propiciem:
 - Menor tempo de reação;
 - Maior remoção de carga orgânica dissolvida;
 - Maior eficiência energética.
- II) Avaliar o efeito sinérgico dos constituintes do eletro-Fenton em efluente de celulose e papel;
- III) Comparar o processo eletro-Fenton e Fenton convencional para o tratamento de efluente industrial de celulose e papel, quanto a:
 - Eficiência em remoção de COD;
 - Eficiência em remoção de Cor;
 - Eficiência em remoção de Compostos Lignínicos.

4

Materiais e Métodos

A descrição metodológica foi organizada e estruturada em quatro tópicos, a fim de simplificar o entendimento, sendo eles a caracterização do efluente real recebido das indústrias de celulose e papel, a descrição dos ensaios de eletro-Fenton, a descrição dos ensaios de controle do processo e, por fim, os ensaios com Fenton convencional.

4.1

Caracterização dos efluentes

A caracterização das amostras de efluentes industriais de celulose e papel após tratamento biológico por Lodos Ativados (Indústria A) e Lagoas de Estabilização (Indústria B), foi realizada através de medição da demanda de H_2O_2 para a possível oxidação direta das substâncias orgânicas/inorgânicas, de parâmetros que quantificam a matéria orgânica presente, pH, condutividade, alcalinidade, compostos lignínicos, cor verdadeira, turbidez, dureza, sólidos e nutrientes, subdivididos de acordo com sua influência no processo estudado.

As análises de caracterização inicial foram realizadas em triplicata, no laboratório do Departamento de Saneamento e Saúde Ambiental (DSSA) da Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca - Fiocruz (ENSP/Fiocruz) de acordo com o *Standard Methods for the examination of water and wastewater* (APHA, 2017), com exceção do pH, condutividade, compostos lignínicos e demanda direta de H_2O_2 , os quais foram analisados no Laboratório de Tratamento de Águas e Efluentes do Departamento de Engenharia Química e Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (DEQM/PUC-Rio), conforme descrito a seguir.

4.1.1

Demanda direta de H₂O₂

Os testes de demanda direta de peróxido de hidrogênio consistiram em aplicar diferentes doses deste no efluente, a fim de se quantificar seu consumo direto pelas substâncias ali presentes, após um tempo de contato de 15 minutos, nas condições naturais do efluente. Foram feitos testes em duplicata, em 200mL da amostra, em quatro níveis de concentração de H₂O₂:

- a) Nível 1: 1, 2, 3, 4 e 5 mg/L
- b) Nível 2: 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L
- c) Nível 3: 100, 200, 300, 400 e 500 mg/L
- d) Nível 4: 800, 900, 1000, 1100 e 1200 mg/L

Analisou-se também a concentração de COD em alguns pontos do nível 4, para verificar se o consumo de peróxido de hidrogênio era devido a oxidação da matéria orgânica presente ou de sua autodecomposição, no decorrer do tempo de ensaio.

4.1.1.1

Quantificação da concentração de H₂O₂

Para analisar a concentração remanescente de H₂O₂ na amostra, utilizou-se o método colorimétrico de leitura fotométrica por titânio, com reagente Allper, da Peróxidos do Brasil. A leitura das concentrações de H₂O₂ foram realizadas no Espectrofotômetro HACH DR 900, $\lambda = 420\text{nm}$, com uma curva de calibração previamente inserida no aparelho, fazendo-se as diluições necessárias, uma vez que o método é válido para concentrações de 0.1 a 10 mg/L.

4.1.2

Matéria orgânica

Para monitoramento da carga orgânica presente no efluente, utilizou-se os parâmetros DQO e COD.

4.1.2.1

DQO

A análise de DQO foi realizada segundo o método colorimétrico de refluxo fechado SM5220D, onde a amostra é digerida em solução ácida contendo dicromato de potássio, a 140°C por 120 min. Após resfriar, leu-se a absorbância da amostra em espectrofotômetro UV-VIS HACH DR2500, a 600 nm e comparou-se com uma curva de calibração, previamente preparada.

4.1.2.2

COD

A análise de COD foi realizada pelo equipamento de TOC-L SHIMADZU, conforme SM5310. Este equipamento calcula a parcela de carbono orgânico pela diferença da parcela de carbono total e carbono inorgânico, a partir da oxidação catalítica a elevada temperatura dos compostos presentes na amostra a CO₂. Posteriormente, quantifica o gás formado, por sensor infravermelho não dispersivo. Essa análise foi realizada em amostra filtrada, em filtro de membrana 0.45 µm.

4.1.3

Poluentes-alvo

Os poluentes-alvo desse estudo, conforme descritos em objetivos (Seção 3), são a cor verdadeira, compostos de lignina – ambos presentes e persistentes em efluentes da indústria de celulose e papel – e a matéria orgânica (já descrita na seção 4.1.2).

4.1.3.1

Cor

A análise de cor verdadeira foi realizada pelo método espectrofotométrico de um único comprimento de onda, conforme SM2120C, a partir da medida da absorbância a 457.5 nm. Para isso, utilizou-se o espectrofotômetro UV-Vis HACH DR2500, medindo a absorbância em amostras não filtradas, para cor aparente e após

filtração em filtro 0.45 μm , para cor verdadeira. Comparou-se em seguida os valores obtidos com uma curva de calibração previamente preparada a partir de um padrão de Platina-Cobalto (PtCo).

4.1.3.2

Compostos lignínicos

Para a análise dos compostos lignínicos utilizou-se o Espectrofotômetro UV-1800 Shimadzu, realizando inicialmente uma varredura de espectro com uma amostra de solução de lignina 100mg/L, a fim de se verificar o melhor comprimento de onda (λ) para análise deste parâmetro. Essa varredura de espectro pode ser observada na Figura 4.1. O comprimento de onda $\lambda = 280 \text{ nm}$ foi utilizado por ser um ponto de “plataforma” na curva de varredura e estar de acordo com o reportado na literatura (MÄNTTÄRI *et al.*, 2008).

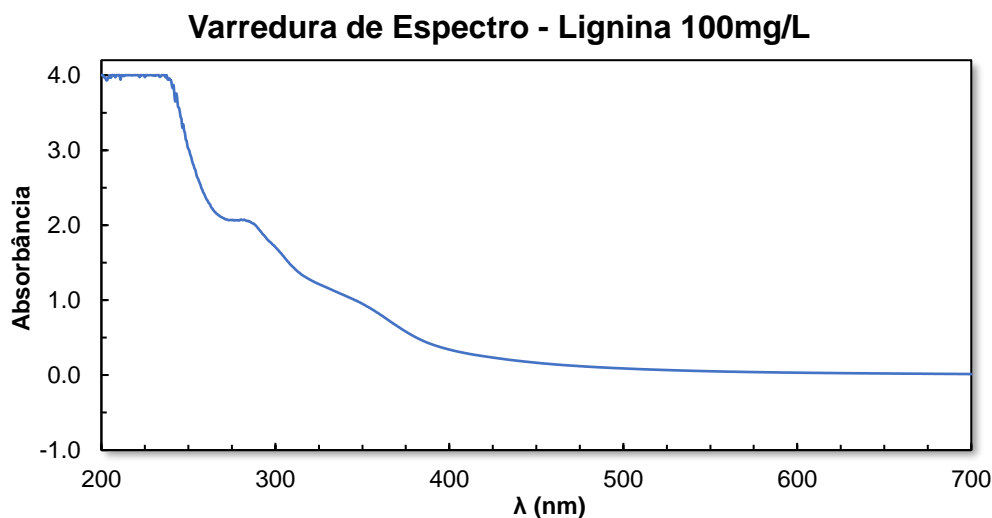


Figura 4.1 – Espectro de absorvância de solução de 100mg/L de lignina

Posteriormente, plotou-se uma curva de calibração com as concentrações de 0, 5, 10, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 75, 80, 90, 100, 110, 120, 125 e 130 mg/L de lignina comercial vs. absorvância neste comprimento de onda pré-determinado, apresentada na Figura 4.2.

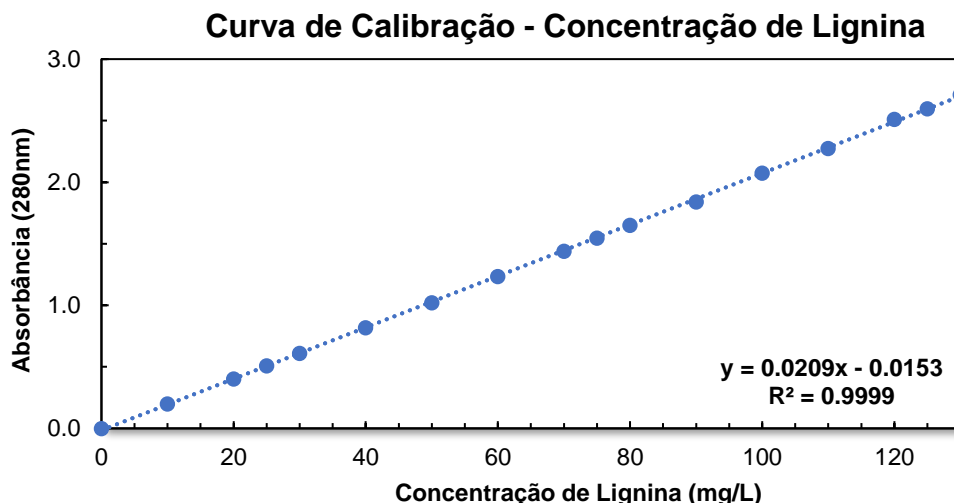


Figura 4.2 – Curva de calibração – Concentração de Lignina vs. Absorbância em 280nm

4.1.3.2.1

Solução de lignina comercial

A solução de lignina foi preparada solubilizando-se 50mg de lignina comercial (Sigma Aldrich) em 20mL de NaOH 0.1M e completando-se até o volume de 100mL com água deionizada, mantendo-se a solução sob constante agitação por ao menos 2h – a fim de se garantir completa solubilização e homogeneização –, formando uma solução-mãe de concentração igual a 500mg/L, para posterior diluição em água deionizada para as concentrações de interesse.

Devido ao preparo da solução de lignina comercial em pH 11 (solubilizada em solução de 10^{-3} mol/L de NaOH) e a realização dos ensaios de eletro-Fenton em meio ácido (pH inicial 4 - 6), plotou-se uma curva de concentração de lignina (obtida pela curva de calibração de absorbância) e COD versus pH, com o objetivo de avaliar uma possível insolubilização da lignina em meio ácido, uma vez que foi observada uma mudança de coloração ao acidificar a solução para o processo.

Analogamente, foi preparada uma curva de concentração de COD versus pH para os efluentes reais, a fim de avaliar se haveria um comportamento similar ao observado para a lignina comercial.

4.1.4

Outros parâmetros com influência no processo

Os parâmetros pH, alcalinidade e condutividade elétrica tem importância para o processo, no sentido de possuírem influência direta ou indireta em sua eficiência, assim como no consumo energético e de reagentes.

4.1.4.1

pH

O potencial hidrogeniônico do efluente foi medido pelo sensor de pH HI 11310 acoplado ao equipamento de medição multiparâmetros HANA Edge.

4.1.4.2

Alcalinidade

A análise de alcalinidade foi realizada pelo método titulométrico SM2320B, adicionando-se uma solução de H₂SO₄ 0.02N até alcançar pH 4.5. Para o cálculo da alcalinidade considerou-se o volume consumido de H₂SO₄ para titulação da amostra (V), volume consumido de H₂SO₄ para titulação do branco (B) e volume da amostra (V_{am}), relacionados pela equação 4.1.

$$\text{Alcalinidade total} = \frac{(V-B) \cdot 0.02 \cdot 50000}{V_{am}} \cdot F \quad \text{Eq. 4.1}$$

4.1.4.3

Condutividade elétrica

A condutividade elétrica foi medida pelo sensor de condutividade HI 763100 acoplado ao equipamento multiparâmetros HANA Edge.

4.1.5

Parâmetros complementares

Parâmetros complementares também foram analisados para a caracterização dos efluentes. Tais parâmetros podem impactar negativamente o meio ambiente no caso de descarte, ou o sistema de tratamento de águas de reuso.

4.1.5.1

Sólidos

Para a determinação de sólidos presentes, incluindo suas variações (fixos e voláteis) utilizou-se o método gravimétrico SM2540 (APHA 2017), empregando-se cápsulas de porcelana para a secagem, volatilização e determinação das massas de interesse. Para a secagem da amostra – determinação dos sólidos totais – utilizou-se estufa à $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 24h, e para a determinação dos sólidos fixos utilizou-se forno mufla à $550^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ durante 1h. Os sólidos voláteis foram obtidos pela diferença entre sólidos totais e sólidos fixos, em mg/L.

Na série sólidos, além de se avaliar as parcelas fixas e voláteis, também se avaliou as frações dissolvidas e em suspensão, pela filtragem da amostra em filtro analítico com poros de $0.45\mu\text{m}$. Analisando-se o líquido filtrado, para a fração de sólidos dissolvidos e o material retido no filtro, para a fração de sólidos em suspensão. Dessa forma, na série sólidos foram avaliadas todas as suas parcelas, já apresentadas na seção 2.1.4.1.10.

4.1.5.2

Dureza

A análise de dureza foi realizada pelo método de titulação com EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) SM2340C. Inicialmente alcalinizou-se a amostra para pH ~ 10 , adicionando-se solução tampão de cloreto de amônio + hidróxido de amônio, posteriormente solução indicadora Negro de Eriocromo T foi adicionada e se titulou com solução de EDTA 0.01 mol/L até que todo o cálcio/magnésio presente na amostra fosse complexado ao EDTA, podendo-se notar a mudança de coloração na amostra de vinho para azul.

Para o cálculo da dureza, considerou-se o volume consumido de EDTA para titulação da amostra (V) e o volume da amostra (V_{am}), relacionando-se pela equação 4.2.

$$\text{Dureza Total} = \frac{V \cdot 1000}{V_{am}} \quad \text{Eq. 4.2.}$$

4.1.5.3

Turbidez

A análise de turbidez foi realizada pelo método nefelométrico SM2130B, no equipamento HACH TL2350, sendo calibrado previamente com amostras padrão de turbidez entre 0 e 7.500 unidades nefelométricas de turbidez (NTU).

4.1.5.4

Nutrientes

Para avaliar a presença de nutrientes no efluente analisou-se os parâmetros nitrogênio total e fósforo total.

4.1.5.4.1

Nitrogênio Total

A análise de nitrogênio total foi realizada pelo módulo TNM-L, acoplado ao equipamento TOC-L da SHIMADZU, pelo método de quimiluminescência-decomposição térmica catalítica a 720°C.

4.1.5.4.2

Fósforo Total

Para analisar o fósforo total na amostra, foi utilizado o método de Chen (CHEN, TORIBARA & WARNER, 1956), no qual a amostra foi digerida a 250°C em solução de ácido nítrico + ácido sulfúrico, até que todo o ácido nítrico tenha se evaporado (quando desaparece a coloração alaranjada). Após o resfriamento da amostra digerida, acrescentou-se a solução indicadora e colocou-se a amostra em

banho-maria a 37°C por 2h. Após resfriamento da amostra, até temperatura ambiente, realizou-se a leitura da absorbância a 825nm, em espectrofotômetro UV-VIS HACH DR2500, e comparou-se com uma curva de calibração previamente preparada.

4.2

Ensaio de eletro-Fenton

Para este trabalho, foi avaliado o potencial de utilização do processo eletro-Fenton para tratar o efluente secundário de indústrias de celulose e papel, no Brasil. Para tal, utilizou-se o planejamento fatorial, a fim de se obter os melhores parâmetros operacionais para o processo. O processo eletro-Fenton tipo 3 – onde se utiliza eletrodos de menor custo – foi o selecionado para estudo.

Essa escolha possibilita alcançar redução de despesas capitais e operacionais quando comparado aos outros tipos, uma vez que para os estes se faz necessária a utilização de ao menos um eletrodo de material mais nobre, como visto no item 2.3.2.8.

4.2.1

Planejamento fatorial

Diversos são os métodos de planejamento experimental atualmente disponíveis. Dentre eles, quando se almeja investigar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência no sistema, o mais indicado é o planejamento fatorial (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 1996).

Normalmente, representa-se, este tipo de planejamento, por b^k , onde “k” é o número de fatores e “b”, o número de níveis (NEVES, SCHVARTZMAN & JORDÃO, 2002) que indica o número de experimentos a serem realizados. Ressaltam-se as seguintes vantagens em se utilizar este planejamento (BUTTON, 2005 *apud* CUNICO *et al.*, 2008):

- Número de ensaios reduzidos, com qualidade de informação;
- Estudo simultâneo de diversas variáveis;
- Confiabilidade dos resultados;

- Seleção de variáveis de influência no processo com um menor número de ensaios.

Desta forma, para este estudo utilizou-se um planejamento fatorial de dois níveis e três fatores: pH inicial, relação H₂O₂:COD e densidade de corrente – sendo, então um planejamento do tipo 2³, acrescido de ensaios de triplicata no ponto central. A configuração dos ensaios do planejamento fatorial é apresentada na Tabela 4.1, onde (-) representa o ponto mínimo, (+) o ponto máximo e (0) o ponto central. A Tabela 4.2 indica os valores designados para os níveis aplicados.

Tabela 4.1 – Configuração dos experimentos para o planejamento fatorial.

Exp.	pH inicial	Relação H₂O₂:COD (mol/mol)	Densidade de corrente (mA/cm²)
1	(-)	(-)	(-)
2	(-)	(-)	(+)
3	(-)	(+)	(-)
4	(-)	(+)	(+)
5	(+)	(-)	(-)
6	(+)	(-)	(+)
7	(+)	(+)	(-)
8	(+)	(+)	(+)
9	(0)	(0)	(0)
10	(0)	(0)	(0)
11	(0)	(0)	(0)

Tabela 4.2 – Valores designados para o planejamento fatorial.

Nível	pH inicial	Relação H₂O₂:COD (mol/mol)	Densidade de corrente (mA/cm²)
(-)	4	1 : 1	3
(0)	5	1.5 : 1	5
(+)	6	2 : 1	7

Os valores dos níveis para o fator pH inicial foram determinados de forma a atender um ponto eficiente ao processo, nível (-), e um ponto de menor necessidade de ajuste do efluente, nível (+).

Para os valores dos níveis do fator relação H₂O₂:COD, foi considerada a demanda teórica deste oxidante para mineralização completa da matéria orgânica presente no efluente (Eq. 4.3), determinada durante a caracterização, pelo parâmetro COD, seguindo a seguinte relação estequiométrica:



Assim, determinou-se para o nível (-) a relação 1:1 mol/mol pela estequiometria (sem excesso de H_2O_2) e para o nível (+) a relação 2:1 mol/mol (considerando-se uma dosagem de H_2O_2 com excesso de 100%, em relação a estequiometria da reação apresentada anteriormente).

Para se determinar os valores dos níveis para o fator densidade de corrente, levou-se em consideração os valores reportados pela literatura (apontados na seção 2.3.2.3) e capacidade da fonte de tensão utilizada.

A análise estatística dos resultados experimentais, foi realizada com auxílio do software Statistica (Statsoft v. 10.0), considerando-se a variação de remoção de COD, compostos lignínicos e de cor como variáveis dependentes dos três fatores escolhidos (pH inicial, relação H_2O_2 :COD e densidade de corrente), a fim de verificar os efeitos de cada fator e seus efeitos sinérgicos no processo (considerando-se o nível de significância α igual a 10% - $p \leq 0.10$).

4.2.2

Descrição do processo

O experimento foi realizado em um sistema em batelada, em temperatura ambiente, com tempo de reação de 60 minutos, exceto para os experimentos no ponto central, nos quais utilizou-se tempo de reação de 20 min.

A dose de H_2O_2 foi adicionada ao processo a partir de solução comercial de H_2O_2 (Peróxidos do Brasil - Solvay) 50% p/p, o pH foi ajustado a partir de soluções de NaOH 0.1 mol/L e H_2SO_4 0.1 mol/L e a densidade de corrente foi ajustada fixando-se a intensidade de corrente na fonte de tensão, em cada experimento, de acordo com os valores determinados no planejamento experimental.

O efluente, o reator e os eletrodos utilizados nesse estudo estão descritos nas Seções a seguir.

4.2.2.1

Diferentes efluentes utilizados no estudo

Para os ensaios de eletro-Fenton, foram utilizados efluentes secundários de duas indústrias de celulose e papel. Utilizou-se o efluente da Indústria A para ensaios preliminares, a fim de se verificar possíveis ajustes ao planejamento fatorial. Em seguida, para as reações do planejamento fatorial, foi utilizado o efluente secundário da Indústria B.

4.2.2.2

Reator

As reações do processo eletro-Fenton foram realizadas em um reator de dois eletrodos (anodo + catodo) dispostos a 4 cm de distância entre si, com volume de 1L, sob agitação constante a 250 rpm – rotação definida em estudos anteriores do grupo de pesquisa, conforme Santos et al. (2019) –, utilizando-se um agitador magnético e uma fonte de tensão de corrente contínua (MPS Minipa, 30V-5A). A configuração do reator e aparatos experimentais é mostrada na Figura 4.3.

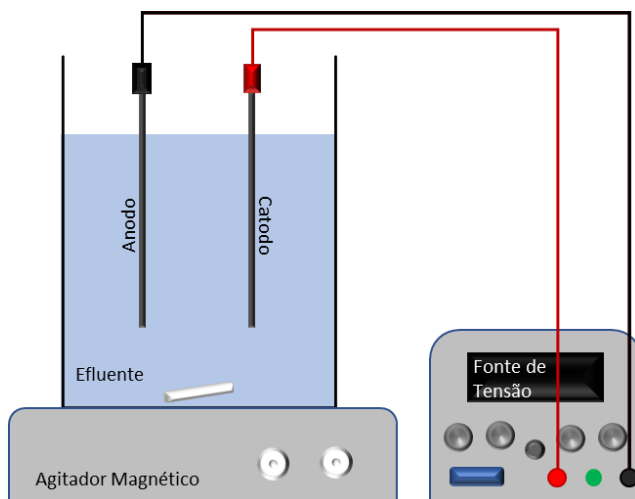


Figura 4.3 – Aparato Experimental.

O material escolhido para a confecção dos eletrodos foi o aço SAE 1010, especialmente por seu baixo custo e facilidade em ser obtido. O formato do eletrodo para fixação no reator é apresentado na Figura 4.4, possuindo uma área superficial de 58 cm² em contato com a solução a ser tratada durante o processo. Um suporte

de acrílico foi utilizado para a fixação dos eletrodos no béquer de 1L, confeccionado conforme ilustrado na Figura 4.5.

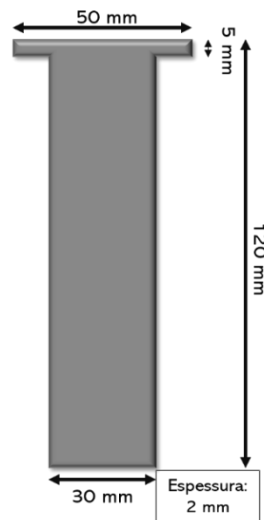


Figura 4.4 – Formato dos eletrodos.

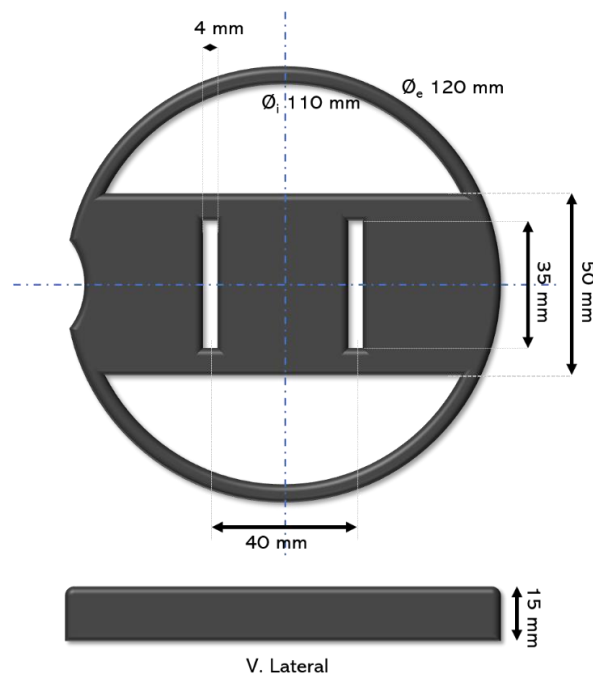


Figura 4.5 – Projeto do suporte para eletrodos.

Os eletrodos foram submetidos a um processo de limpeza de sua superfície, por meio de um banho em ácido clorídrico 1%, durante 20 minutos e lavados 3 vezes com água destilada – imediatamente antes de ser inserido no reator–, a fim de remover possíveis impurezas na superfície do material.

4.2.2.3

Caracterização dos eletrodos

Para verificar/confirmar a etapa de oxidação dos eletrodos antes e após a reação oxidativa, realizou-se a caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (XEDS – X-ray energy dispersive spectroscopy). Imagens tanto por elétrons secundários (SE – secondary electrons) como por elétrons retroespalhados (BSE – backscattered electrons), mapeamentos e análises pontuais elementares por XEDS foram obtidas utilizando um MEV JEOL JSM-7100FT, operando a 15 kV, no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

4.2.2.4

Parâmetros em monitoramento durante o processo

Foram monitorados durante a reação: a concentração de COD, compostos lignínicos, ferro dissolvido, remoção de cor verdadeira, pH, temperatura e concentração de H_2O_2 , no início da reação, após 10, 20, 40 e 60 minutos. Para os experimentos do ponto central, foram coletadas alíquotas antes do início da reação, e em 5, 10 e 20 minutos.

Ao retirar as alíquotas para análise, adicionou-se sulfito de sódio, em proporção estequiométrica (1 mol de Na_2SO_3 para 1 mol de H_2O_2) (LIU *et al.*, 2003), a fim de se extinguir a presença de H_2O_2 residual no sistema.

4.2.2.4.1

COD

As análises de COD foram realizadas no laboratório do DSSA da ENSP/Fiocruz, com auxílio do equipamento de TOC-L SHIMADZU, tal qual para a caracterização do efluente.

4.2.2.4.2

Compostos lignínicos

A avaliação dos compostos lignínicos presentes nas amostras do efluente real foi realizada a partir da comparação da absorvância destas com a curva preparada para a caracterização, a partir da lignina comercial, e também de curvas de calibração preparadas a partir de diluições do efluente (10, 25, 50, 75, 90 e 100%), utilizando-se absorvância em 280nm em espectrofotômetro UV-1800 Shimadzu (Figura 4.6).

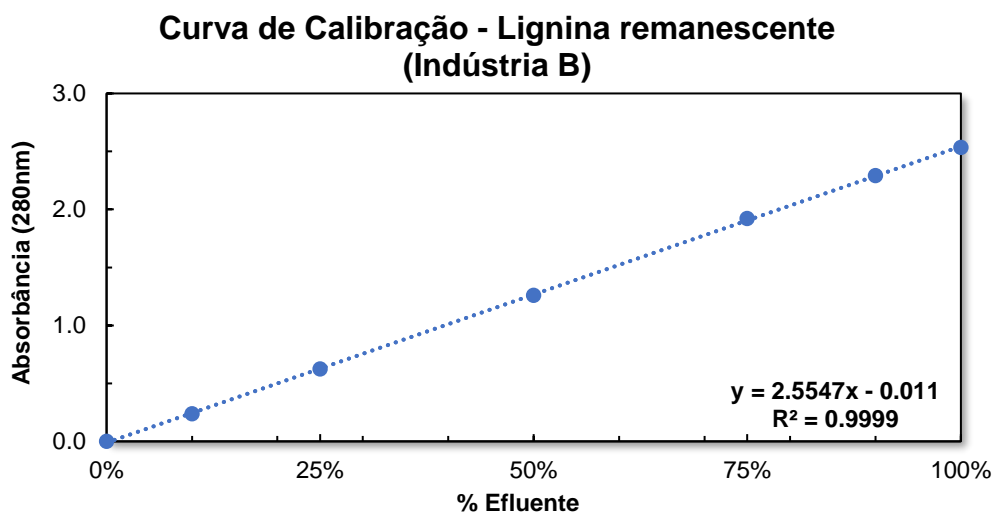


Figura 4.6 – Curva de calibração – Lignina remanescente (concentração (%) do Efluente Indústria B vs. Absorvância em 280 nm)

Pela curva de lignina comercial, estimou-se a concentração de compostos lignínicos na amostra avaliada (calculando-se a remoção pela diferença de concentração inicial e concentração na amostra) e, pela curva de efluente bruto, obteve-se seu percentual remanescente (calculando-se a remoção pela diferença entre 100% e o percentual remanescente de lignina na amostra).

4.2.2.4.3

Cor verdadeira

Para a avaliação da remoção de cor verdadeira, foram construídas curvas de calibração da absorvância das amostras de efluentes a 456nm, conforme SM 2120C, em espectrofotômetro UV-1800 Shimadzu. Amostras do efluente real foram

previamente diluídas (10, 25, 50, 75, 90 e 100%), a fim de se obter diretamente o percentual remanescente de cor na amostra, calculando-se a remoção de cor pela diferença entre 100% e o percentual remanescente de cor na amostra. A curva de calibração para o efluente da Indústria B é apresentada na Figura 4.7.

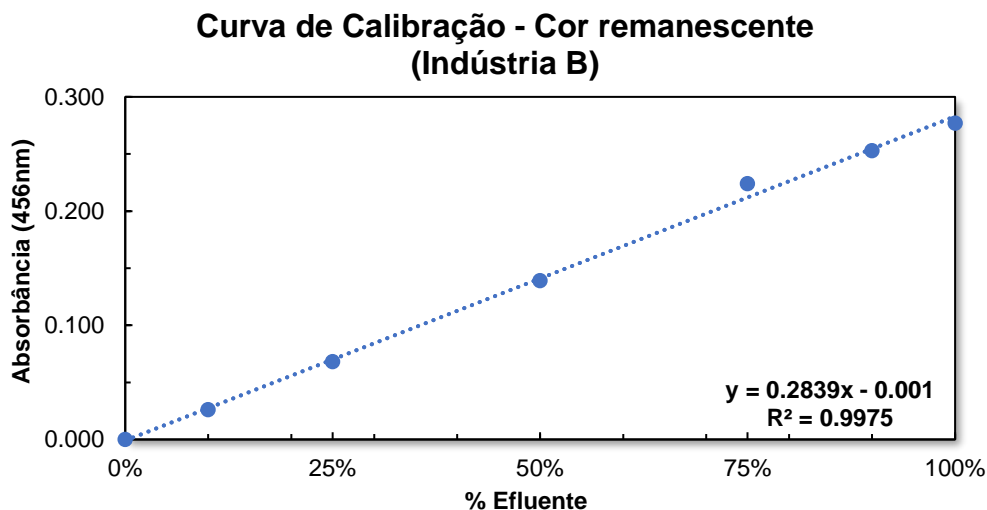


Figura 4.7 – Curva de calibração – Cor remanescente (%) presente no Efluente da Indústria B vs. Absorbância em 456nm

4.2.2.4.4

Ferro dissolvido

Avaliou-se também a concentração de ferro total dissolvido, oriundo da oxidação do eletrodo de sacrifício, pelo método FerroVer (8008), da HACH, no Espectrofotômetro Hach DR900, em método pré-definido do equipamento (leitura de absorbância a 520nm), realizando-se diluições, quando necessário, uma vez que sua capacidade analítica é de concentração de 0.02 a 3.0 mg/L.

Optou-se por avaliar apenas o ferro total dissolvido, uma vez que em ensaios preliminares a concentração de Fe^{2+} analisada era muito baixa, próxima do limite mínimo do método, e a retirada da alíquota requerida para a análise comprometeria o volume de efluente no reator.

4.2.2.4.5

pH

O monitoramento do pH durante a reação com a sonda multiparâmetros HANNA Edge, foi realizado a partir da alíquota retirada, uma vez que na célula eletrolítica, a corrente elétrica afetava o eletrodo digital.

4.2.2.4.6

Temperatura

A temperatura foi monitorada, também com a sonda multiparâmetros HANNA Edge durante a medição de pH.

4.2.2.4.7

H₂O₂

A medida da concentração de H₂O₂ foi realizada conforme o método já descrito em 4.1.1.1.

4.2.3

Avaliação de eficiência do processo eletro-Fenton

A avaliação da eficiência do processo na remoção de COD (%) e compostos lignínicos, foi calculada de acordo com a Equação 4.4, pela diferença do valor inicial e final, considerando-se o momento de tomada das alíquotas. A remoção de cor foi obtida diretamente pela medição da absorbância e comparação com a curva de calibração (conforme descrita na seção 4.2.2.4.3).

$$\% \text{ Remoção} = \frac{\text{Inicial-Final}}{\text{Inicial}} \times 100\% \quad \text{Eq. 4.4.}$$

O consumo energético referente à remoção de COD, compostos lignínicos e por m³ de efluente tratado foi avaliado segundo as Equações 4.5, 4.6 e 4.7, respectivamente, conforme metodologia utilizada por Gümüş e Akbal (2016).

$$\text{Consumo Energético} \left(\frac{\text{kWh}}{\text{kgCOD}} \right) = \frac{I \cdot ddp \cdot t}{\Delta \text{COD} \cdot V} \quad \text{Eq. 4.5.}$$

$$\text{Consumo Energético} \left(\frac{\text{kWh}}{\text{kgLignina}} \right) = \frac{I \cdot ddp \cdot t}{\Delta \text{Lignina} \cdot V} \quad \text{Eq. 4.6.}$$

$$\text{Consumo Energético} \left(\frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} \right) = \frac{I \cdot ddp \cdot t}{V} \quad \text{Eq. 4.7.}$$

Onde:

I, representa a intensidade de corrente (A), ddp a diferença de potencial (kV), t o tempo (h), D a diferença entre concentração final e inicial do composto observado (kg/m³ de COD ou Lignina) e V o volume do reator (m³).

4.3

Ensaio de controle

Para melhor avaliação do efeito do processo eletro-Fenton sobre o efluente real, ensaios com os constituintes do processo eletro-Fenton, denominados como ensaios controle, foram realizados em triplicata: 1) apenas H₂O₂, 2) eletrocoagulação e 3) Fenton zero. Considerou-se, nesses ensaios, as variáveis do ponto central do planejamento fatorial (pH inicial 5, j = 7 mA/cm² e relação H₂O₂:COD 1.5:1 mol/mol).

4.3.1

Oxidação com H₂O₂

Para os ensaios de oxidação com H₂O₂, adicionou-se apenas o peróxido de hidrogênio ao efluente e monitorou-se a concentração de COD, de H₂O₂, pH e remoção de cor, também nos tempos 0, 5, 10 e 20 minutos, conforme descrito em 4.2.2.4.

4.3.2

Eletrocoagulação

O processo chamado de eletrocoagulação – coagulação férrica cuja adição de íons ferrosos se dá pelo anodo de sacrifício na eletrólise – foi realizado no mesmo reator do processo eletro-Fenton, contudo sem a adição de H₂O₂. Foram monitorados, então a concentração de COD, de ferro total dissolvido, o pH e a

remoção de cor, nos tempos 0, 5, 10 e 20 minutos de reação, conforme descrito em 4.2.2.4.

4.3.3

Fenton Zero

Os ensaios do processo chamado de Fenton Zero – também conhecido como Fenton Avançado ou Fenton Heterogêneo (FZV/H₂O₂) – foram realizados, no mesmo reator do processo eletro-Fenton, com a adição de H₂O₂ e das placas (eletrodos) de aço, porém sem aplicação de corrente elétrica. Foram monitorados a concentração de COD, de H₂O₂ e de ferro total dissolvido, o pH e a remoção de cor, nos tempos 0, 5, 10 e 20 minutos, conforme descrito em 4.2.2.4.

4.4

Fenton convencional

Para o processo Fenton convencional, também foi utilizado um béquer de 1L sob constante agitação (250 rpm), com auxílio de um agitador magnético.

O processo foi realizado (em duplicata) a partir das variáveis operacionais nas condições do ponto central do planejamento fatorial. Alíquotas foram coletadas nos tempos de reação 0, 5, 10 e 20 min, avaliando-se os mesmos parâmetros descritos no item 4.2.2.4.

Sulfato de ferro II (FeSO₄) (Synth) foi adicionado ao processo, como fonte de íons ferrosos. A fim de se utilizar uma concentração de ferro similar à do processo eletro-Fenton, a massa teórica de ferro (fornecida pela oxidação do anodo de sacrifício) neste processo foi calculada segundo a Lei de Faraday (Equação 2.22).

5

Resultados e Discussões

5.1

Caracterização do Efluente Real

Com auxílio do laboratório do DSSA, foram caracterizados os efluentes secundários das Indústrias A (matriz de estudo dos experimentos preliminares) e B (matriz de estudo dos experimentos de acordo com o planejamento estatístico). A Tabela 5.1 apresenta os resultados de caracterização do efluente da Indústria B, enquanto os resultados da Indústria A são apresentados no Apêndice A.

Tabela 5.1 – Resultados da Caracterização do efluente secundário da Indústria B, de celulose e papel

DQO (dissolvida)	184.4 ± 19.8	mg/L de O ₂
CO (dissolvido)	118.1	mg/L de C
Cl (dissolvido)	40.8	mg/L de C
CT (dissolvido)	158.9	mg/L de C
pH	7.8 ± 0.01	-
Condutividade	2013 ± 3.21	uS/cm
Alcalinidade	115.6 ± 0.75	mg/L de CO ₃ ²⁻
Cor Verdadeira	1098.5 ± 8.14	uC
Compostos Lignínicos	122.7 ± 0.21	mg/L
Sólidos Totais	2148.3 ± 11.2	mg/L
Sólidos Voláteis Totais	1933.8 ± 11.1	mg/L
Sólidos Fixos Totais	214.6 ± 10.9	mg/L
Sólidos Dissolvidos	2053.7 ± 11.8	mg/L
Sólidos Voláteis Dissolvidos	1872.1 ± 11.0	mg/L
Sólidos Fixos Dissolvidos	181.6 ± 11.0	mg/L
Sólidos em Suspensão	94.6* ± 0.93	mg/L
Sólidos Voláteis em Suspensão	61.7* ± 0.70	mg/L
Sólidos Fixos em Suspensão	33.0* ± 1.63	mg/L
Dureza	119.2 ± 2.83	mg/L de CaCO ₃
Turbidez	2.3 ± 0.21	NTU
Nitrogênio Total (dissolvido)	1.7	mg/L de N
Fósforo Total	2.4 ± 0.35	mg/L de P

*Abaixo do limite de detecção – calculado pela diferença entre Sólidos totais e Sólidos dissolvidos.

Ainda que o efluente esteja dentro dos padrões legais para descarte em corpos hídricos (Resoluções CONAMA 357/05 e 430/11), verifica-se a necessidade de etapas de polimento, tratamento terciário, visto a alta concentração de sólidos dissolvidos, que conferem acentuada cor ao efluente. Verificou-se também a presença de matéria orgânica remanescente, expressa em termos de DQO e carbono orgânico dissolvidos.

É importante destacar os parâmetros condutividade e alcalinidade, os quais são de especial interesse para o processo EF. O primeiro parâmetro tem um efeito positivo, uma vez que o alto valor de condutividade implica na não necessidade de se utilizar eletrólitos suporte para o bom funcionamento das reações eletrolíticas pertencentes ao eletro-Fenton. O segundo parâmetro, por sua vez, tem um efeito negativo, já que quanto maior o valor de alcalinidade no efluente, maior será o volume ou concentração de solução ácida requerida para se realizar o ajuste inicial de pH, para um ponto ótimo de funcionamento do sistema EF.

Sendo este, um efluente secundário, é importante ressaltar que a matéria orgânica remanescente é, em maior parte, relacionada a compostos recalcitrantes, sendo necessária a utilização de processos físico-químicos com maior capacidade de remoção/degradação.

Foram realizadas análises de COD em solução de diferentes concentrações de lignina comercial e observou-se que, em média, 65% da massa dessa solução é relacionada ao carbono orgânico dissolvido, conforme Tabela 5.2. Comparando-se, então, os parâmetros COD e compostos lignínicos, é inferido que grande parte da carga orgânica presente neste efluente (67%) pode ser relacionada aos compostos lignínicos.

Tabela 5.2 - Porcentagem mássica de COD em lignina comercial

Conc. Lignina (mg/L)	COD (mg/L)	%mássica COD em lignina
50	32.6	65.2
100	62.1	62.1
200	132.7	66.4
500	334.4	66.9
Média		65.1

Considerando que a concentração e estrutura dos compostos lignínicos do reagente comercial e do efluente podem ser diferentes (especialmente pelo efluente

já ter sido submetido a tratamentos prévios), foi realizada uma comparação de espectros de absorvância entre ambas as matrizes. Os resultados são apresentados na Figura 5.1 mostram que apesar das possíveis diferenças composicionais esperadas entre as matrizes, o espectro indica similaridades entre essas.

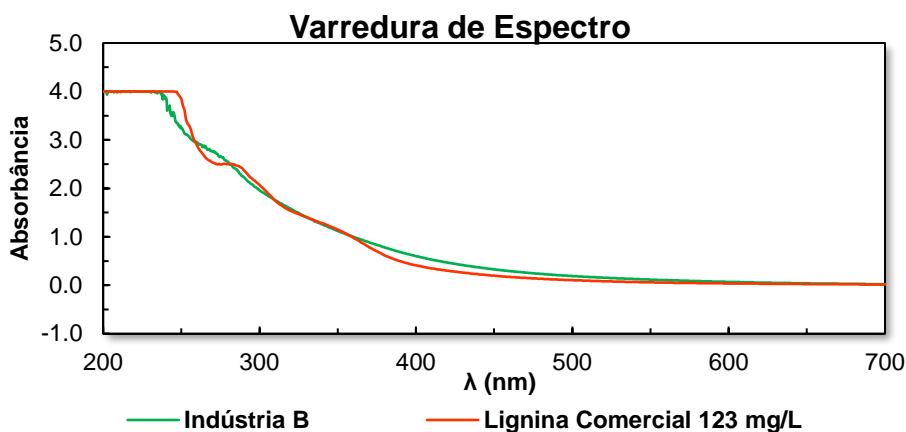


Figura 5.1 - Comparação das curvas de varredura de espectros para o efluente real da Indústria B, de celulose e papel e solução de lignina comercial

5.1.1

Demanda direta de H_2O_2

Conhecer a demanda direta de H_2O_2 no efluente a ser tratado é de grande importância para a definição da dose a ser aplicada. Os resultados destes ensaios são mostrados na Figura 5.2.

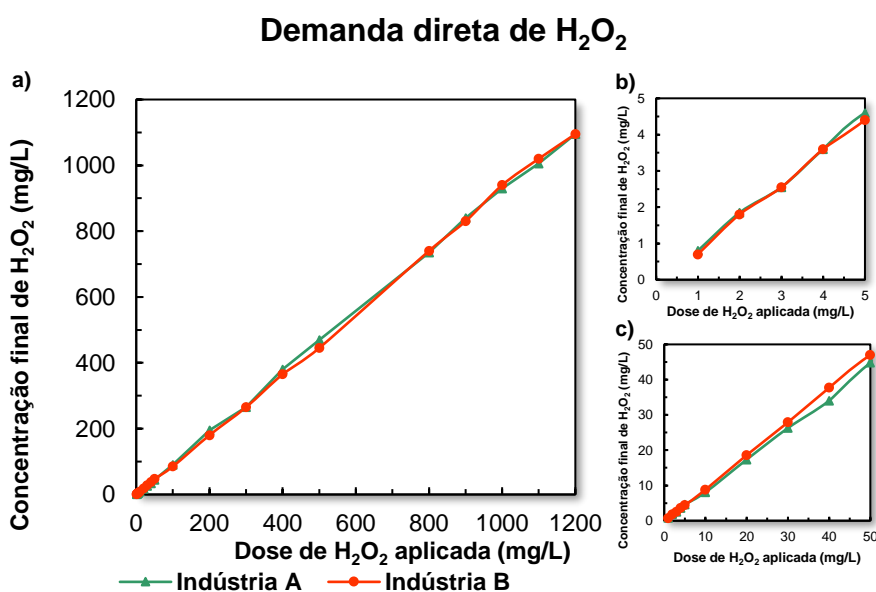


Figura 5.2 – Demanda direta de H_2O_2 em 15 min. a) Nível 1.2.3 e 4, b) aproximação Nível 1, c) aproximação Nível 1 e 2

Observa-se na Figura 5.2 um aumento linear no consumo de H_2O_2 frente ao aumento na dose aplica. Este consumo pode ser devido tanto à oxidação dos compostos presentes no efluente quanto à decomposição do H_2O_2 , segundo a Equação 5.1.



Desta forma, análises de COD foram realizadas, com o efluente da Indústria B (Tabela 5.3) a fim de se determinar o principal mecanismo de consumo de H_2O_2 registrado. Observa-se a partir destes resultados que esse consumo se deve, quase em totalidade, à decomposição do H_2O_2 a água e oxigênio.

Tabela 5.3 – Remoção de COD observada empregando-se diferentes doses de H_2O_2 , após 15 min de reação

Dose de H_2O_2 (mg/L)	COD inicial (mg/L)	COD final (mg/L)
3	118.2	117.9
30	117.9	118.1
300	117.4	116.8
1000	118.0	114.9

5.2

Ensaio preliminares

5.2.1

Ajuste do planejamento fatorial

Para obter um melhor ajuste dos valores para o planejamento fatorial, foram realizados ensaios preliminares de eletro-Fenton, com valores de pH 5 e 6.5, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e j de 2 e 4 mA/cm², em efluente da indústria A (COD_i = 151 mg/L; compostos lignínicos = 38 mg/L; cor verdadeira=111 uC e condutividade = 1511 μS/cm). Os resultados destes ensaios estão expostos na Figura 5.3, em relação à remoção de COD, enquanto os outros resultados são apresentados no Apêndice A.

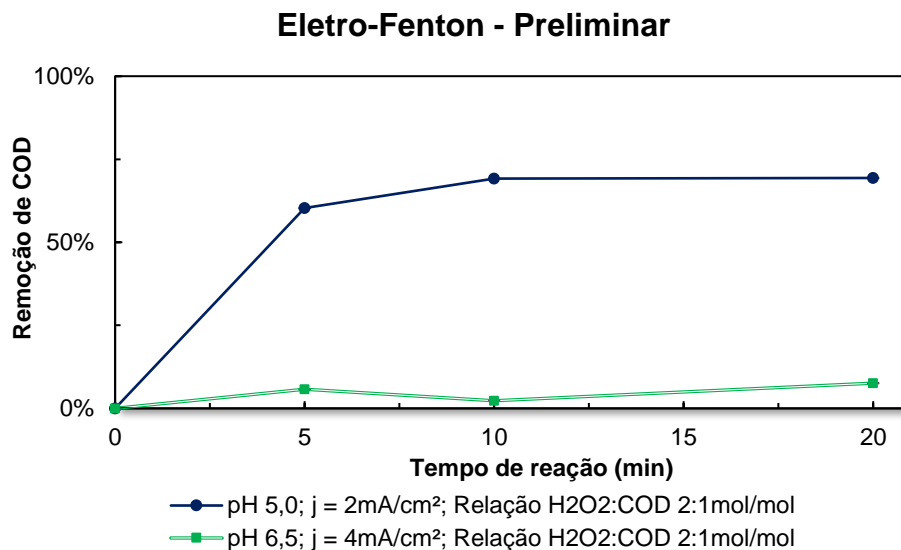


Figura 5.3 – Avaliação preliminar do processo EF para remoção de COD em efluente secundário da Indústria A, de celulose e papel

Inicialmente, os ensaios do planejamento experimental seriam avaliados em pH 5 e 8 – a fim de se requerer menores volumes de solução para ajuste deste –, densidade de corrente com valores de 2 e 4 mA/cm² e relação H₂O₂:COD em 1:1 e 2:1 mol/mol. Entretanto, em razão dos resultados obtidos nesses ensaios preliminares, optou-se por utilizar diferentes valores de pH e j, os quais foram expostos na Seção 4.2.1.

5.2.2

Avaliação de solubilidade da lignina comercial

O preparo da solução de lignina para confecção da curva de calibração, apresentou necessidade de se utilizar solução alcalina para total solubilização do reagente. Entretanto, ao acidificar a solução posteriormente e tendo em vista que o processo avaliado neste estudo foi realizado em pH ácido, observou-se alteração visual na coloração, indicando possível mudança na concentração ou especiação. Por este motivo, avaliou-se a influência da mudança de pH nesta solução em relação à variação de absorvância em 280nm (já relacionada à concentração de compostos lignínicos) e COD, conforme apresentado na Figura 5.4.

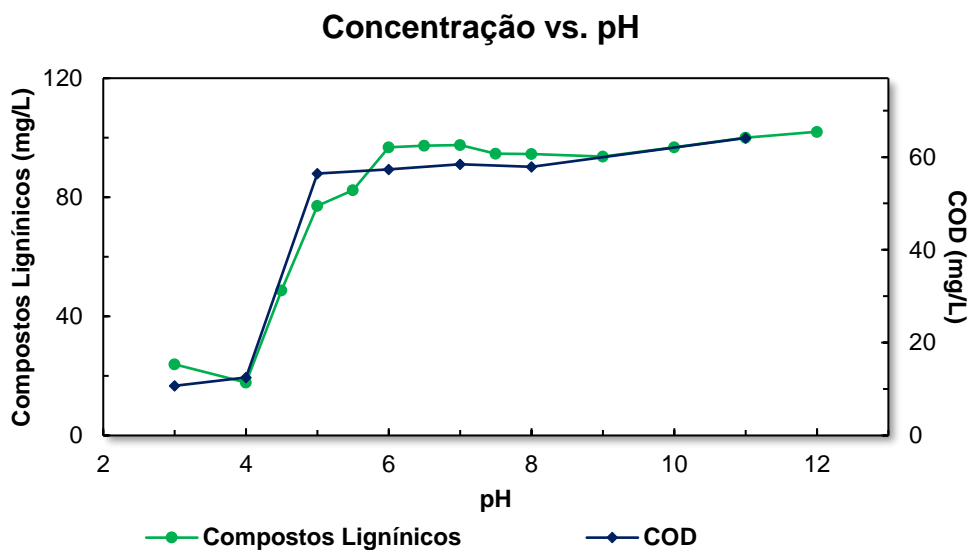
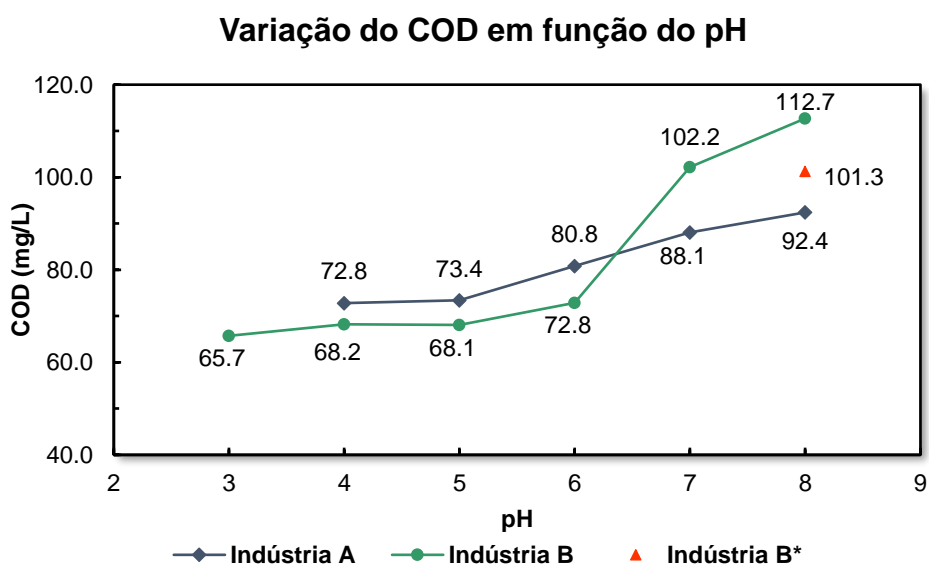


Figura 5.4 – Variação na concentração de compostos lignínicos (Abs_{280nm}) e COD pela variação de pH da solução de lignina comercial (concentração inicial = 100mg/L)

Observa-se na Figura 5.4 uma pequena alteração na concentração de compostos lignínicos e de COD ao acidificar a solução até pH 5, ocorrendo uma acentuada redução destes parâmetros quando se acidifica para pH 4. Estes resultados mostram uma possível remoção da carga orgânica referente aos compostos lignínicos, a partir da etapa de acidificação da solução.

Desta maneira, realizou-se também essa avaliação, para o parâmetro COD, nas amostras de efluente real das Indústrias A e B. Os resultados são apresentados na Figura 5.5.



* após acidificação a pH 3 e posterior alcalinização a pH 8

Figura 5.5 – Variação do COD vs. pH dos efluentes das Indústrias A e B, de celulose e papel

Ao acidificar as amostras do efluente real (Indústrias A e B), observou-se uma variação nas concentrações de COD semelhante às amostras de solução de lignina comercial (mostrados na Figura 5.4) Contudo, amostras do efluente da Indústria A apresentaram uma diminuição gradual de COD entre pH 8 e pH 5, mantendo-se constante na faixa de pH 4 - 5. Para a Indústria B, houve uma pequena diminuição de COD entre pH 8 e pH 7 e uma diminuição acentuada ao acidificar para pH 6, mantendo-se praticamente constante até pH 3.

Comportamento similar foi relatado por Fernandes, Mussatto & Roberto (2006), no qual a mudança de pH de 12.5 para 7.7 resultou em remoção de lignina de 0.3%, 15.6% de remoção foi observado ao acidificar para pH 6 e 80% de remoção de lignina por precipitação foi observada ao se acidificar para pH 3, com ácido sulfúrico.

A Figura 5.5 apresenta também o resultado de um aumento na concentração de COD ao alcalinizar novamente o efluente da Industria B (ajuste do pH de 3 para 8), apresentando esta amostra, concentração de COD próxima à inicialmente observada.

5.3

Ensaio de eletro-Fenton

Ressalta-se que este estudo envolve um complexo sistema reacional. Essa complexidade se deve a ser um sistema heterogêneo, envolvendo principalmente fase sólida e aquosa, não elementar, não ocorrendo em etapa única. Além desses fatores, envolve ainda reações catódicas e anódicas, assim como reações homogêneas no seio da solução, com geração de intermediários radicalares e ação destes sobre os contaminantes orgânicos alvos do processo oxidativo, conforme apresentado nas equações 2.1 – 2.14 (Seção 2.3.1). A complexidade do sistema, pode ainda ser atribuída por se utilizar como solução de teste um efluente real de indústria, contendo outras substâncias que não apenas o contaminante-alvo principal que é a lignina.

Os resultados de remoção de COD, remoção de compostos lignínicos, remoção de cor verdadeira e consumo de H₂O₂ obtidos pelo processo eletro-Fenton, nas condições operacionais definidas no planejamento experimental fatorial, são

apresentados na Tabela 5.4 e Figuras 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9, nos diferentes tempos avaliados.

Tabela 5.4 – Resultados dos experimentos de eletro-Fenton (Exp.1: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.2: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.3: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.4: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.5: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.6: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.7: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.8: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.9-11: pH inicial 5, relação H₂O₂:COD 1.5:1 mol/mol e j = 7 mA/cm²)

Exp.	Remoção de COD (%)				Remoção de Comp.Lignínicos(%)			
	10min	20min	40min	60min	10min	20min	40min	60min
1	25.9	53.8	81.9	83.5	-35.9	48.0	99.1	100.0
2	18.9	69.3	72.4	73.6	0.1	71.8	80.8	77.3
3	7.8	28.2	50.7	55.4	-47.9	-71.3	52.3	66.0
4	62.5	62.6	61.5	65.8	55.0	65.7	77.8	81.4
5	9.9	28.2	55.2	61.8	-7.5	-49.2	66.1	80.6
6	52.4	65.2	69.6	68.0	38.3	79.9	90.1	86.0
7	16.3	28.5	45.5	41.1	-13.3	3.1	47.8	70.0
8	33.4	55.9	53.3	61.8	-1.6	64.6	78.7	92.4
9	19.9	28.4			50.4	59.2		
10	28.6	53.3			-51.2	56.4		
11	31.2	54.6			-55.4	56.7		
Exp.	Remoção de Cor (%)				Consumo de H ₂ O ₂ (%)			
	10min	20min	40min	60min	10min	20min	40min	60min
1	-7.8	23.2	99.3	99.7	25.9	41.9	100.0	100.0
2	22.2	81.7	84.2	72.2	37.1	59.7	100.0	100.0
3	-3.9	-44.4	68.3	79.6	23.3	28.5	60.6	63.6
4	22.1	78.9	87.3	89.8	30.1	40.0	70.1	97.8
5	12.7	-19.4	78.2	90.5	21.0	39.2	55.1	82.2
6	53.9	88.4	95.1	89.4	31.3	52.6	100.0	100.0
7	3.9	22.9	64.1	73.6	18.6	59.4	63.1	64.0
8	19.7	77.8	90.2	98.3	32.1	36.6	75.9	100.0
9	60.9	69.4			25.9	45.3		
10	-17.3	66.6			21.6	22.0		
11	-8.1	70.8			19.8	22.9		

Eletro-Fenton - Planejamento Fatorial

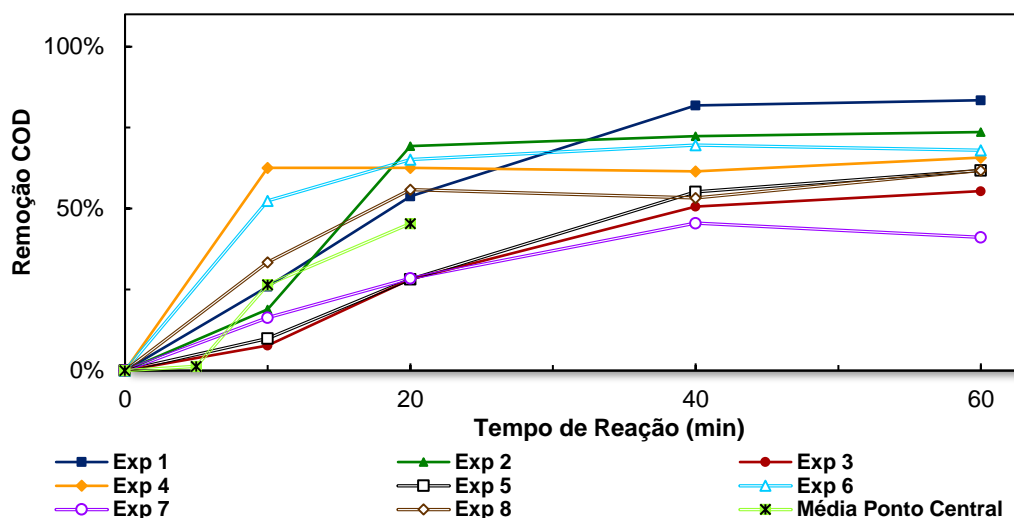


Figura 5.6 – Resultados dos experimentos de eletro-Fenton, quanto à remoção de COD (Exp.1: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.2: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.3: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.4: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.5: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.6: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.7: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.8: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Ponto Central: pH inicial 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7$ mA/cm²)

Eletro-Fenton - Planejamento Fatorial

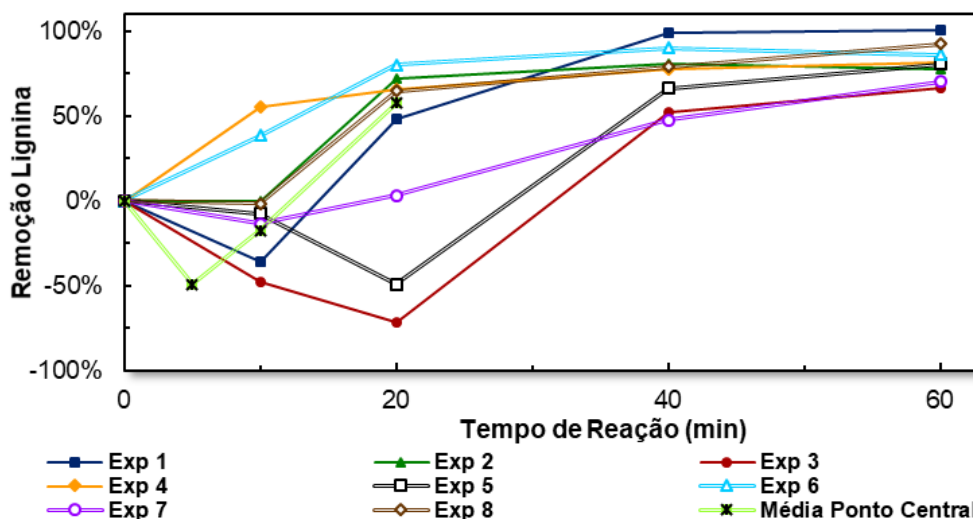


Figura 5.7 – Resultados dos experimentos de eletro-Fenton, quanto à remoção de compostos lignínicos (Abs_{280nm}) (Exp.1: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.2: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.3: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.4: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.5: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.6: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.7: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.8: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Ponto Central: pH inicial 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7$ mA/cm²)

Eletro-Fenton - Planejamento Fatorial

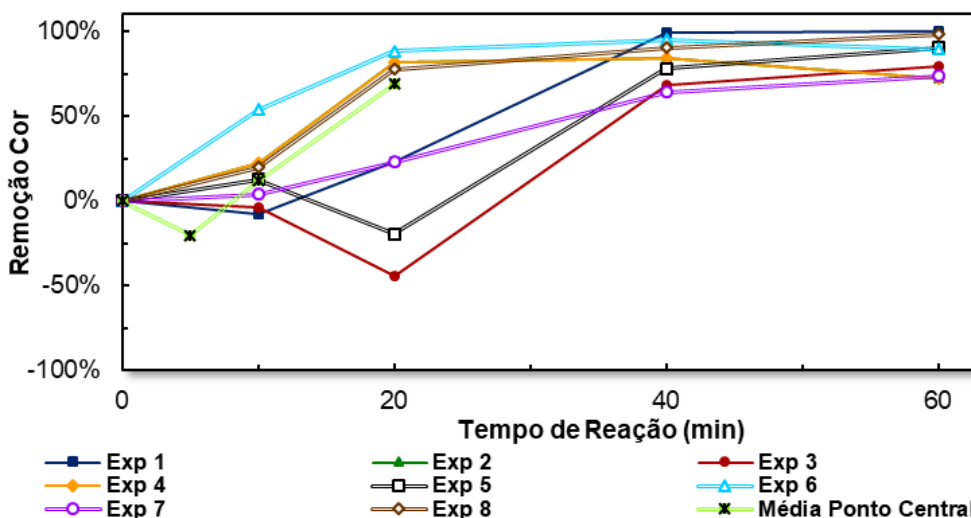


Figura 5.8 – Resultados dos experimentos de eletro-Fenton, quanto à remoção de cor verdadeira (Abs_{456nm}) (Exp.1: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.2: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.3: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.4: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.5: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.6: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.7: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.8: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Ponto Central: pH inicial 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7$ mA/cm²)

Eletro-Fenton - Planejamento Fatorial

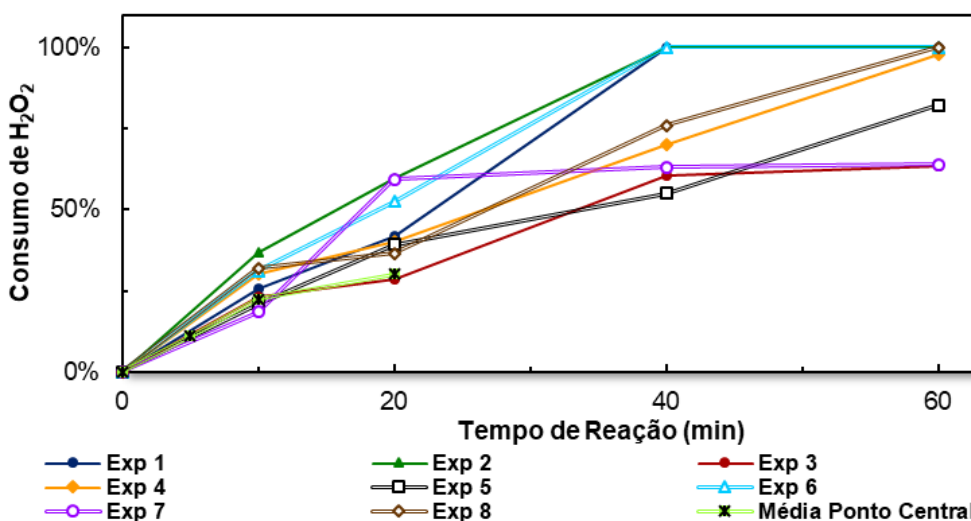


Figura 5.9 – Resultados dos experimentos de eletro-Fenton, quanto ao consumo de H_2O_2 (Exp.1: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.2: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.3: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.4: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.5: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.6: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.7: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.8: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Ponto Central: pH inicial 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7$ mA/cm²)

Para todas as configurações operacionais, observa-se que em 40 minutos de reação houve estabilização na eficiência de remoção tanto para compostos lignínicos quanto para cor verdadeira. Nos experimentos onde se utilizou maior densidade de corrente, a remoção de COD foi estabilizada em 20 minutos (para o exp. 4, 10 minutos foram suficientes), enquanto para aqueles com menor densidade de corrente, também foram necessários 40 minutos para estabilizar essa eficiência de remoção.

Em algumas configurações, é mostrado uma eficiência de remoção negativa nos primeiros minutos, isso se deve ao aumento na absorvância, que pode ser devido à interferência analítica pelos íons ferrosos e férricos em solução (SM 5910B – APHA, 2017).

A

Tabela 5.5 e Figura 5.10 apresentam um resumo dos resultados obtidos em 40 min, em cada configuração operacional.

Tabela 5.5 – Resumo dos resultados em 40min (Exp.1: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.2: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.3: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.4: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.5: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.6: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.7: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.8: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.9-11: pH inicial 5, relação H₂O₂:COD 1.5:1 mol/mol e j = 7 mA/cm²)

Exp.	pH inicial	Relação H ₂ O ₂ :COD (mol/mol)	j (mA/cm ²)	% Remoção de			Consumo de H ₂ O ₂ (%)
				COD	Comp. Lignínicos	Cor	
1	4	1:1	4	81.9	99.1	99.3	100.0
2	4	1:1	10	72.4	80.8	84.1	100.0
3	4	2:1	4	50.7	52.3	68.3	60.6
4	4	2:1	10	61.5	77.8	84.2	70.1
5	6	1:1	4	55.2	66.1	78.2	55.1
6	6	1:1	10	69.6	90.1	95.1	100.0
7	6	2:1	4	45.5	47.8	64.1	63.1
8	6	2:1	10	53.3	78.7	90.2	75.9
9*	5	1.5:1	7	28.4	59.2	69.4	45.3
10*	5	1.5:1	7	53.3	56.4	66.6	22.0
11*	5	1.5:1	7	54.6	56.7	70.8	22.9

*20min

Comparativo de eficiência do processo eletro-Fenton

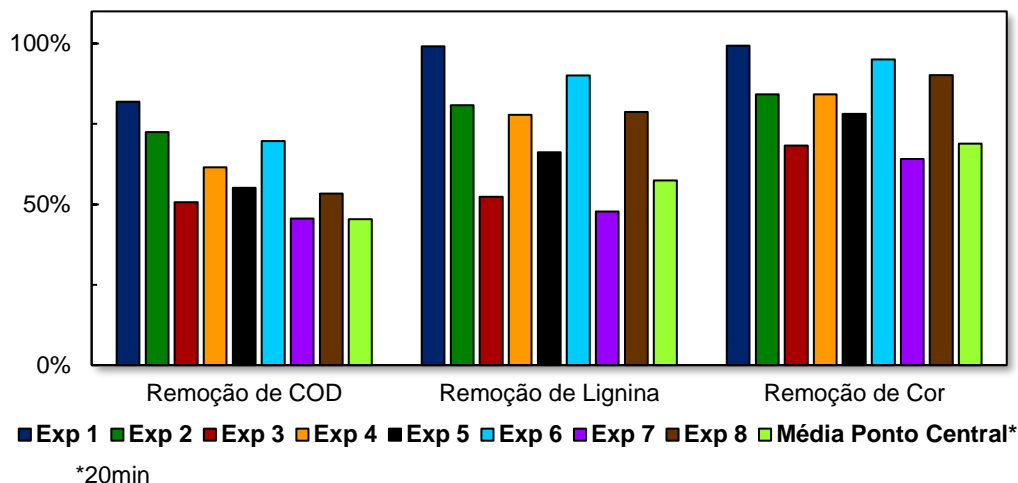


Figura 5.10 – Resumo dos resultados em 40min (Exp.1: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.2: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.3: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.4: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.5: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.6: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.7: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.8: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Ponto Central: pH inicial 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7$ mA/cm²)

A partir dos resultados apresentados, foi verificada uma maior eficiência na remoção dos parâmetros COD, compostos lignínicos (Abs_{280nm}) e cor verdadeira (Abs_{456nm}) no experimento 1, cujas configurações operacionais correspondem aos níveis mínimos do planejamento fatorial, pH 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol (estequiométrica) e $j = 4$ mA/cm², seguido pelos experimentos 2 (pH 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 e $j = 10$ mA/cm²) e 6 (pH 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 e $j = 10$ mA/cm²), em remoção de COD e experimento 6, em remoção de cor e compostos lignínicos.

A variação de temperatura do sistema também foi avaliada, a fim de se verificar a eficiência energética do sistema, no que diz respeito a perda de energia no aquecimento da água, pelo conhecido efeito Joule, no qual a energia elétrica é convertida em energia térmica ao passar por um meio resistivo. A

Tabela 5.6 mostra que essa variação foi praticamente nula, podendo-se então ignorar este efeito nos experimentos realizados.

Tabela 5.6 – Variação da Temperatura (°C) durante a reação (Exp.1: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.2: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.3: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.4: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.5: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.6: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.7: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.8: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.9-11: pH inicial 5, relação H₂O₂:COD 1.5:1 mol/mol e j = 7 mA/cm²)

Exp.	0	10	20	40	60
1	22.4	22.3	22.4	22.4	22.5
2	21.6	21.6	21.6	21.8	21.8
3	22.8	22.8	22.7	22.8	22.8
4	22.0	22.2	22.2	22.1	22.1
5	22.4	22.4	22.7	22.7	22.7
6	20.3	20.4	20.3	20.3	20.3
7	22.1	22.1	22.0	22.0	22.1
8	20.1	20.1	20.4	20.4	20.3
9	22.7	22.6	22.7		
10	22.4	22.5	22.5		
11	21.9	21.9	21.9		

A não ocorrência do efeito Joule pode ser devido à alta condutividade do meio, uma vez que esta pode ser entendida como o inverso da resistividade, a qual é fortemente ligada a ocorrência deste efeito.

5.3.1

Caracterização dos eletrodos

A Figura 5.11 apresenta as placas utilizadas como eletrodos, indicadas em (a) antes do uso, (b) e (c) após utilização no processo EF (condições experimentais: pH = 4, Relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²). Observa-se na figura (b) e (c) a deposição de ferro no catodo e marcas de oxidação no anodo, respectivamente.

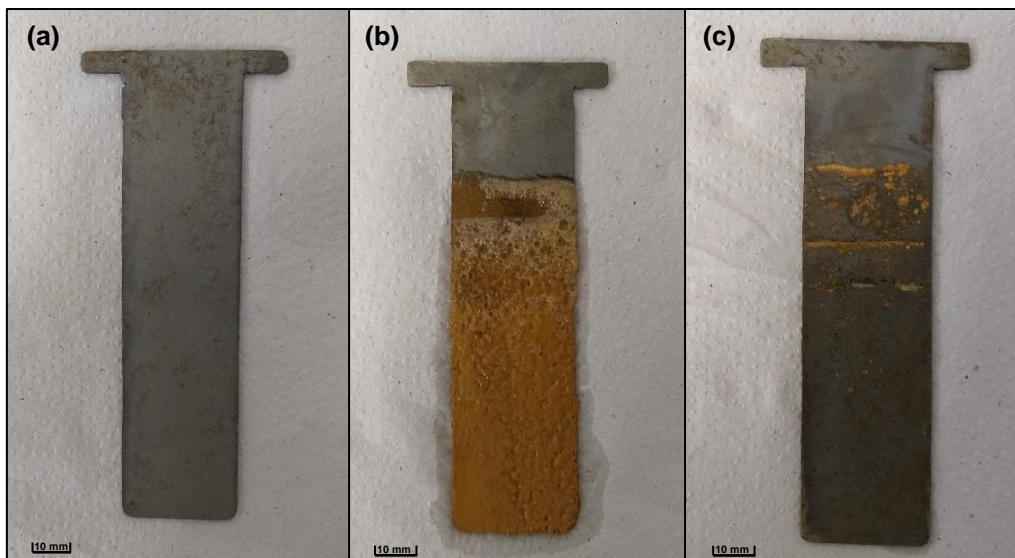


Figura 5.11 - Placas de aço SAE 1010 utilizadas como eletrodos no processo eletro-Fenton. (a) antes do processo; (b) após utilização como catodo; (c) após utilização como anodo. Condições operacionais: $\text{pH} = 4$, $j = 4 \text{ mA/cm}^2$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 669 \text{ mg/L}$

As imagens da superfície do eletrodo de aço utilizado como anodo no processo EF obtidas por BSE – MEV são apresentadas na Figura 5.12.

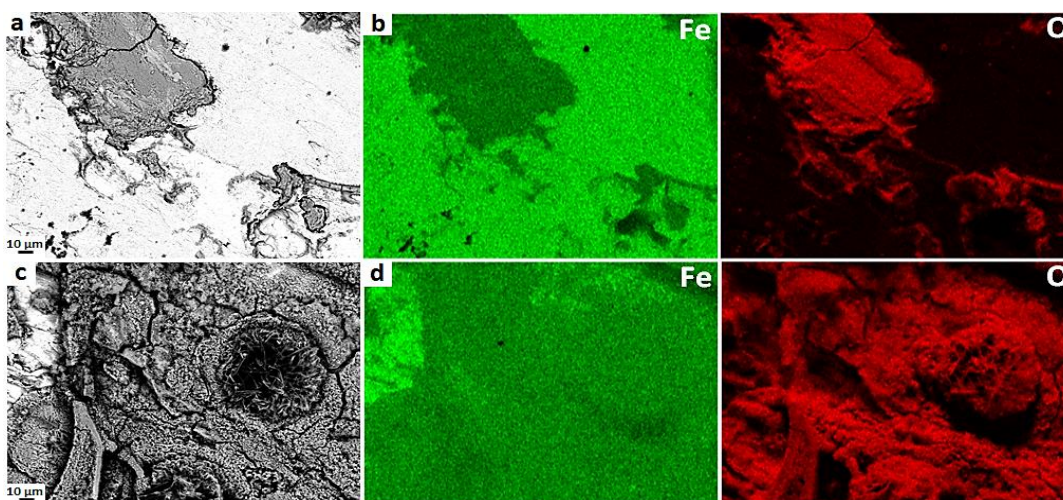


Figura 5.12 – Imagens de MEV obtidas da superfície do anodo, (a) e (b) antes e (c) e (d) após a o processo EF. Condições operacionais: $\text{pH} = 4$, $j = 4 \text{ mA/cm}^2$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 669 \text{ mg/L}$

A predominância de regiões mais claras na superfície do eletrodo antes do processo EF na Figura 5.12 (a) se refere à presença de elementos com maior peso atômico (Fe) (Goldstein *et al.*, 2003). Em contrapartida, a Figura 5.12 (c) apresenta uma região com contraste escuro (cinza), indicando a presença predominante de oxigênio. Esta maior presença de oxigênio na superfície do material é também confirmada na Figura 5.12 (d) pela análise de XEDS. Observa-se assim, maior presença de oxigênio na superfície do metal após o processo eletro-Fenton em

comparação à superfície do eletrodo antes do processo EF (Figura 5.12 (c)). Estas análises por microscopia eletrônica contribuem para o entendimento do POA EF investigado, indicando a formação de óxidos superficiais no eletrodo utilizado na reação. A oxidação do material pode ter ocorrido em função da corrente elétrica aplicada, pela reação com o H_2O_2 e íons H^+ do meio aquoso.

A Figura 5.13 (a – c) evidencia as diferentes estruturas dos óxidos de ferro formadas na superfície do anodo de sacrifício, em decorrência do processo EF.

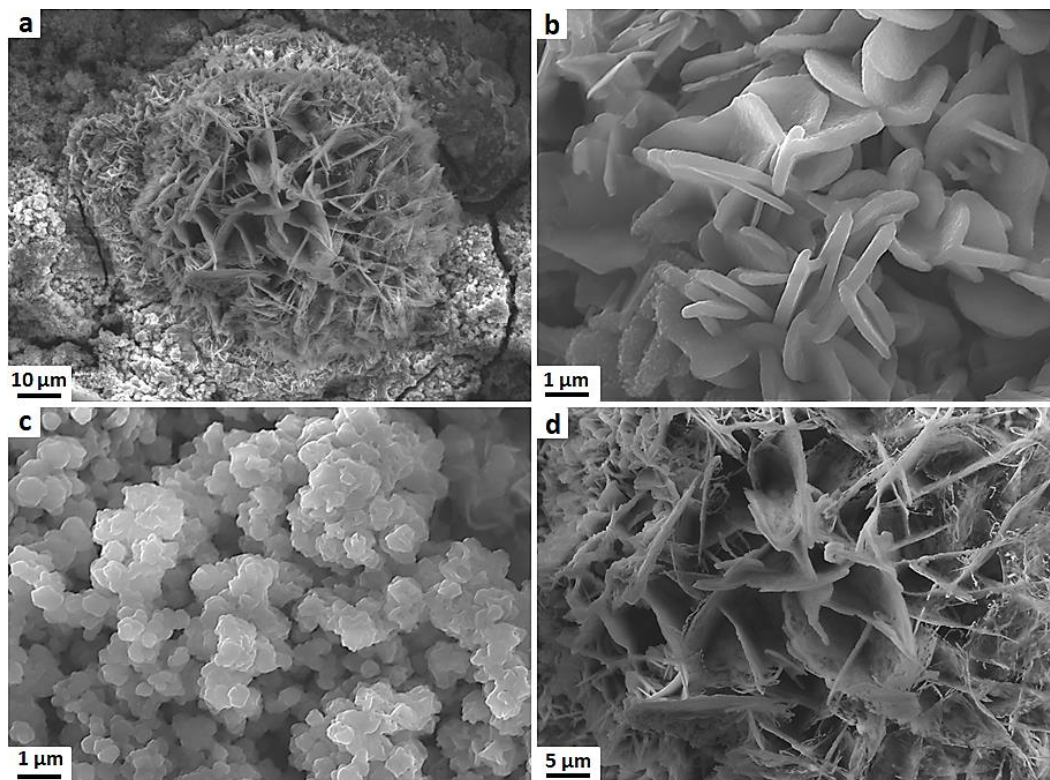


Figura 5.13 – Imagens SE-MEV obtidas da superfície do eletrodo após a reação EF mostrando diferentes morfologias dos produtos de oxidação que se formam durante a reação EF. Condições operacionais: $\text{pH} = 4$, $j = 4 \text{ mA/cm}^2$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 669 \text{ mg/L}$

As imagens apresentadas na Figura 5.13 (b), (c) e (d) confirmam que morfologias heterogêneas foram produzidas na mesma região da superfície do eletrodo (a). Resultados semelhantes foram observados também em estudos anteriores do grupo de pesquisa (SANTOS *et al.*, 2019), porém sem aplicação de corrente elétrica (processo Fenton Zero – FZV/ H_2O_2).

5.3.2

Planejamento fatorial: avaliação de eficiência e análise estatística dos dados

A avaliação estatística sobre a eficiência do processo EF a partir do planejamento fatorial proporciona a obtenção de informações sobre os efeitos das variáveis independentes as quais possibilitam a tomada de decisões para aumentar a eficiência do processo EF como tratamento terciário de efluentes da indústria de celulose e papel.

Assim, apresenta-se nas seções que se seguem, a avaliação estatística dos dados obtidos, assim como o efeito de cada variável independente para as variáveis resposta. Também são apresentadas a variação de pH e da concentração de ferro em solução, durante as reações e o consumo energético calculado.

5.3.2.1

Avaliação estatística

Com auxílio do software Statistica, pôde-se avaliar a significância do efeito de cada parâmetro operacional, assim como suas interações, na remoção de COD, remoção de compostos lignínicos e remoção de cor verdadeira, pelo processo EF, nas condições operacionais determinadas, segundo o planejamento fatorial. Maior atenção foi dada para as respostas referentes à remoção de COD, uma vez que para a remoção de compostos lignínicos e cor as respostas podem estar sujeitas a interferências observadas na análise espectrofotométrica desses parâmetros. Além do que a variável-resposta COD manifesta relação direta sobre a concentração dos compostos lignínicos e a cor.

Na Tabela 5.7 são apresentados os valores calculados para o efeito¹ e p-valor², considerando-se os resultados obtidos para 20 minutos de reação e significância de 90%. As Figuras 5.14, 5.15 e 5.16 apresentam os gráficos de Pareto para remoção

¹ Medida estatística sobre a magnitude de variação na variável dependente ao se modificar a variável independente (NAKAGAWA & CUTHILL, 2007).

² Também chamada de Probabilidade de significância, expressa a probabilidade de se obter valor igual ao observado sob hipótese nula (NAKAGAWA & CUTHILL, 2007).

de COD, remoção de compostos lignínicos e remoção de cor verdadeira, respectivamente, permitindo-se avaliar quais variáveis independentes e/ou suas interações têm maior relevância para as variáveis dependentes.

Tabela 5.7 - Efeitos e p-valor das variáveis independentes e suas interações na remoção de COD, de compostos lignínicos (Abs_{280nm}) e de cor verdadeira (Abs_{456nm}) pelo processo eletro-Fenton

Variáveis	Remoção de								
	COD			Compostos Lignínicos (Abs_{280nm})			Cor Verdadeira (Abs_{456nm})		
	Efeito	Erro	p-valor	Efeito	Erro	p-valor	Efeito	Erro	p-valor
Interação entre as três variáveis	-0.07	0.01	0.10	-0.15	0.04	0.19	-0.14	0.06	0.36
pH inicial	-0.09	0.03	0.06	-0.10	0.09	0.37	0.01	0.13	0.97
Relação H_2O_2:COD	-0.10	0.03	0.04	-0.17	0.09	0.16	-0.03	0.13	0.85
Dens. Corrente	0.28	0.03	0.03	0.58	0.09	0.01	0.71	0.13	0.01
pH inicial e Relação H_2O_2:COD	0.06	0.03	0.15	0.11	0.09	0.33	0.09	0.13	0.55
pH inicial e Dens. Corrente	0.04	0.03	0.32	0.13	0.09	0.25	0.01	0.13	0.96
Relação H_2O_2:COD e Dens. Corrente	0.02	0.03	0.50	0.06	0.09	0.19	-0.03	0.13	0.86

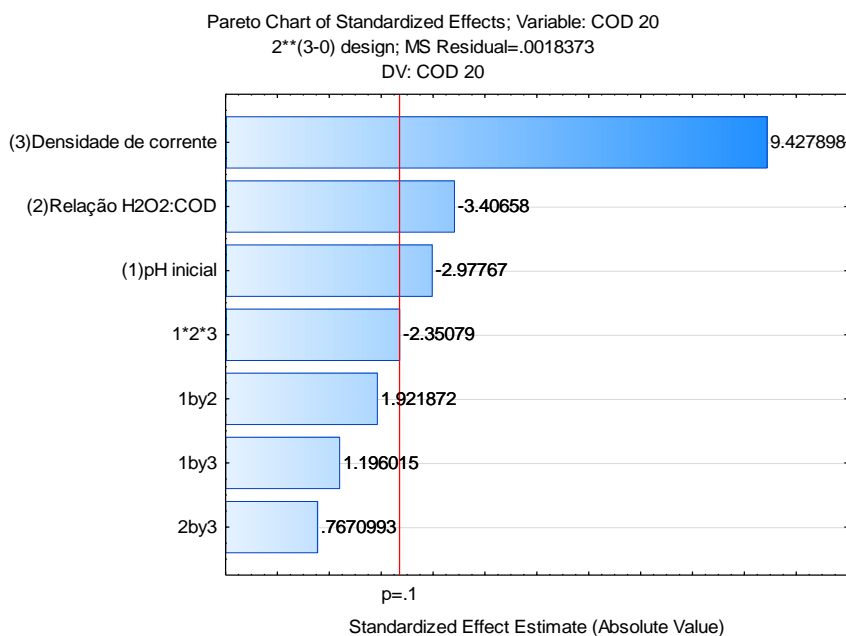


Figura 5.14 – Gráficos de Pareto, influência das variáveis independentes e suas interações no processo EF para remoção de COD, b) remoção de compostos lignínicos e c) remoção de cor verdadeira

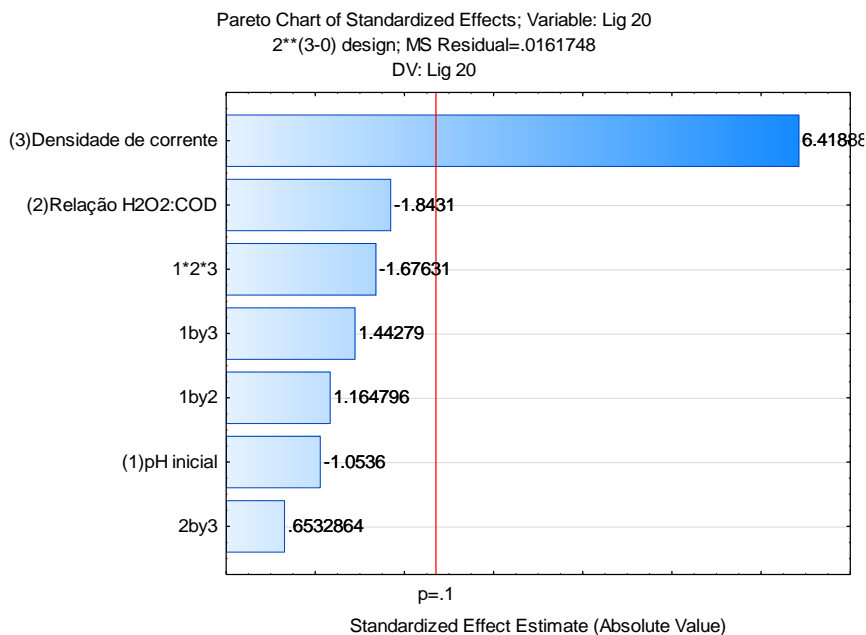


Figura 5.15 – Gráficos de Pareto, influência das variáveis independentes e suas interações no processo EF para remoção de compostos lignínicos

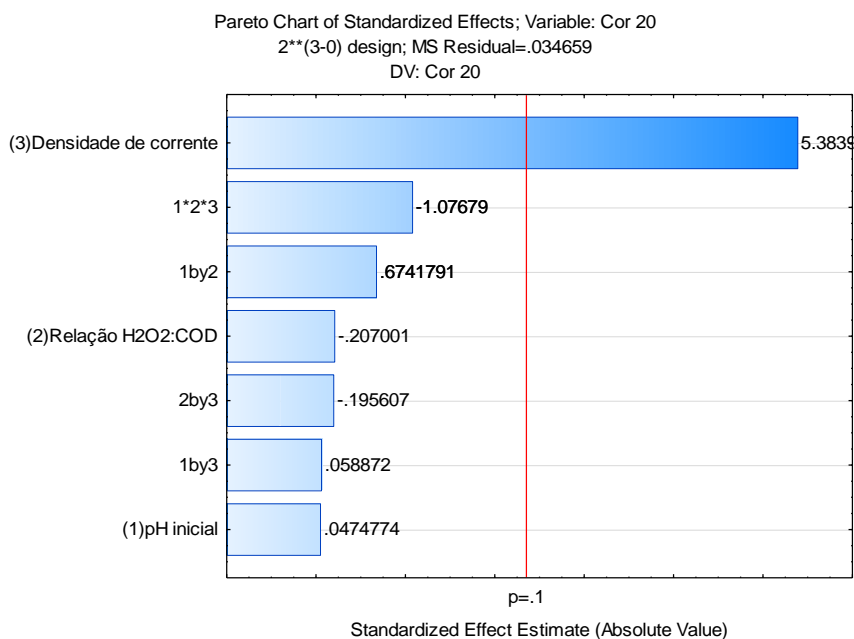


Figura 5.16 – Gráficos de Pareto, influência das variáveis independentes e suas interações no processo EF para remoção de cor verdadeira

Foi verificado que apenas variável densidade de corrente apresenta efeito positivo e significativo ($p \leq 10\%$) sobre a remoção dos três parâmetros de interesse no processo EF (COD, compostos lignínicos e cor verdadeira).

Especificamente para a remoção de COD, observa-se, no entanto, que as variáveis pH inicial e relação H_2O_2 :COD também apresentam efeito significativo, porém negativo.

Esta observação é confirmada pelos resultados dos gráficos de Pareto, nas Figuras 5.14 – 5.16. Assim, o ajuste da densidade de corrente influencia significativamente na eficiência do processo EF para o tratamento deste efluente, observando-se pela avaliação do efeito que, aumentando-se j , aumenta-se a eficiência de remoção do processo EF, uma vez que seu efeito é positivo (conforme indicado na coluna Efeitos, da Tabela 5.7). Estes resultados também foram observados por Babuponnusami & Muthukumar (2012) ao avaliar o processo EF.

Analogamente as variáveis pH e relação H_2O_2 :COD, apresentam um efeito negativo, ou seja, menores valores de pH e dosagem de H_2O_2 implicam em um aumento na eficiência de remoção das variáveis dependentes no processo EF, especialmente na remoção de COD, em que esse efeito tem significância estatística ($p < 10\%$). Resultados semelhantes são reportados na literatura (BRINK, SHERIDAN & HARDING, 2017, FARD & BARKDOLL, 2018, ZHANG, RAN & WU, 2012).

Os gráficos de superfície para as interações entre as variáveis independentes no processo EF, para remoção de COD, remoção de compostos lignínicos e remoção de cor verdadeira, obtidos pelo software Statistica, são apresentados nas Figuras 5.17 a 5.25.

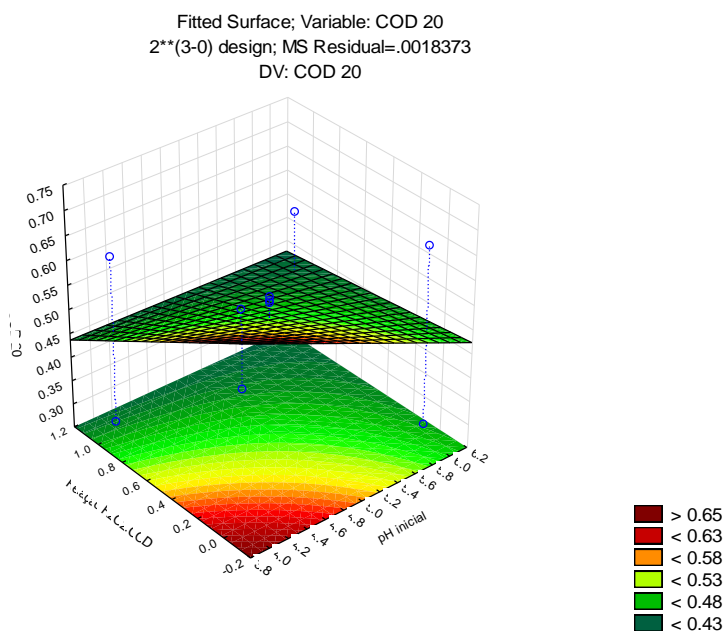


Figura 5.17 – Gráfico de superfície da interação entre as variáveis relação H_2O_2 :COD (0 para 1:1 e 1, para 2:1) e pH inicial para a remoção de COD

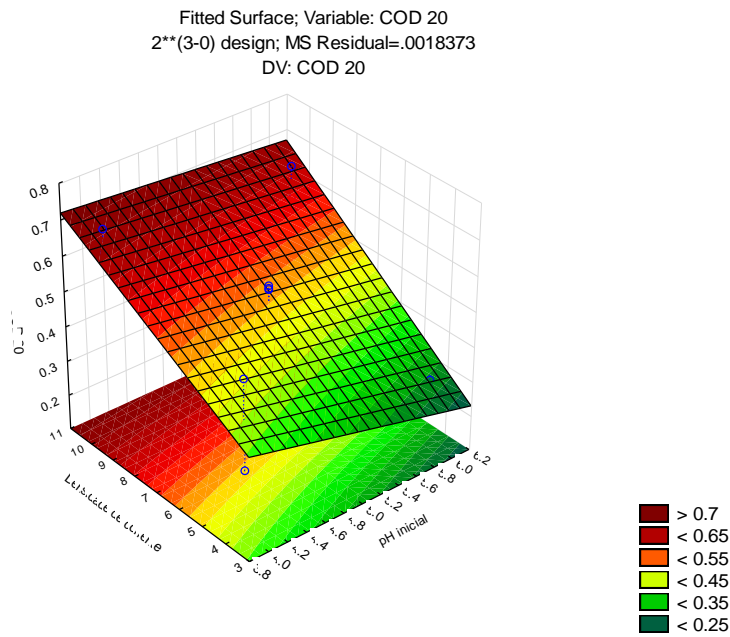


Figura 5.18 – Gráfico de superfície da interação entre as variáveis relação Densidade de corrente e pH inicial para a remoção de COD

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1812699/CA

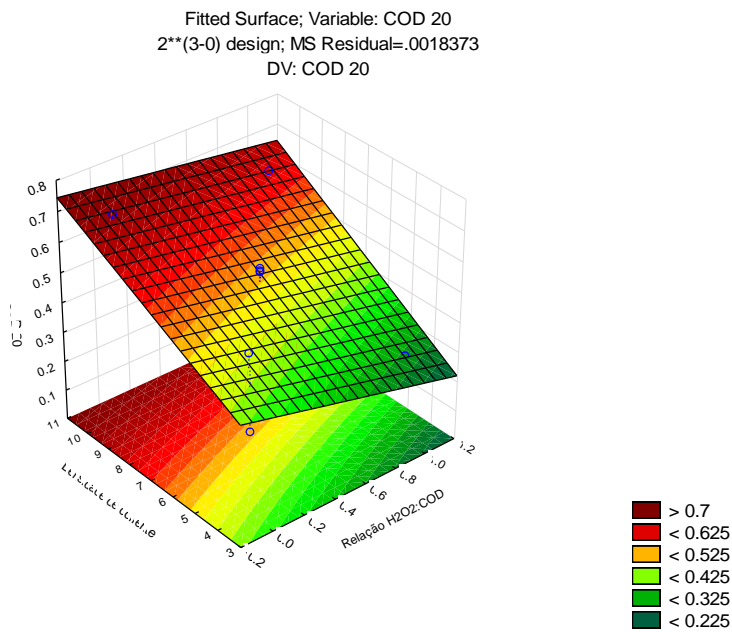


Figura 5.19 – Gráfico de superfície da interação entre as variáveis densidade de corrente e relação H₂O₂:COD (0 para 1:1 e 1, para 2:1) para a remoção de COD

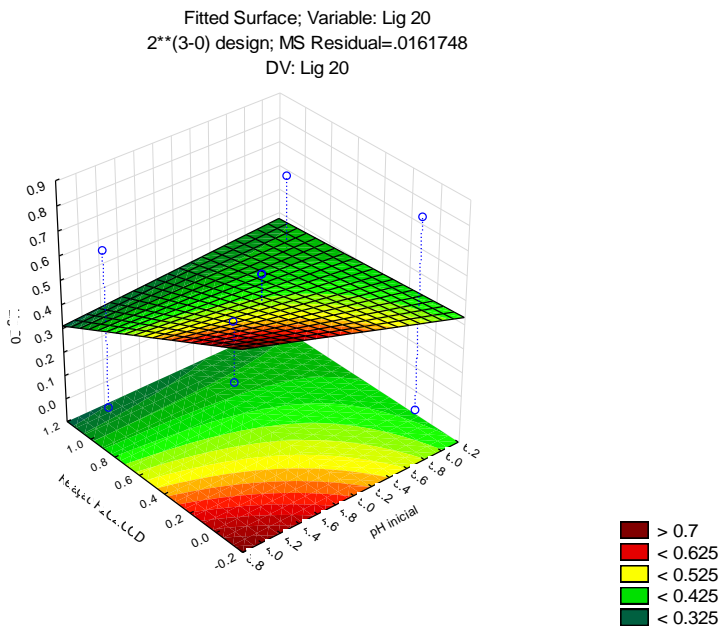


Figura 5.20 – Gráfico de superfície da interação entre as variáveis relação H₂O₂:COD (0 para 1:1 e 1, para 2:1) e pH inicial para a remoção de compostos lignínicos (Abs_{280nm})

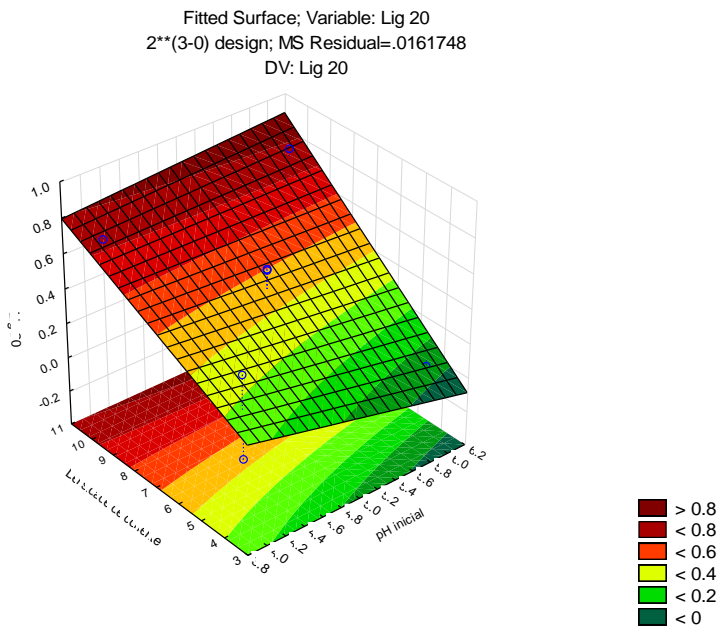


Figura 5.21 – Gráfico de superfície da interação entre as variáveis densidade de corrente e pH inicial para a remoção de compostos lignínicos (Abs_{280nm})

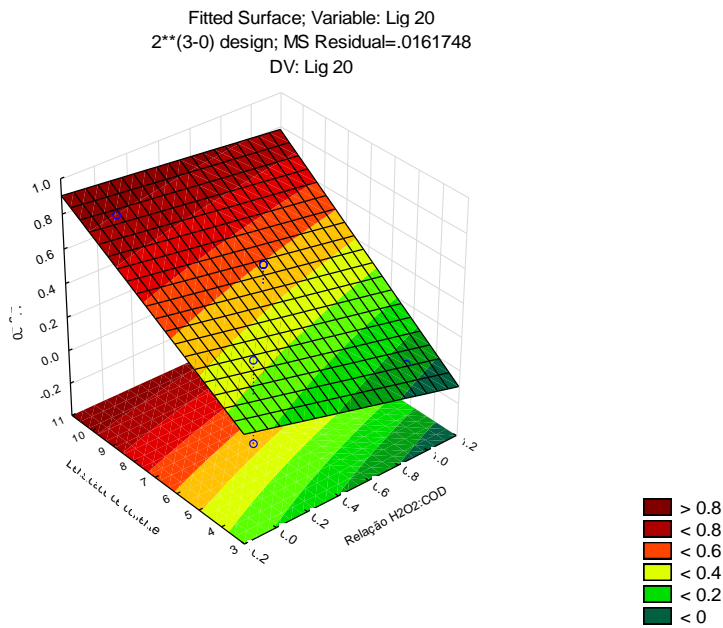


Figura 5.22 – Gráfico de superfície da interação entre as variáveis densidade de corrente e relação H₂O₂:COD (0 para 1:1 e 1, para 2:1) para a remoção de compostos lignínicos (Abs_{280nm})

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1812699/CA

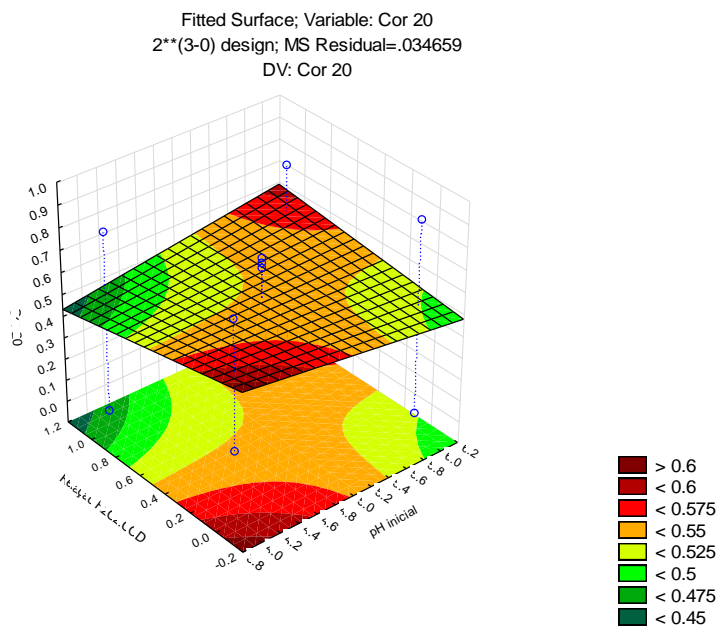


Figura 5.23 – Gráfico de superfície da interação entre as variáveis relação H₂O₂:COD (0 para 1:1 e 1, para 2:1) e pH inicial para a remoção de cor verdadeira (Abs_{456nm})

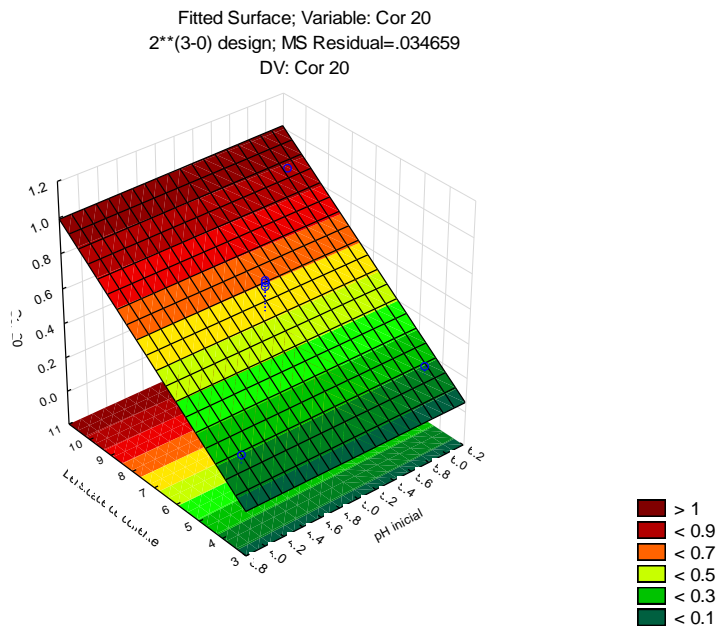


Figura 5.24 – Gráfico de superfície da interação entre as variáveis densidade de corrente e pH inicial para a remoção de cor verdadeira (Abs_{456nm})

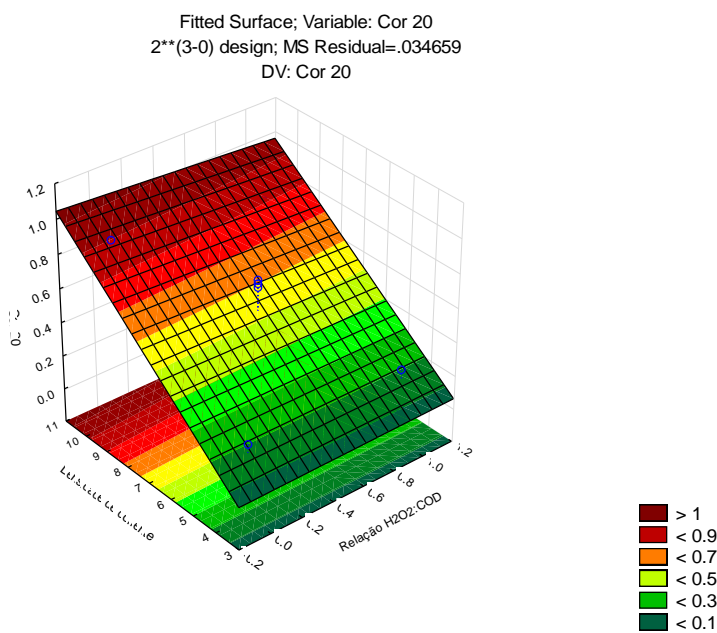


Figura 5.25 – Gráfico de superfície da interação entre as variáveis densidade de corrente e relação $H_2O_2:COD$ (0 para 1:1 e 1, para 2:1) para a remoção de cor verdadeira (Abs_{456nm})

Compreende-se, portanto, que a melhor configuração operacional a se utilizar é através de menor valor de pH e relação $H_2O_2:COD$ e densidade de corrente elevada. Contudo, o aumento na densidade de corrente causa proporcional aumento no consumo energético (GÜMÜŞ & AKBAL, 2016), então, nesse quesito há de se observar o benefício versus o custo.

5.3.2.2

Remoção de COD

Uma vez que uma eficiente remoção de COD indica uma maior eficiência na mineralização dos compostos orgânicos presentes no efluente, pode-se considerar que esta variável dependente é uma das mais importantes a se avaliar em processos de tratamento de efluentes. Nas seções a seguir serão discutidos os efeitos das variáveis independentes na remoção de COD.

5.3.2.2.1

Efeito da variável pH inicial sobre a remoção de COD

A Figura 5.26 apresenta a influência da variável pH inicial na remoção de COD, a partir da comparação dos resultados em pH inicial 4 e 6, com semelhantes configurações operacionais.

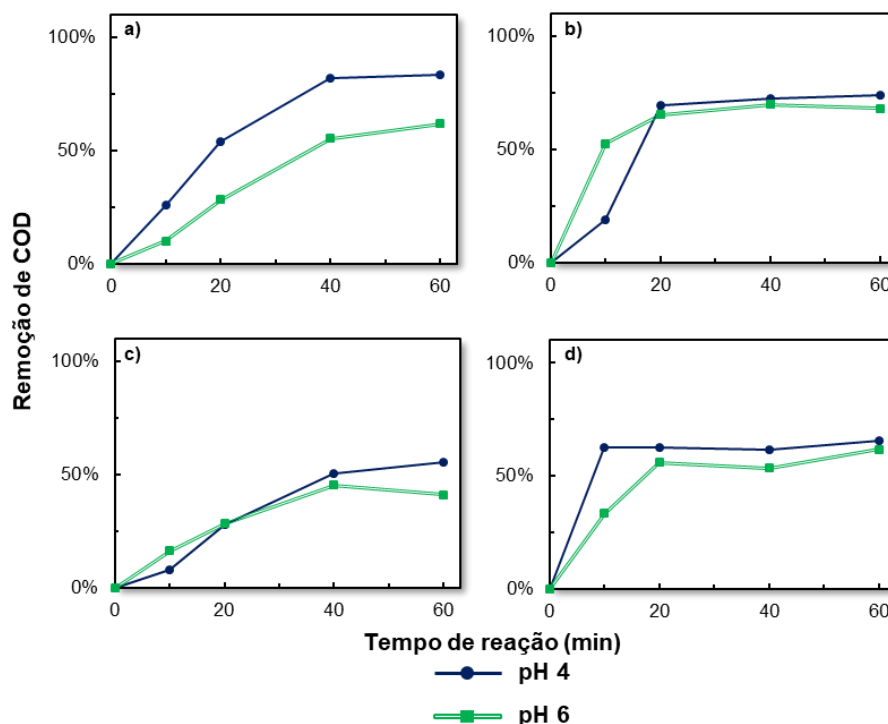


Figura 5.26 – Avaliação da remoção de COD durante os ensaios do planejamento fatorial, comparando-se o efeito do pH inicial. (a) relação $H_2O_2:COD$ 1:1 mol/mol, $j = 4$ mA/cm² (b) relação $H_2O_2:COD$ 1:1 mol/mol, $j = 10$ mA/cm² (c) relação $H_2O_2:COD$ 2:1 mol/mol, $j = 4$ mA/cm² (d) relação $H_2O_2:COD$ 2:1 mol/mol, $j = 10$ mA/cm²

Como observado pela análise estatística, o pH inicial apresenta efeito negativo significativo para a remoção de COD. Em especial no gráfico (a), vê-se

diferença, acima de 20%, na remoção de COD, quando se trabalha com baixa densidade de corrente e baixa relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$.

Ainda, aplicando-se alta densidade de corrente e 100% de excesso na relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ (2:1 mol/mol), conforme mostrado no gráfico (d), é possível verificar a influência do pH inicial. Ao operar no menor valor de pH inicial, apenas 10 min foram suficientes para atingir a eficiência máxima de remoção de COD, enquanto para o maior valor de pH, foi necessário o dobro desse tempo e, ainda assim, não se alcançou o mesmo valor de eficiência.

5.3.2.2.2

Efeito da variável relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$

A Figura 5.27, mostra a influência da variação da relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$, comparando-se os valores pré-determinados 1:1 e 2:1 mol/mol, nos processos com iguais valores para pH inicial e densidade de corrente.

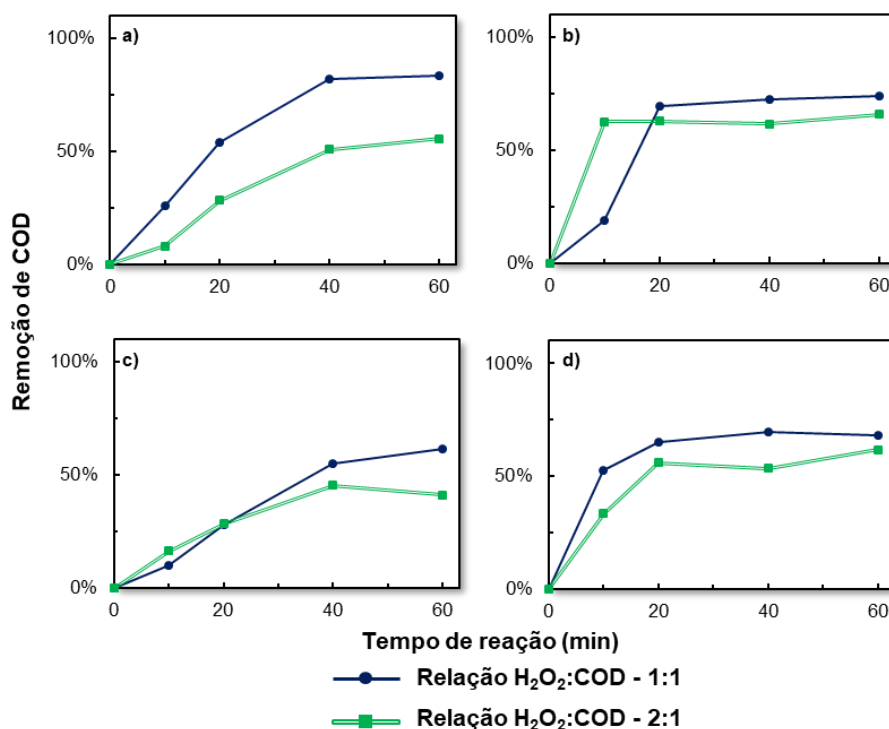


Figura 5.27 – Avaliação da remoção de COD durante os ensaios do planejamento fatorial, comparando-se o efeito da relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$. (a) pH inicial 4, $j = 4 \text{ mA/cm}^2$ (b) pH inicial 4, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ (c) pH inicial 6, $j = 4 \text{ mA/cm}^2$ (d) pH inicial 6, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$

Essa variável independente também apresentou efeito significativo sobre a eficiência de remoção de COD no processo EF. Porém, observa-se na Figura 5.27

(b – d), que a variação da dosagem de H_2O_2 apresentou um efeito mínimo na remoção efetiva da carga orgânica presente no efluente em todos os tempos para o gráfico (d), até 40 min no gráfico (c) e no gráfico (b), a partir de 20 min.

Entretanto, ao observar os resultados da Figura 5.27 (a), nota-se que dobrando a dosagem de H_2O_2 , ocorre uma diminuição na remoção de COD, ao se utilizar pH 4 e $j = 4\text{mA}/\text{cm}^2$. Isso pode ser devido ao fato de que com menor densidade de corrente há menor disponibilidade de íons ferrosos no meio aquoso. Conseqüentemente, as etapas de consumo destes íons e formação de HO^\cdot durante o processo EF que favorecem a degradação da matéria orgânica são substituídas por reações de decomposição do H_2O_2 pelos radicais hidroxila já formados (ZHANG, RAN & WU, 2012).

No gráfico da Figura 5.27 (b), por outro lado, com uma densidade de corrente maior, e dessa forma, maior disponibilidade de Fe^{2+} , aumentar a dosagem de H_2O_2 resultou em maior remoção de COD em 10 min, se comparado com o experimento com mesmas condições de pH e densidade de corrente, porém menor dosagem de H_2O_2 .

5.3.2.2.3

Efeito da variável densidade de corrente sobre a remoção de COD

A influência da variável independente densidade de corrente para remoção de COD é apresentada na Figura 5.28. A variação dos valores de j ($4\text{mA}/\text{cm}^2$ e $10\text{mA}/\text{cm}^2$) são comparados a partir de valores fixos de pH inicial e relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$.

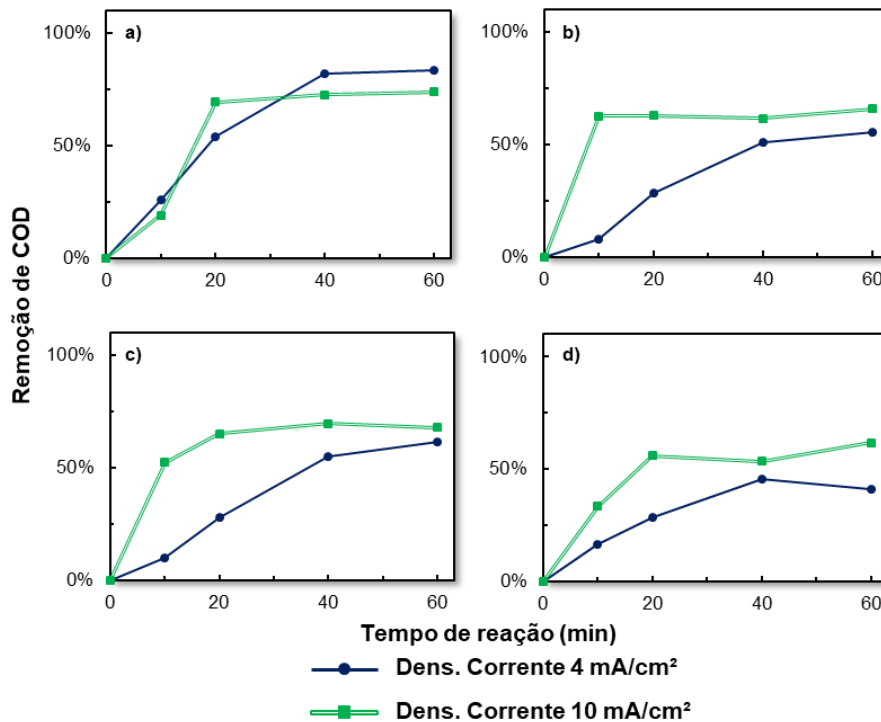


Figura 5.28 – Avaliação da remoção de COD durante os ensaios do planejamento fatorial, comparando-se o efeito da densidade de corrente. (a) pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1mol/mol (b) pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1mol/mol (c) pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1mol/mol (d) pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1mol/mol

Assim como citado anteriormente na análise estatística (Seção 5.3.2.1), observa-se a importância do efeito da densidade de corrente no processo EF. Os resultados mostrados nos gráficos (b), (c) e (d) da Figura 5.28, mostram que o aumento na densidade de corrente resulta em maior eficiência de remoção de COD e principalmente no tempo em que se observa a estabilização na remoção deste parâmetro, especialmente em pH 4 e maior dosagem de H₂O₂ (b), com tempo de 10 min.

Uma provável exceção é apresentada no gráfico (a) da Figura 5.28, indicando que o aumento na densidade de corrente influencia positivamente na velocidade média de remoção de COD até 20 min, e após esse tempo um menor valor para j resulta em maior remoção. Não obstante, ao verificar a possibilidade de diferenças significativas entre ambos os resultados observados em (a), utilizando-se o teste de ANOVA, foi obtido um p-valor de 92.6%, e portanto, é possível desconsiderar estatisticamente essas diferenças, não configurando uma exceção ao sistema.

5.3.2.3

Remoção de compostos lignínicos e cor verdadeira (Abs_{280nm} e Abs_{456nm})

Conforme discutido anteriormente, grande parte dos compostos orgânicos presentes no efluente do presente estudo (Indústria B) são compostos lignínicos, que conferem acentuada cor ao efluente. Como esses dois parâmetros (compostos lignínicos e cor) são relacionados e sua determinação neste trabalho ocorreu através de análises similares (pela medida espectrofotométrica de absorvância), o efeito das variáveis independentes nesses dois parâmetros serão discutidos em conjuntamente nesta seção.

A Figura 5.29 mostra resultados visuais de remoção de cor do efluente antes e após ajuste do pH inicial (amostras A e B, respectivamente) e após determinados tempos de reação do processo EF a partir das diferentes condições experimentais avaliadas.

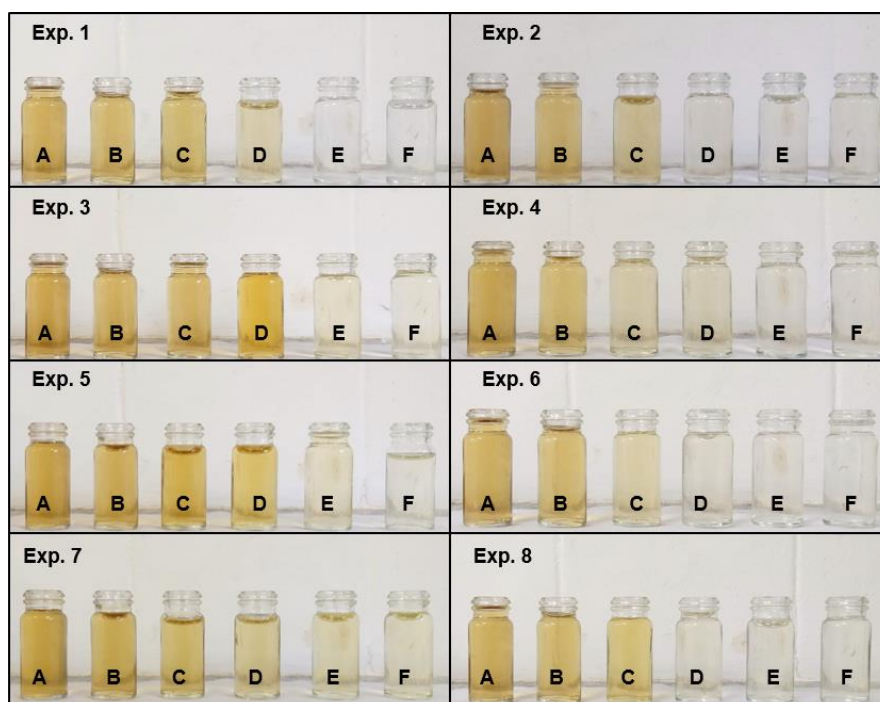


Figura 5.29 - Comparação visual na mudança de coloração do efluente durante o processo. (A) como recebido, (B) após ajuste de pH, (C) após 10 min, (D) após 20 min, (E) após 40 min e (F) após 60 min (Exp.1: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.2: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.3: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.4: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.5: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.6: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.7: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.8: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²)

Observou-se maior remoção de cor no experimento 1 (pH 4, relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 1:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$), alcançando 99% de remoção de cor e de compostos lignínicos, após 40 minutos de reação. Entretanto, os experimentos 2, 6 e 8, operados com maior valor de j (10 mA/cm^2), apresentaram boa remoção (82%, 88% e 78%, respectivamente) em apenas 20 min, como pode ser observado na Figura 5.29(D).

5.3.2.3.1

Efeito da variável pH inicial sobre a remoção de compostos lignínicos e cor verdadeira

A Figura 5.30 apresenta a influência do pH inicial (4 e 6) na remoção de compostos lignínicos a Figura 5.31, na remoção de cor verdadeira. Os valores das variáveis relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ e densidade de corrente foram mantidos fixos.

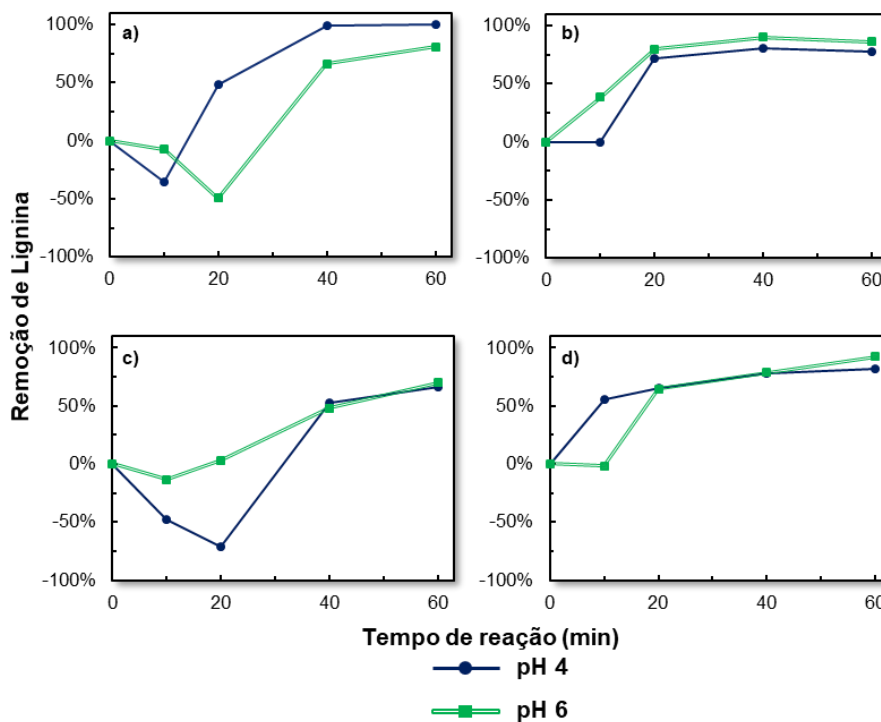


Figura 5.30 – Avaliação da remoção de compostos lignínicos ($\text{Abs}_{280\text{nm}}$) durante os ensaios do planejamento fatorial, comparando-se o efeito do pH inicial. (a) relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 1:1 mol/mol, $j = 4 \text{ mA/cm}^2$ (b) relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 1:1 mol/mol, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ (c) relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 2:1 mol/mol, $j = 4 \text{ mA/cm}^2$ (d) relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 2:1 mol/mol, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$

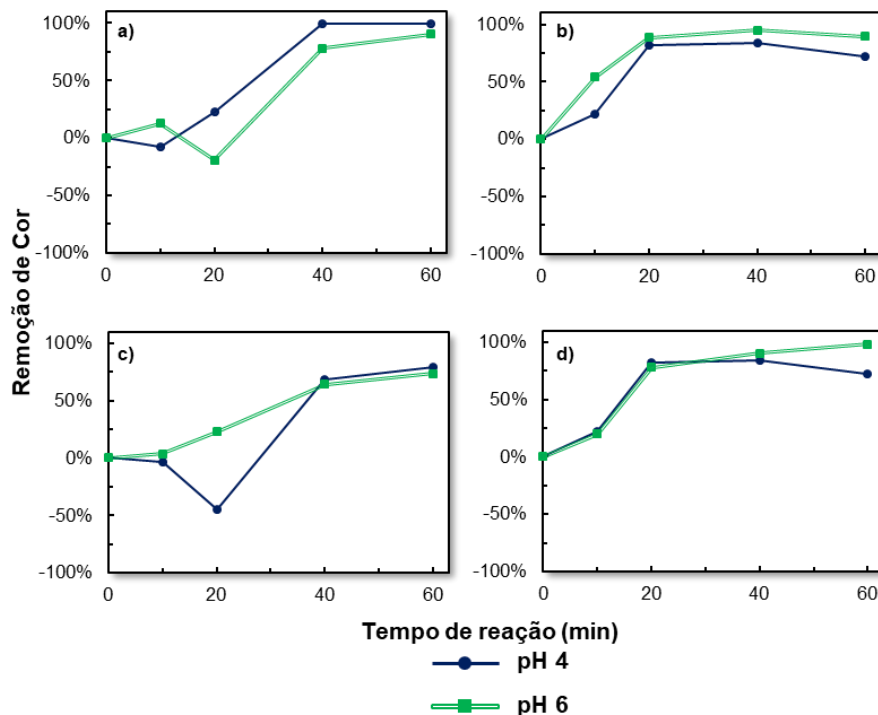


Figura 5.31 – Avaliação da remoção de cor verdadeira (Abs_{456nm}) durante os ensaios do planejamento fatorial, comparando-se o efeito do pH inicial. (a) relação $H_2O_2:COD$ 1:1mol/mol, $j = 4mA/cm^2$ (b) relação $H_2O_2:COD$ 1:1mol/mol, $j = 10mA/cm^2$ (c) relação $H_2O_2:COD$ 2:1mol/mol, $j = 4mA/cm^2$ (d) relação $H_2O_2:COD$ 2:1mol/mol, $j = 10mA/cm^2$

Os resultados apresentados nas Figuras 5.30 e 5.31 indicam que a variável pH inicial não apresenta influência significativa na remoção da cor e compostos lignínicos, corroborando com o apresentado na análise estatística. Os gráficos (c) nas figuras 5.30 e 5.31, contudo, demonstram que em menor pH, tem-se eficiência negativa – ou seja, um aumento na absorbância – nos tempos iniciais, o que pode ser devido a espécies ferrosas presentes no efluente, conforme discutido anteriormente. Este efeito não é observado no maior pH, uma vez que em pH próximo da neutralidade as espécies de ferro precipitam como hidróxidos, e não estão dissolvidas (SZPYRKOWICZ, JUZZOLINO & KAUL, 2001).

Ainda, os gráficos (b) e (d) tanto na Figura 5.30 quanto na Figura 5.31, especialmente na última, mostram que com maior valor de densidade de corrente ($10 mA/cm^2$), variar o pH inicial de 4 para 6, não resultou em diferença relevante na eficiência de remoção de absortividade a 280nm (compostos lignínicos) e a 456nm (cor verdadeira), tanto para a menor (b) quanto para a maior (d) relação $H_2O_2:COD$.

5.3.2.3.2

Efeito da variável relação H_2O_2 :COD sobre a remoção de compostos lignínicos e cor verdadeira

A Figura 5.32 apresenta um comparativo da variável relação de H_2O_2 :COD (1:1 e 2:1 mol/mol) na remoção de compostos lignínicos, e a Figura 5.33, para a remoção de cor verdadeira, em iguais condições operacionais: pH inicial e densidade de corrente.

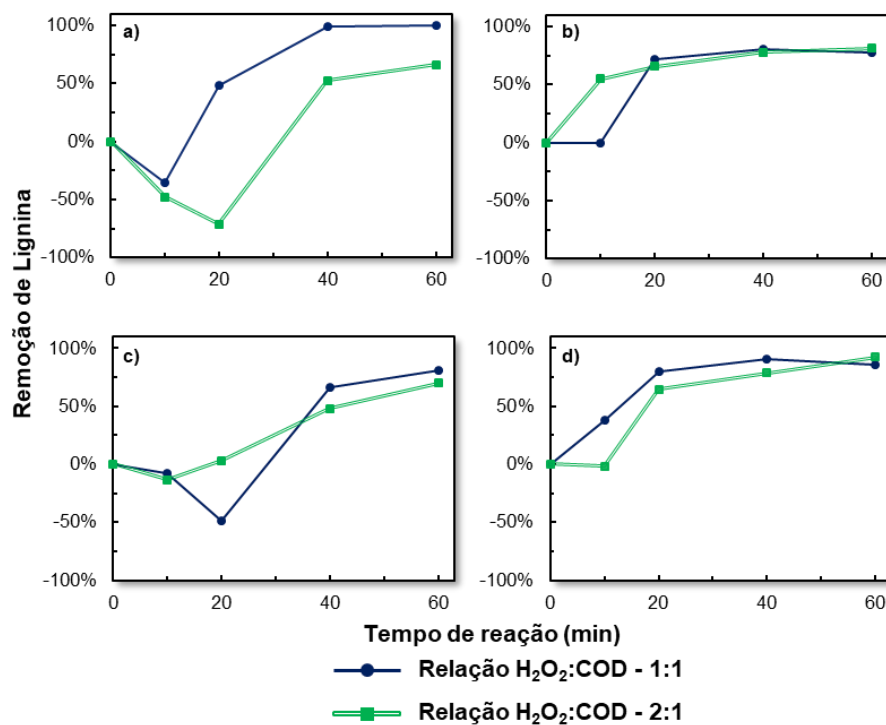


Figura 5.32 – Avaliação da remoção de compostos lignínicos (Abs_{280nm}) durante os ensaios do planejamento fatorial, comparando-se o efeito da relação H_2O_2 :COD. (a) pH inicial 4, $j = 4 \text{ mA/cm}^2$ (b) pH inicial 4, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ (c) pH inicial 6, $j = 4 \text{ mA/cm}^2$ (d) pH inicial 6, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$

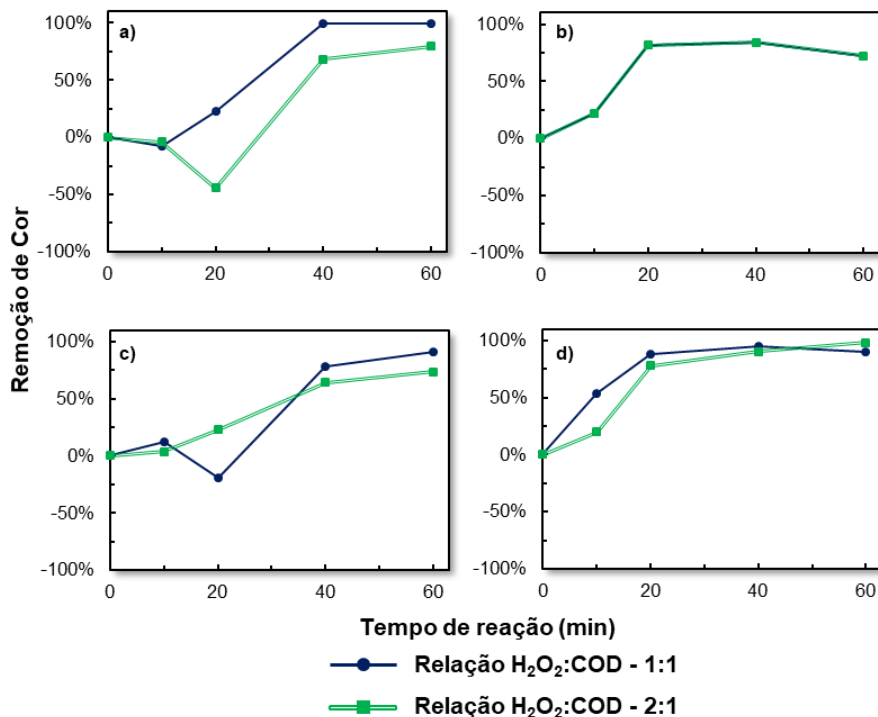


Figura 5.33 – Avaliação da remoção de cor verdadeira (Abs_{456nm}) durante os ensaios do planejamento fatorial, comparando-se o efeito da relação H_2O_2 :COD. (a) pH inicial 4, $j=4mA/cm^2$ (b) pH inicial 4, $j = 10mA/cm^2$ (c) pH inicial 6, $j = 4mA/cm^2$ (d) pH inicial 6, $j = 10mA/cm^2$

A variável relação H_2O_2 :COD tem pouco efeito na eficiência de remoção de compostos lignínicos e cor verdadeira, podendo-se observar esse comportamento pelos gráficos apresentados nas Figuras 5.32 e 5.33. Observa-se, também, que este efeito é quase nulo, quando se consideram os experimentos com maior valor para densidade de corrente, (b) e (d), tal qual se observou na discussão anterior (seção 5.3.2.3.1).

O gráfico (a), da Figura 5.32, porém, mostra que o aumento na dosagem inicial de H_2O_2 tem um efeito negativo, quando se utiliza pH inicial 4 e $4mA/cm^2$ de densidade de corrente, na remoção dos compostos lignínicos. O mesmo efeito é percebido para a remoção de cor verdadeira (Figura 5.33 (a)), porém com menor diferença.

5.3.2.3.3

Efeito da variável densidade de corrente sobre a remoção de compostos lignínicos e cor verdadeira

Para avaliar o efeito da variação de densidade de corrente, foram comparados os experimentos com semelhantes condições operacionais. A Figura 5.34 apresenta os resultados para a remoção dos compostos lignínicos e a Figura 5.35, para a remoção de cor verdadeira.

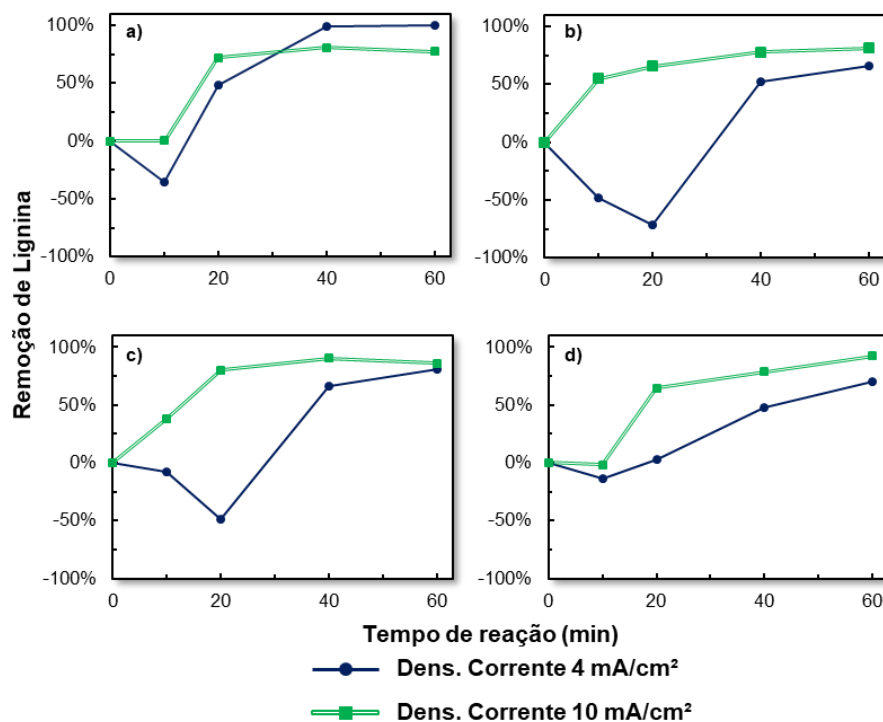


Figura 5.34 – Avaliação da remoção de compostos lignínicos (Abs280) durante os ensaios do planejamento fatorial, comparando-se o efeito da densidade de corrente. (a) pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol (b) pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol (c) pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol (d) pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol

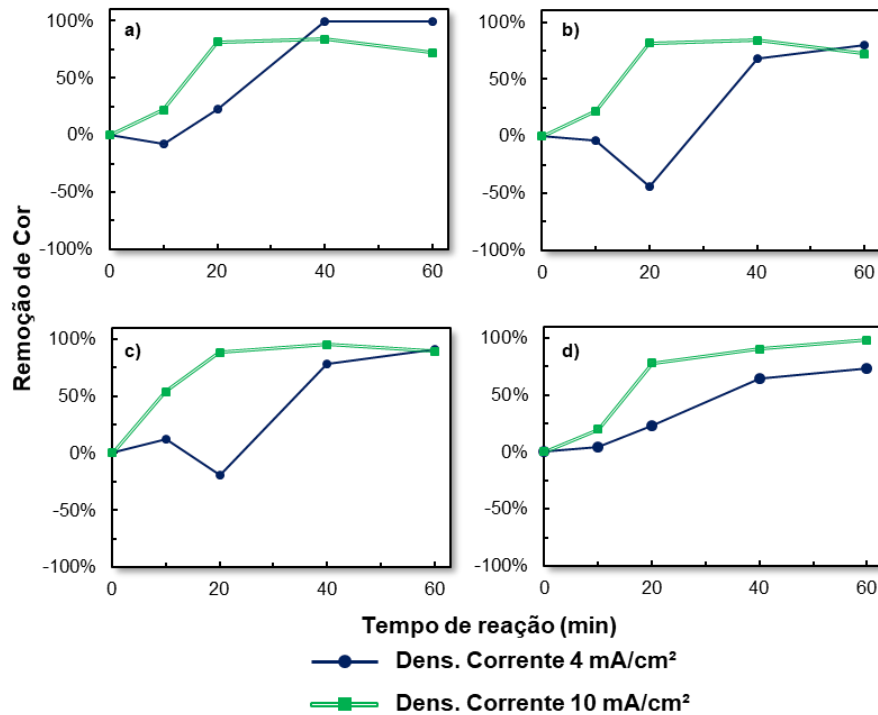


Figura 5.35 – Avaliação da remoção de cor verdadeira (Abs_{456nm}) durante os ensaios do planejamento fatorial, comparando-se o efeito da densidade de corrente. (a) pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1mol/mol (b) pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1mol/mol (c) pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1mol/mol (d) pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1mol/mol

Como observado na remoção de COD, também foi verificado pelos gráficos (b – d) das Figuras 5.34 e 5.35, que a variável independente densidade de corrente apresenta efeito significativo para a remoção de compostos lignínicos e de cor verdadeira, no processo EF. Porém, percentuais muito próximos de remoção de ambos parâmetros, são alcançados em 60 min de reação.

Os gráficos das Figuras 5.34 e 5.35 demonstram que o aumento na densidade de corrente aplicada ao processo EF, implica no aumento de eficiência do sistema. Ghanbari & Moradi (2015), também reportaram um aumento na eficiência de remoção de cor de efluente têxtil, em 40 min, de 50% para cerca de 90%, ao triplicar a densidade de corrente aplicada.

Entretanto, nos gráficos (a) indicados nas Figuras 5.34 e 5.35, os quais apresentam resultados da diferença de j , em pH inicial 4 e relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol, é possível verificar que após 40 min de reação, alcançou-se maior remoção de ambos parâmetros ao utilizar 4 mA/cm². Todavia, o teste ANOVA aplicado para estas variáveis resposta, resultou em um p-valor de 91% e 76%, para remoção de compostos lignínicos e remoção de cor verdadeira, respectivamente.

Desta forma, entende-se que as variações na eficiência de remoção destes parâmetros no processo não são estatisticamente relevantes.

5.3.2.4

Avaliação físico-química do efeito das variáveis independentes no processo EF

O efeito das variáveis independentes (pH inicial, relação $H_2O_2:COD$ e densidade de corrente) na eficiência do processo EF, do ponto de vista físico-químico, é discutido aqui em relação à remoção de COD. Isso se deve ao fato de que os três parâmetros considerados como variáveis dependentes (remoção de COD, compostos lignínicos e cor verdadeira) são inter-relacionados, e que o parâmetro COD está exposto ao menor erro experimental, conforme exposto anteriormente.

Para a variável pH inicial, foi observado um efeito negativo, conforme demonstrou a análise estatística. Este efeito negativo também foi observado em outros trabalhos envolvendo as reações de Fenton (HAMMAMI *et al.*, 2007, NIDHEESH *et al.*, 2014 e TING, LU & HUANG, 2009), os quais confirmam melhor eficiência na remoção de poluentes orgânicos quando menores valores de pH são aplicados ao sistema.

Este efeito pode ser devido à redução da concentração de íons H^+ presentes em solução aquosa ao se elevar o pH inicial. Conforme indicado na Eq. 2.2 (Seção 2.3.1), o consumo dos íons H^+ disponíveis no meio aquoso é uma das etapas fundamentais ao sistema EF para a formação de radicais com suficiente potencial oxidativo para reagir sobre a estrutura do COD. O $HO\cdot$ é a espécie radicalar de maior interesse a ser formada, devido ao seu elevado potencial oxidativo ($E_n^0 = 2.80V$). A partir desta etapa reacional, são esperadas reações em cadeia por diferentes mecanismos até o alcance da mineralização (total ou parcial) do conteúdo orgânico, conforme apresentado nas Eqs. 2.9 – 2.11 (Seção 2.3.1.1).

O efeito da dosagem de H_2O_2 nos processos baseados nas reações de Fenton pode ser positivo até determinadas dosagens, sendo negativas ao se exceder essas dosagens, como apontado na Seção 2.3.2.5. Uma vez que, apesar do reagente H_2O_2 favorecer reações de formação do radical hidroxila (Eq. 2.2) e reações de regeneração de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Eq. 2.3 e 2.4), dosagens em excesso podem favorecer

reações sequestrantes do radical hidroxila, conforme Eq. 2.13 (NIDHEESH & GANDHIMATHI, 2012 e ZHANG *et al.*, 2007).

Desta forma, as dosagens de H₂O₂ utilizadas neste estudo, representadas pelas relações H₂O₂:COD, demonstraram um efeito negativo, onde a maior dosagem provavelmente favoreceu reações sequestrantes de HO[•], diminuindo assim a eficiência do processo EF em comparação aos experimentos operados com menor dosagem deste reagente.

O efeito positivo observado para a variável *j* era esperado, conforme apontado na Seção 2.3.2.3, uma vez que a corrente elétrica é a força motriz na transferência de elétrons, apresentando-se como um fator decisivo no desempenho de processos eletrolíticos. Em especial nos processos EF em que há eletro-geração dos íons ferrosos, o aumento de *j* contribui para o aumento destes íons (conforme mostrado na Eq. 2.21 e 2.22) e ainda favorece a reação de eletro-regeneração dos íons férricos a íons ferrosos (Eq. 2.18).

Tal qual para a dosagem de H₂O₂, a concentração de íons ferrosos em solução também pode apresentar efeito positivo e negativo, por favorecer as reações de formação de radicais hidroxila (Eq. 2.2) ou reações sequestrantes destes radicais (Eq. 2.12). A partir dos resultados obtidos neste estudo, é possível relacionar a densidade de corrente à concentração de ferro dissolvido observado, visto que a concentração de íons ferrosos liberados em solução é dependente da densidade de corrente aplicada ao sistema. Desta forma, os valores adotados para *j* no presente estudo resultaram em efeitos positivos, favorecendo a mineralização do COD do efluente industrial, possivelmente através de reações de formação de HO[•].

5.3.2.5

Varição do pH no decorrer do processo EF

A variação do pH durante o processo EF também foi monitorada, com os resultados expressos na Figura 5.36.

Eletro-Fenton - Planejamento Fatorial

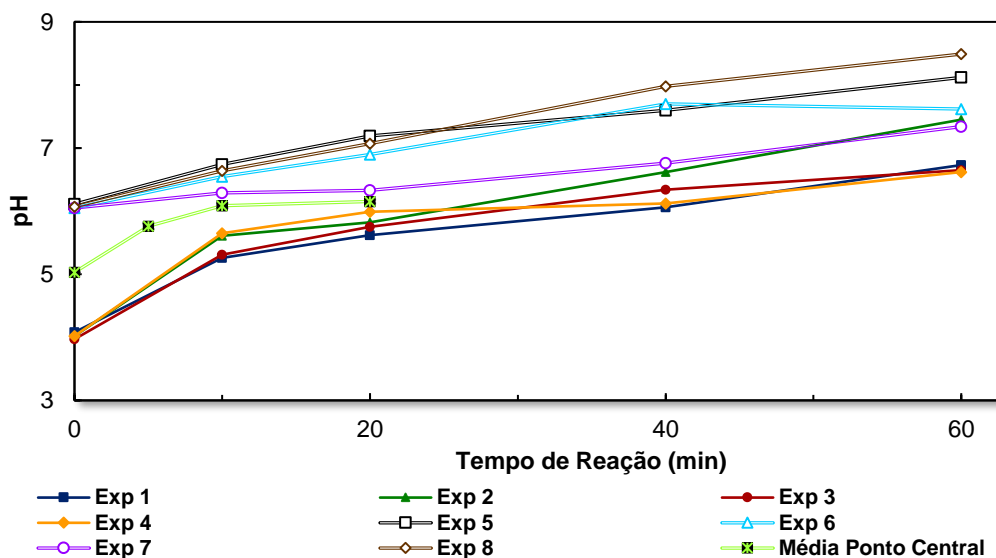


Figura 5.36 – Variação do pH durante os ensaios do planejamento fatorial (Exp.1: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.2: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.3: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.4: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.5: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.6: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.7: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.8: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Ponto Central: pH inicial 5, relação H₂O₂:COD 1.5:1 mol/mol e j = 7 mA/cm²)

Um aumento gradual no pH do efluente durante o processo, é mostrado na Figura 5.36. Este aumento pode ser devido às reações de formação do HO[•], que conforme Eq. 2.1 e 2.2 (Seção 2.3.1) indicam consumo de H⁺ e formação de OH⁻ nessas reações, resultando no contínuo aumento de pH da solução durante o processo EF. Outra possibilidade se dá na eletro-geração de H₂ no cátodo pela eletrólise da água (Eq. 5.1), havendo consumo do H⁺, resultando no aumento do pH da solução.



A principal vantagem observada no decorrer do processo EF é que a elevação espontânea do pH do efluente é muito útil. Isso resulta em uma menor demanda de base para subsequente ajuste do pH para a etapa necessária de remoção por precipitação de Fe(OH)₃, do ferro que entra no efluente durante a corrosão do anodo. Também é favorável para o descarte do efluente em corpo hídrico, uma vez que pela Resolução Conama 430/2011, só é permitido o descarte de efluente com pH entre 5 e 9. Ao término do processo EF, foi verificado pH final entre 6 e 7 (em

efluente com pH inicial 4). Para os experimentos ajustados para pH inicial 6, ao término do processo EF foi verificada uma elevação para pH entre 7 e 8.5. Neste contexto, não há necessidade de posterior reajuste de pH.

5.3.2.6

Variação do ferro total em solução no decorrer do processo EF

É relevante também avaliar a concentração de ferro disponível em solução durante o EF, uma vez que este é necessário para que as reações de Fenton ocorram. E também para observar o padrão de Fe de 15 mg/L em efluentes para descarte segundo a Resolução 430 do CONAMA. A Figura 5.37 apresenta a variação da concentração de ferro total durante o processo EF nas condições avaliadas.

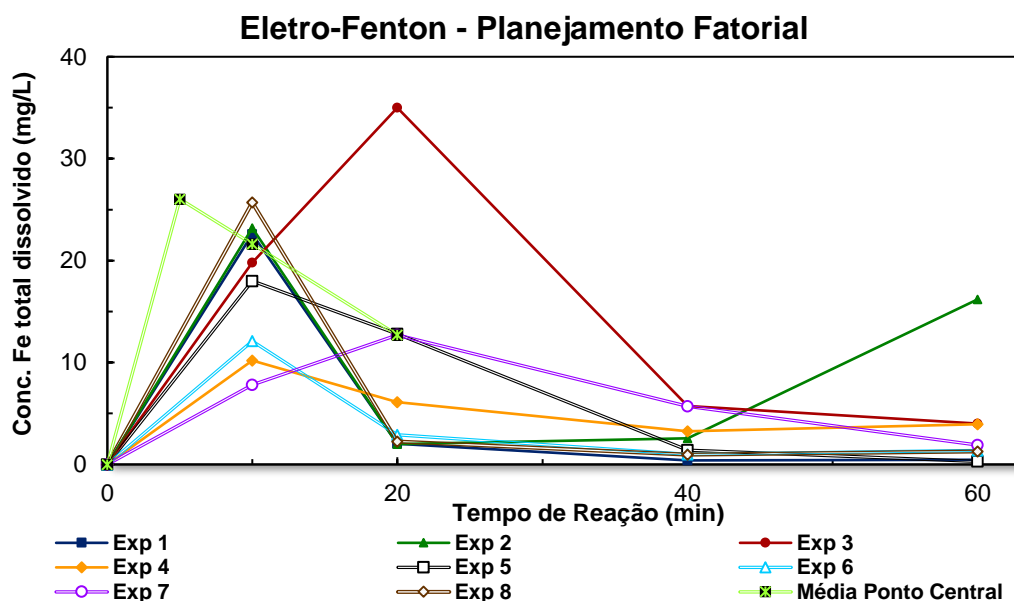


Figura 5.37 – Variação da concentração de ferro em solução durante os ensaios do planejamento fatorial (Exp.1: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.2: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.3: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.4: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.5: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.6: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.7: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.8: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Ponto Central: pH inicial 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7$ mA/cm²)

Foi observado, no primeiro tempo de reação avaliado, que há efetiva oxidação do anodo de sacrifício, liberando íons ferrosos e/ou férricos para o meio reacional, sendo diminuída a concentração nos tempos seguintes ao passo que são formadas,

pelas Equações 5.2 e 5.3, espécies não solúveis nas condições operacionais adotadas. Apenas nos experimentos 3 e 7, com iguais condições em relação à dose de H_2O_2 e densidade de corrente, foi observado que em menor pH a concentração de ferro em solução é maior que em pH mais elevado.



Correlacionando-se a Figura 5.37 e a Figura 5.8, pode-se verificar que os pontos com maior interferência nas análises de absorvância (reportando uma eficiência negativa) são os pontos com maior concentração de ferro em solução. A Figura 5.38 apresenta essa correlação para o experimento 3, como exemplo, evidenciando este comportamento.

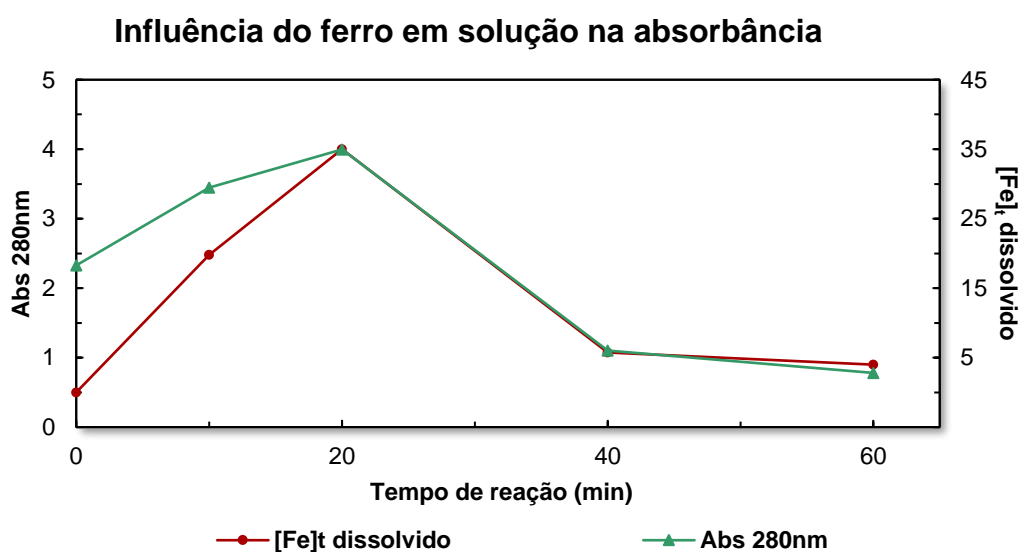


Figura 5.38 – Correlação entre concentração de ferro total dissolvido e absorvância (pH inicial = 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol, $j = 4 \text{ mA/cm}^2$)

Também é importante avaliar a concentração de ferro em solução ao final do tratamento, uma vez que é requerida pela legislação (Resolução Conama 430/2011) que o efluente a ser descartado em corpos hídricos apresentem, ao final do tratamento, $[\text{Fe}]_{\text{dissolvido}} \geq 15 \text{ mg/L}$. Neste sentido, observa-se que apenas o experimento 2 (pH inicial = 4, relação H_2O_2 :COD = 1:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$) apresenta concentração ($16.2 \pm 0.05 \text{ mg/L}$) acima do limite para descarte, em 60

min. Em 40 min, contudo, para todas as configurações operacionais avaliadas não se ultrapassou o limite para descarte.

5.3.2.7

Consumo energético ao longo do processo

O principal custo operacional relacionado a processos eletroquímicos é o custo energético. Assim, é importante a avaliação do mesmo para determinação das melhores configurações operacionais. Desta forma, apresenta-se nas Figuras 5.39, 5.40 e 5.41 os valores calculados para consumo energético do processo EF quanto ao volume de efluente tratado, remoção de COD e remoção dos compostos lignínicos, respectivamente.

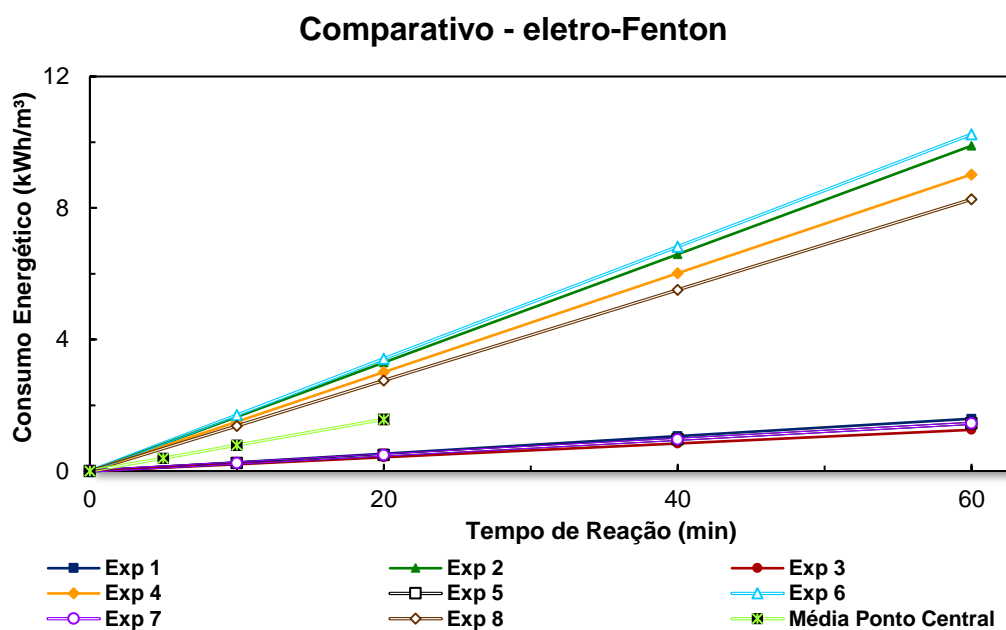


Figura 5.39 – Variação no consumo energético do processo EF em relação ao volume de efluente tratado (Exp.1: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.2: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.3: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.4: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.5: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.6: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Exp.7: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²; Exp.8: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10$ mA/cm²; Ponto Central: pH inicial 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7$ mA/cm²)

Comparativo - eletro-Fenton

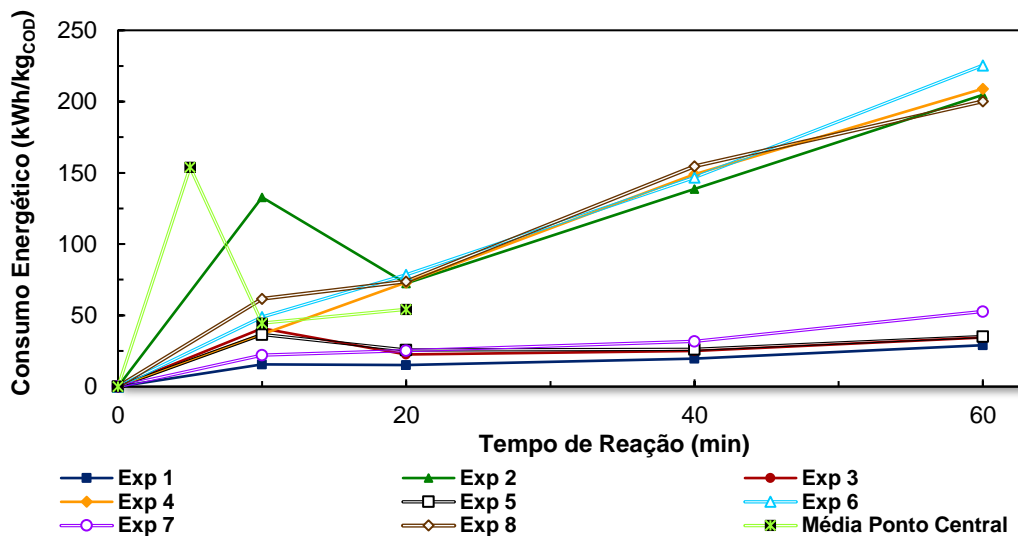


Figura 5.40 – Variação no consumo energético do processo EF em relação a remoção de COD (Exp.1: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.2: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.3: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.4: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.5: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.6: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.7: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.8: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Ponto Central: pH inicial 5, relação H₂O₂:COD 1.5:1 mol/mol e j = 7 mA/cm²)

Comparativo - eletro-Fenton

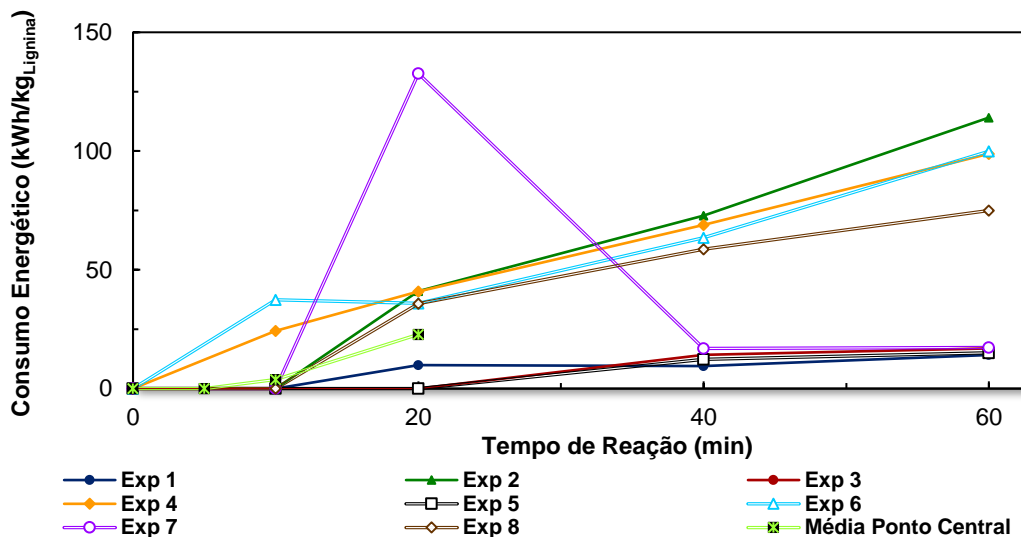


Figura 5.41 – Variação no consumo energético do processo EF em relação a remoção dos compostos lignínicos (Abs_{280nm}) (Exp.1: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.2: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.3: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.4: pH inicial 4, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.5: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.6: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Exp.7: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 4 mA/cm²; Exp.8: pH inicial 6, relação H₂O₂:COD 2:1 mol/mol e j = 10 mA/cm²; Ponto Central: pH inicial 5, relação H₂O₂:COD 1.5:1 mol/mol e j = 7 mA/cm²)

O fator de maior influência no consumo energético do processo EF é a densidade de corrente, ou intensidade de corrente, aplicada, como pode-se observar na Eq. 4.7. A Figura 5.39, indica que a diferença no valor do consumo energético (expresso em kWh/m³) é maior conforme se aumenta a densidade de corrente aplicada ao sistema.

Avaliando, ainda, apenas os resultados para maior valor de j , nota-se a influência, também, da dosagem de H₂O₂, com os maiores valores sendo relacionados àqueles experimentos que utilizaram menor relação H₂O₂:COD (Exp. 2 e 6). A condutividade do efluente também é um parâmetro relevante, uma vez que influenciará na diferença de potencial a ser aplicada.

Gümüş & Akbal (2016) avaliaram o consumo energético para o tratamento de efluente contendo fenol, pelo processo EF, reportando uma variação de 0.061 a 1.141 kWh/m³ (conforme variaram a densidade de corrente, entre 1 e 5 mA/cm²), em 5 minutos de reação. No presente estudo, porém, observou-se uma variação do consumo energético, em 5 minutos de reação, entre 0.101 e 0.825 kWh/m³, com densidade de corrente 4 e 10 mA/cm², respectivamente.

Ao expressar o consumo energético em função da remoção de COD e de compostos lignínicos, é possível verificar maiores valores de consumo energético em função das menores eficiências de remoção obtidas em determinados experimentos. Importante destacar que nos experimentos onde a velocidade de remoção aumenta depois de determinados tempos, o consumo tem uma queda acentuada, apesar de se aumentar o tempo de reação. Esse comportamento mostra que o aumento na eficiência é um fator com maior influência que o aumento no tempo de reação considerado neste estudo.

Considerando-se a configuração operacional com maior eficiência de remoção, tanto para COD (81.9%) quanto para compostos lignínicos (99.1%), experimento 1 (

Tabela 5.5), observou-se neste estudo um consumo energético de 19.7 kWh/kg_{COD} e 9.5 kWh/kg_{Lignina} e 1.1 kWh/m³ de efluente (Figura 5.42), em 40 min de reação, aplicando-se $j = 4$ mA/cm², relação H₂O₂:COD 1:1 mol/mol e pH 4.

Comparativo - eletro-Fenton (40 min)

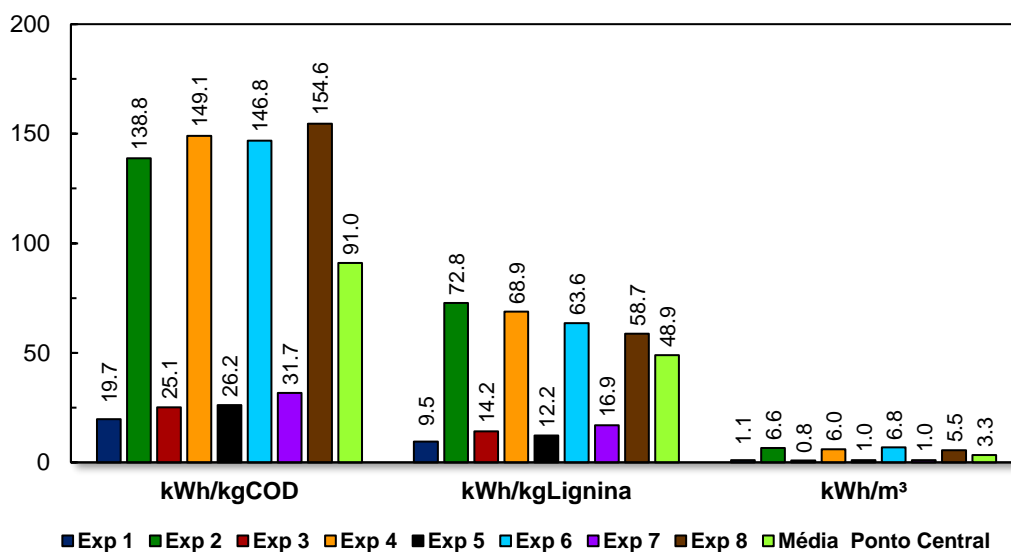


Figura 5.42 – Comparativo no consumo energético do processo EF, 40 min (Exp.1: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.2: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Exp.3: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.4: pH inicial 4, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Exp.5: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.6: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Exp.7: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$; Exp.8: pH inicial 6, relação H_2O_2 :COD 2:1 mol/mol e $j = 10 \text{ mA/cm}^2$; Ponto Central: pH inicial 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7 \text{ mA/cm}^2$)

Foi avaliado, também, por Gümüş & Akbal (2016) o consumo energético em relação a remoção de COD, obtendo-se uma variação de 0.085 a 1.479 kWh/kgCOD, aplicando-se j de 1 a 5 mA/cm², por 5 minutos, onde se observou de 87 a 97% de eficiência de remoção de COD. Ghanbari & Moradi (2015), observaram um consumo de 23.19 kWh/kgDQO, aplicando-se $j = 4.76$, em 120 min de reação, obtendo-se remoção de 71% da DQO, de efluente industrial têxtil.

5.4

Ensaio de controle

A fim de avaliar o efeito dos constituintes do processo EF e a sinergia destes, um comparativo dos processos a) utilizando apenas H_2O_2 , b) Fenton Zero (FZV/ H_2O_2), c) eletrocoagulação e d) eletro-Fenton, em condições de ponto central, realizadas em triplicata, é apresentado nesta seção. As Figuras 5.43, 5.44 e 5.45, apresentam os resultados quanto à remoção de COD, de compostos lignínicos e de cor verdadeira, respectivamente.

Comparativo - Ensaios Controle

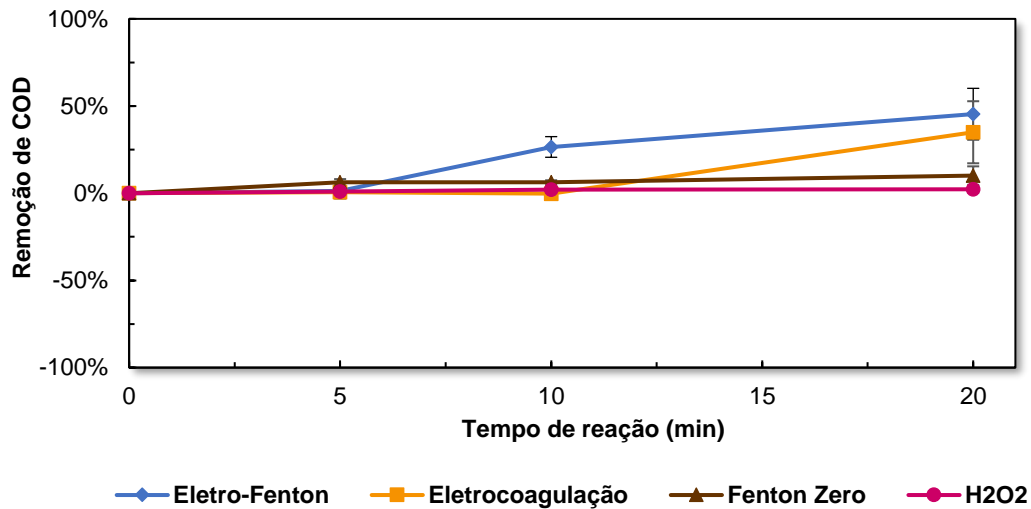


Figura 5.43 – Variação da eficiência em remoção de COD nos ensaios de controle. Condições operacionais: pH 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7 \text{ mA/cm}^2$

Comparativo - Ensaios Controle

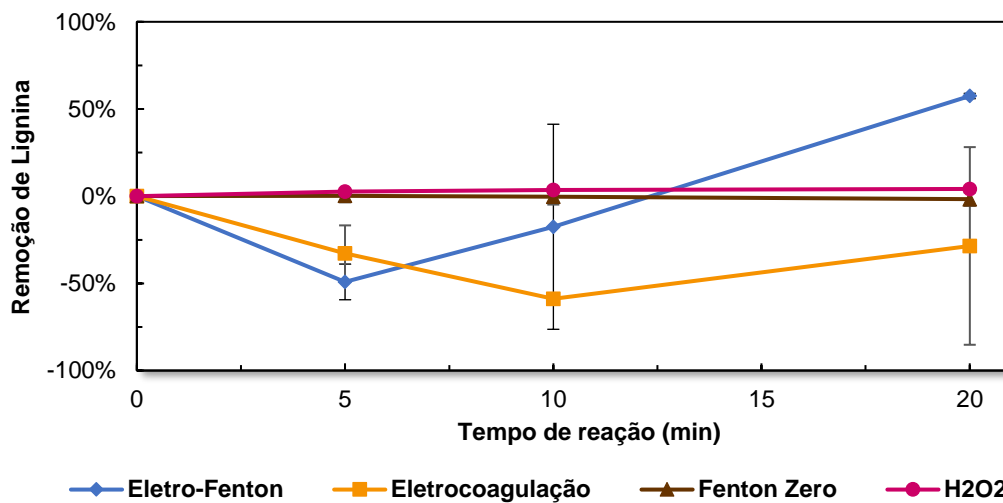


Figura 5.44 – Variação da eficiência em remoção de compostos lignínicos (Abs_{280nm}) nos ensaios de controle. Condições operacionais: pH 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7 \text{ mA/cm}^2$

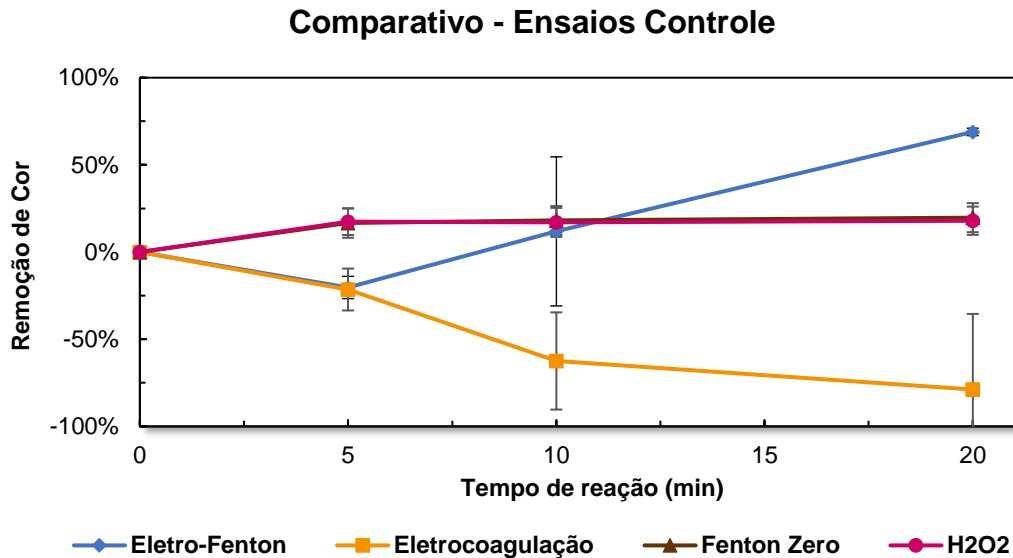


Figura 5.45 – Variação da eficiência em remoção de cor verdadeira (Abs_{456nm}) nos ensaios de controle. Condições operacionais: pH 5, relação $H_2O_2:COD$ 1.5:1 mol/mol e $j = 7 \text{ mA/cm}^2$

Os resultados do tratamento utilizando-se somente H_2O_2 , indicaram uma baixa eficiência de remoção de COD (2.2%), de compostos lignínicos (4.1%) e de cor verdadeira (18%), conforme já esperado após os ensaios de demanda de H_2O_2 , realizado na caracterização do efluente (apresentados na Seção 5.1.1).

Os resultados do processo Fenton Zero (FZV/H_2O_2), mostram também baixa eficiência na remoção de COD (10.1%), na remoção de compostos lignínicos – observando-se um aumento na absorbância, devido à presença de espécies de ferro solúveis – e na remoção de cor verdadeira (19.7%). Estudos anteriores deste grupo de pesquisa (ROCHA, 2017), no entanto, encontram valores maiores para remoção de COT (63.7%) e cor (93.5%), utilizando como fonte de ferro metálico (FZV), palha de aço. Essa baixa eficiência observada no presente estudo pode ser devido ao fato de terem sido utilizados como FZV, os eletrodos, com menor área superficial exposta quando comparada à palha de aço.

Já os processos de eletrocoagulação apresentaram melhores resultados de remoção de COD (35%). Para os parâmetros compostos lignínicos e cor, contudo, se observou uma eficiência negativa, uma vez que a alta concentração de ferro em solução, conforme mostrado na Figura 5.46, agiu como interferente nas análises de absorbância, aumentando a intensidade da cor no efluente.

Comparativo - Ensaio Controle

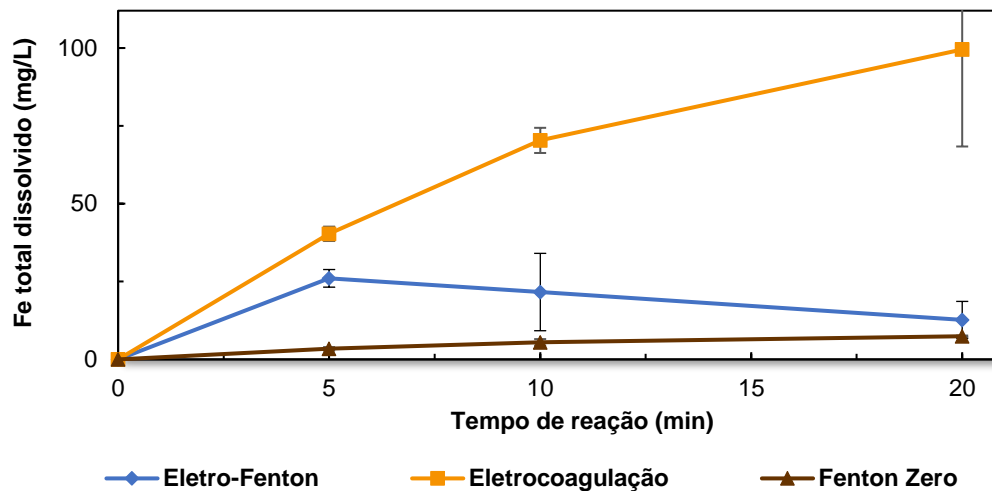


Figura 5.46 – Variação na concentração de ferro total dissolvido nos ensaios de controle

Comparando-se então os três processos discutidos anteriormente com o processo EF, é possível confirmar a sinergia do sistema EF, resultando em maior eficiência na remoção dos compostos alvo. Foi verificado que a adição do H_2O_2 no processo de eletrocoagulação – caracterizando o eletro-Fenton, tipo 3, utilizado neste trabalho – apresentou um ganho de eficiência na remoção de COD, compostos lignínicos e cor verdadeira superior ao processo eletrocoagulação.

Ao comparar o processo FZV/ H_2O_2 e eletro-Fenton, verifica-se que a aplicação de corrente elétrica também favoreceu maior fornecimento de íons ferrosos/férricos ao sistema, potencializando a remoção de cor, compostos lignínicos e COD obtidos no processo EF.

Observando-se a Figura 5.47, na qual são apresentados os consumos de H_2O_2 , e comparando-se a Figura 5.46, fica evidenciado a diminuição da concentração de ferro enquanto há maior consumo de H_2O_2 , e pela Figura 5.48, o aumento gradativo do pH, indicando a formação dos radicais hidroxila e precipitação do ferro. Ainda, pela concentração residual de ferro dissolvido e H_2O_2 observada nessas figuras, infere-se que um maior tempo de reação deve ser considerado.

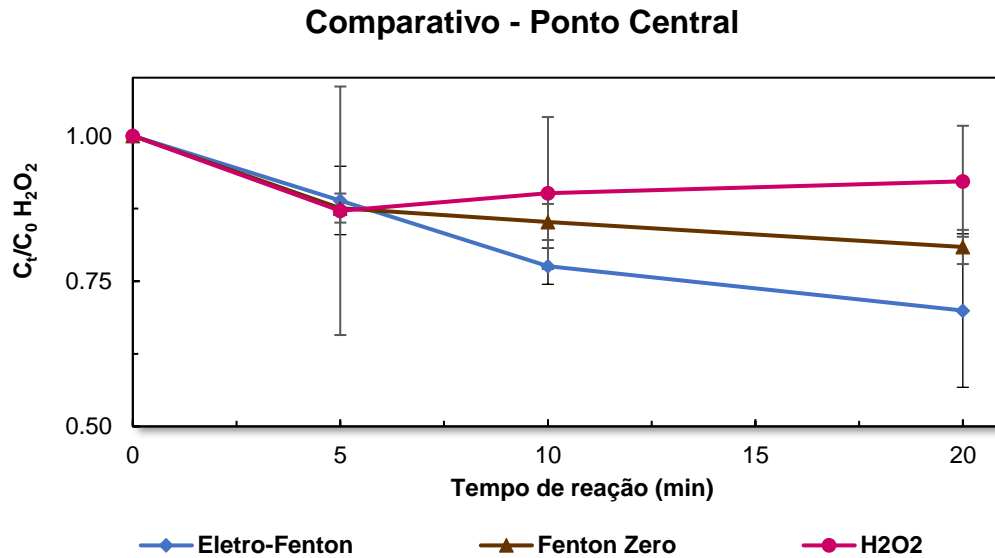


Figura 5.47 – Relação C_i/C_0 de H_2O_2 nos ensaios de controle

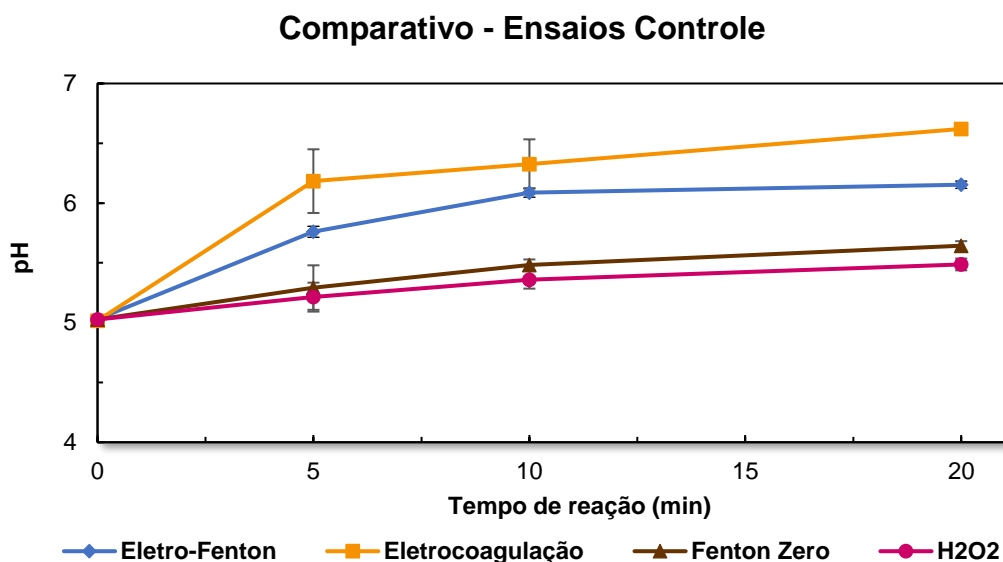


Figura 5.48 – Variação do pH nos ensaios de controle

5.5

Comparativo entre os processos eletro-Fenton e Fenton convencional

Experimento complementares para avaliar a eficiência do processo eletro-Fenton em relação ao processo Fenton convencional, a fim de se avaliar se o consumo energético requerido pelo processo EF é compensado pelo ganho em eficiência de remoção dos compostos-alvo. A Figura 5.49 mostra a eficiência de

ambos os processos na remoção de COD. A Figura 5.50 apresenta a remoção de compostos lignínicos e a Figura 5.51, a remoção de cor verdadeira.

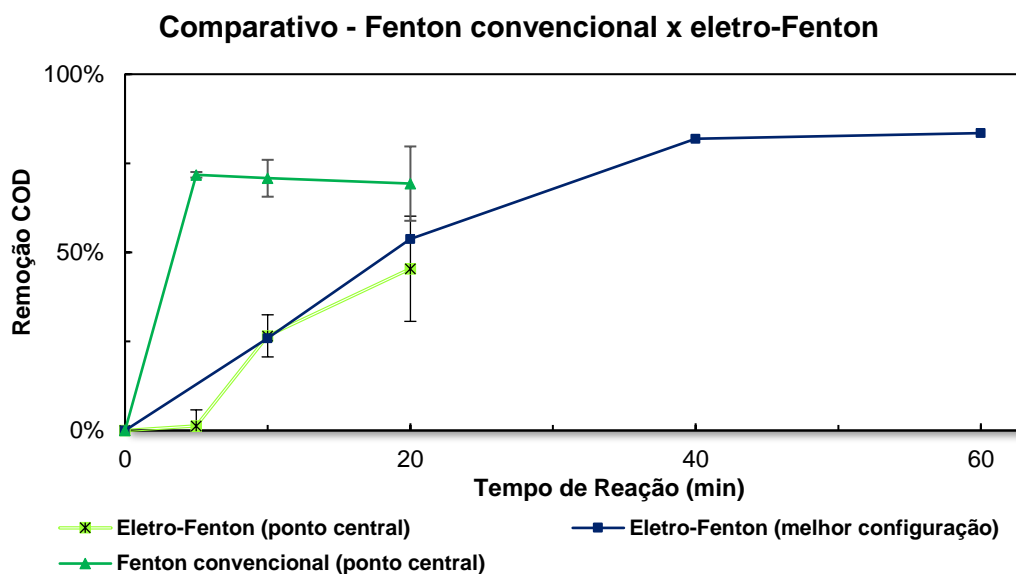


Figura 5.49 – Variação da eficiência em remoção de COD durante os processos avaliados, em condições de ponto central (pH 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7$ mA/cm²) e melhor configuração (pH 4, H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²)

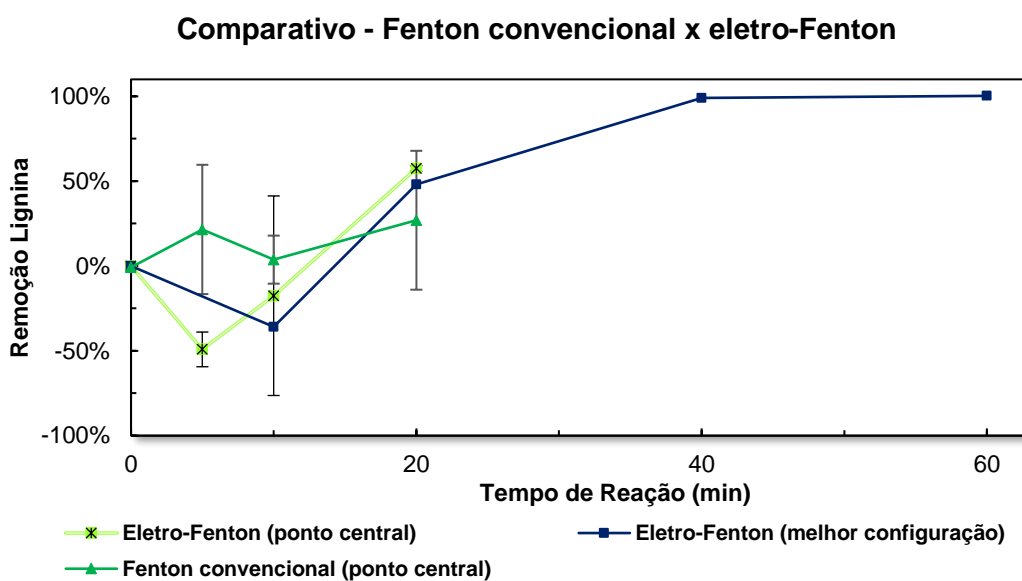


Figura 5.50 – Variação da eficiência em remoção de compostos lignínicos (Abs_{280nm}) durante os processos avaliados, em condições de ponto central (pH 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7$ mA/cm²) e melhor configuração (pH 4, H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm²)

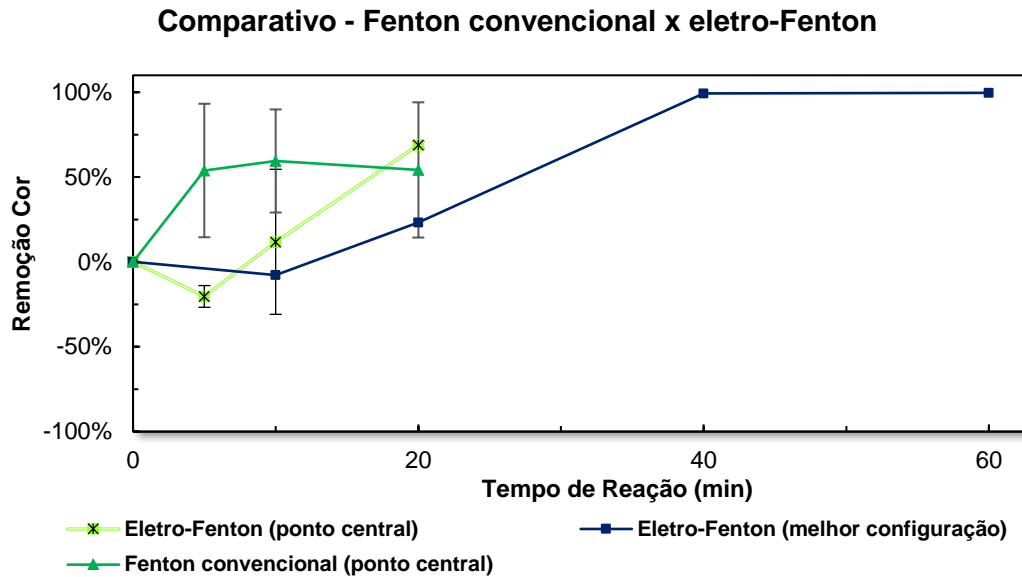


Figura 5.51 – Variação da eficiência em remoção de cor durante os processos avaliados, em condições de ponto central (pH 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol e $j = 7 \text{ mA/cm}^2$) e melhor configuração (pH 4, H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4 \text{ mA/cm}^2$)

Comparando-se os processos EF e Fenton convencional em iguais condições operacionais (ponto central), maior eficiência na remoção de COD pelo processo convencional é observada (Figura 5.49), alcançando-se a máxima remoção observada em 5 min de reação. No entanto, para a remoção de cor e compostos lignínicos, o processo eletro-Fenton se mostrou mais eficiente, porém, necessitando de 20 min, de tempo de reação, enquanto o processo convencional alcançou sua melhor eficiência em 5 min.

Comparando-se ainda, os resultados do processo convencional com o EF na melhor condição operacional, é observada maior eficiência do último, porém requerendo 40 min de reação, alcançando-se 82% na remoção de COD e 99% de eficiência na remoção de compostos lignínicos e cor. Na Figura 5.52 é mostrado um comparativo da eficiência de remoção observada nesses processos.

Comparativo - Fenton convencional x eletro-Fenton

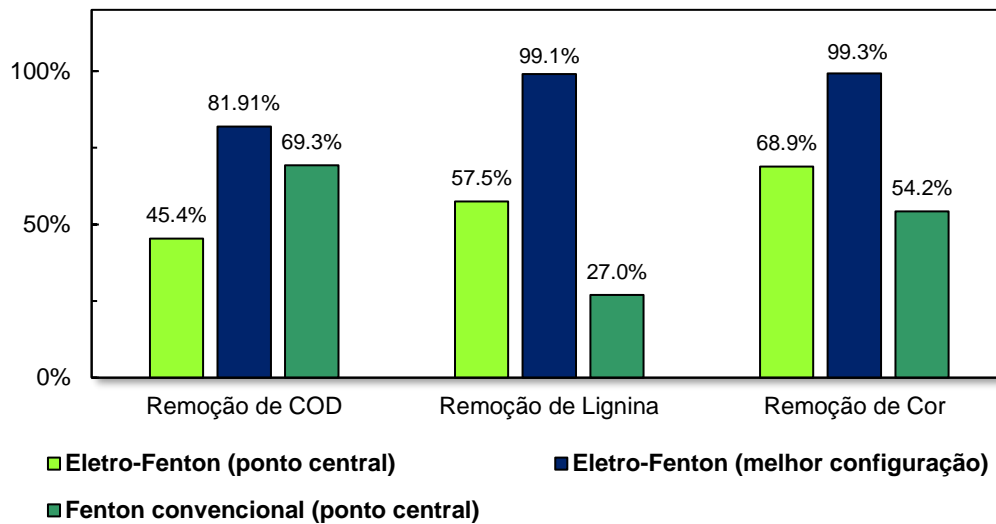


Figura 5.52 – Comparativo da eficiência em remoção entre os processos avaliados, em condições de ponto central (pH 5, relação H_2O_2 :COD 1.5:1 mol/mol, $j = 7 \text{ mA/cm}^2$ em 20 min) e melhor configuração (pH 4, H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol, $j = 4 \text{ mA/cm}^2$ em 40 min)

Gümüş & Akbal (2016) também compararam os processos EF e Fenton convencional, porém em relação à eficiência de remoção de DQO e fenol. Os autores observaram maior remoção dos compostos alvo pelo processo EF, com remoção de 95% de DQO e 96% de fenol, enquanto o processo convencional obteve remoção de 64% de DQO e 84% de fenol, em iguais condições operacionais.

Também Balabanic (2012), Brink, Sheridan & Harding (2017) e Sevimli (2005) também avaliaram o processo Fenton convencional no tratamento de efluente industrial de celulose e papel, conforme apresentado na Seção 2.4.2, e avaliaram a remoção de DQO de 75%, em 120 min e 70% em 60 min e 83% em 45 min, respectivamente. Podendo-se comparar com o presente estudo, na remoção de matéria orgânica, contudo neste estudo em relação a COD, com remoção de 69% em 20 min. Observa-se uma maior eficiência neste estudo, uma vez que a remoção é comparável e um menor tempo de reação foi requerido.

6

Conclusões

O processo eletro-Fenton foi investigado neste trabalho para o tratamento terciário de efluente biologicamente tratado da indústria de celulose e papel. Foram testadas diferentes configurações operacionais quanto ao pH inicial (4 a 6), à relação molar H_2O_2 :COD (1 a 2) e densidade de corrente (4 a 10 mA/cm²), de acordo com um planejamento fatorial 2³, avaliando-se a remoção de COD, compostos lignínicos (Abs_{280nm}) e cor (Abs_{456nm}). As conclusões são apresentadas a seguir:

- (i) Os resultados da análise estatística indicaram que as variáveis operacionais pH inicial, relação H_2O_2 :COD e densidade de corrente são estatisticamente significativas no processo EF, para remoção de COD;
- (ii) A maior influência no aumento do consumo energético é a elevação da densidade de corrente, seguida pela menor dosagem de H_2O_2 no sistema;
- (iii) Quanto ao melhor tempo de reação para o processo, observou-se para todas as configurações operacionais avaliadas, que 40 min de reação foi suficiente para o alcance máximo de eficiência do processo EF;
- (iv) O melhor resultado, avaliando-se a remoção dos compostos alvo e melhor eficiência energética, é observado para a configuração operacional: pH 4, relação H_2O_2 :COD 1:1 mol/mol e $j = 4$ mA/cm², em 40 min, remoção de 81.9% de COD, 99.1% compostos lignínicos e 99.3% de cor, com consumo energético de 1.1 kWh/m³ de efluente tratado e consumo de 100% do H_2O_2 aplicado;
- (v) Observou-se um efeito sinérgico positivo dos fatores envolvidos no processo eletro-Fenton, pela comparação com os processos utilizando-se os fatores separadamente (apenas H_2O_2 , Fenton zero e eletrocoagulação);

- (vi) O processo Fenton convencional, apresentou aparentemente maior eficiência na remoção de COD em comparação ao processo eletro-Fenton, uma vez que o tempo requerido para remoção máxima foi menor do que a do processo EF, apesar de apresentar menores valores de remoção (69% de COD, 27% de compostos lignínicos e 54% de cor);
- (vii) Percebeu-se também boa eficiência do processo em pH próximo da neutralidade (6), com remoção de 69% de COD, 90% de compostos lignínicos e 95% de cor, porém maior consumo energético (6.8 kWh/m³ de efluente tratado).;
- (viii) Em suma, o processo EF mostrou-se eficiente para o tratamento terciário de efluente da indústria de celulose e papel.

7

Sugestões para trabalhos futuros

Considerando-se os resultados apresentados no presente estudo, sugere-se para pesquisas futuras:

- (i) Estudar o processo eletro-Fenton utilizando-se outros materiais (apresentados na seção 2.3.2.8) para os eletrodos;
- (ii) Avaliar diferentes distâncias entre os eletrodos;
- (iii) Investigar a eficiência do processo EF aplicando-se menores relações $H_2O_2:COD$;
- (iv) Investigar, também, o comportamento do processo em pH neutro (7), uma vez que boa remoção foi observada em pH 6, e assim diminuir a demanda de solução ácida para ajuste do pH e recuperação do mesmo à faixa de pH 5 a 9, para descarte em corpos hídricos;
- (v) Avaliar os custos do processo EF, a fim de se verificar sua viabilidade econômica para aplicação em ETEIs;
- (vi) Realizar ensaios ecotoxicológicos do efluente após tratamento.

Referências

AI, Z.; XIAO, H.; MEI, T.; LIU, J.; ZHANG, L.; DENG, K.; QIU, J. Electro-Fenton degradation of Rhodamine B based on a composite cathode of Cu₂O nanocubes and carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 112, p. 11929-11935. 2008.

ALI, M.; SREEKRISHNAN, T. R. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. **Advances in Environmental Research**, v. 5, p. 175-196. 2001

ALTIN, A. An alternative type of photoelectron-Fenton process for the treatment of landfill leachate. **Separation and Purification Technologies**, v. 61, p. 391-397. 2008.

ALTIN, A.; ALTIN, S.; YILDIRIM, O. Treatment of kraft pulp and paper mill wastewater by electro-Fenton/electrocoagulation process. **Journal of Environmental Protection and Ecology**, v. 18, n. 2, p. 652-661. 2017.

AMARAL, K. J. Uso de água em indústria de papel e celulose sob a ótica da gestão de recursos hídricos. **Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro**. 2008. 187p.

APHA – American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Ed. 23. 2017.

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

AVSAR, E.; DEMIRER, G. N. Cleaner production opportunity assessment study in SEKA Balıkesir pulp and paper mill. **Journal Clean Production**, v. 16, p. 422-431. 2008.

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.

BALABANIČ, D.; HERMOSILLA, D.; MERAYO, N.; KLEMENČIČ, K.; BLANCO, A. Comparison of different wastewater treatments for removal of selected endocrine-disruptors from paper mill wastewaters. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 47, n. 10, p. 1350-1363. 2012.

BARD, A. J.; PARSONS, R.; JORDAN, J. **Standard Potentials in Aqueous Solutions**. Marcel Dekker Inc. 1985.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2ª. ed. Campinas: UNICAMP, 1996.

BATALHA, B. L. **Controle da qualidade de água para consumo humano: Bases conceituais e operacionais**. CETESB. São Paulo. 1993. 198p.

BATTACHARJEE, S.; DATTA, S.; BATTACHARJEE, C. Improvement of wastewater quality parameters by sedimentation followed by tertiary treatments. **Desalination**, v. 212, p. 92-102. 2007.

BENGTSSON, S.; WERKER, A.; CHRISTENSSON, M.; WELANDER, T. Production of polyhydroxyalcanoates by activated sludge treating a paper mill wastewater. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 509-516. 2008.

BENITEZ, F. J.; ACERO, J. L.; REAL, F. J.; RUBIO, F. J.; LEAL, A. I. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. **Water Research**, v. 35, n. 5 p. 1338-1343. 2001.

BIELSKI, B. H. J.; CABELLI, D. E.; ARUDI, R. L. Reactivity of HO_2/O_2^- radicals in aqueous solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 14, n. 4, p. 1041-1100. 1985

BOYE, B.; DIENG, M. M.; BRILLAS, E. Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 13, p. 3030-3035. 2002.

BRADESCO. **Papel e Celulose**. Bradesco. [S.l.], p. 76. 2019.

BRASIL, Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAS**. Brasília: Funasa. 2014. 112p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 430**, de 13 de maio de 2011: Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. 2011.

BRILLAS, E.; CASADO, J. Aniline degradation by electro-Fenton e peroxi-coagulation processes using flow reactor for wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 79, p. 605-612. 2002.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570-6631. 2009.

BRINK, A; SHERIDAN, C. M.; HARDING, K. G. The Fenton oxidation of biologically treated paper and pulp mill effluents: A performance and kinetic study. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 206-215. 2017.

BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution. **Journal of physical and chemical reference data**, v. 17, p. 513-886. 1988.

BUZZINI, A. P. GIANOTTI, E. P.; PIRES, E. C. UASB performance for bleached and unbleached kraft pulp synthetic wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 59, p. 55-61. 2005.

BUZZINI, A. P.; PIRES, E. C. Evaluation of a upflow anaerobic sludge blanket reactor with partial recirculation of effluent used to treat wastewaters from pulp and paper plants. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1838-1848. 2007.

CAMPOS, E. S.; FOELKEL, C. **A evolução tecnológica do setor de celulose e papel no Brasil**. ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. São Paulo. 2016. 224p.

CATALKAYA, E. C.; KARGI, F. Advanced oxidation treatment of pulp mill effluent for TOC and toxicity removals. **Journal of Environmental Management**, v. 87, p. 396-404. 2008.

CELEBI, M.; OTURAN, N.; ZAZOU, H.; HAMDANI, M.; OTURAN, M. Electrochemical oxidation of carbaryl on platinum and boron-doped diamond anodes using electro-Fenton technology. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 996-1002. 2015.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Mortandade de peixes**. 2007. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/mortandade-peixes/>>. Acesso em: 29 jan 2020.

CHEN, P.S.; TORIBARA, T.Y.; WARNER, H. Microdetermination of Phosphorus. **Analytical Chemistry**, v. 28, p. 1756- 1758. 1956.

CHENG, Z.; YANG, R.; WANG, B.; YANG, F. Chlorophenol degradation in papermaking wastewater through a heterogeneous ozonation process catalysed by Fe-Mn/Sepiolite. **Bioresources**, v. 10, n. 3, p. 5503-5514. 2015.

CIPUTRA, S.; ANTONY, A.; PHILLIPS, R.; RICHARDSON, D.; LESLIE, G. Comparison of treatment options for removal of recalcitrant dissolved organic matter from paper mill effluent. **Chemosphere**, v. 81, p. 86-91. 2010.

COSTIGAN, S. L.; WERNER, J.; OUELLET, J. D.; HILL, L. G.; LAW, R. D. Expression profiling and gene ontology analysis in fathead minnow

(*Pimephales promelas*) liver following exposure to pulp and paper mill effluents. **Aquatic Toxicology**, v. 122-123, p. 44-55. 2012.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. **Visão Acadêmica**, v. 9, n. 1, p 23-32. 2008.

DANESHVAR, N.; ABER, S.; VATANPOUR, V.; RASOULIFARD, M. H. Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 615, p. 165–174. 2008.

DE LAAT, J.; TRUONG LE, G.; LEGUBE, B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. **Chemosphere**, v. 55, p. 715-723. 2004.

DESHMUKH, N. S.; LAPSIYA, K. L.; SAVANT, D. V.; CHIPLONKAR, S. A.; YEOLE, T. Y.; DHAKEPHALKAR, P. K.; RANADE, D. R. Upflow anaerobic filter for the degradation of adsorbable organic halides (AOX) from bleach composite wastewater of pulp and paper industry. **Chemosphere**, v. 75, p. 1179-1185. 2009.

DI BERNARDO, L. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Rio de Janeiro. ABES. 1993.

DILEK, F. B.; GOKCAY, C. F. Treatment of effluents from hemp-based pulp and paper industry: waste characterization and physicochemical treatability. **Water Science Technology**, v. 29, n. 9, p. 161-163. 1994.

DUAN, X.; LIU, T.; DUAN, W.; HU, H. Adsorption and coagulation tertiary treatment of pulp and paper mills wastewater. In: Proceedings of the 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (ICBBE), anais, Chengdu, p. 1-4. 2010.

DUBESK, C. V.; BRANION, R. M. R.; LO, K. V. Biological treatment of pulp mill wastewater using sequencing batch reactors. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 36A, p. 1245-1255. 2001.

EBERSON, L. **Electron transfer reactions in organic chemistry**. Springer. 1987.

EUROPEAN COMISSION. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board. 2005. Disponível em: <<https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/pp.html>>. Acesso em: 10 jan 2020.

FARD, M. A.; BARKDOLL, B. Effects of oxalate and persulfate addition to ElectroFenton and ElectroFenton-Fenton processes for oxidation of Ketoprofen: Determination of reactive species and mass balance analysis. **Electrochimica Acta**, v. 265, p. 209-220. 2018.

FARRUGIA, B. **Tratamento de Efluentes**. Revista TAE. 2013. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/noticialnt.asp?id=5801>>. Acesso em: 21 ago 2019.

FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal of the chemical society, transactions**, v. 65, p. 899-911. 1984.

FERNANDES, M.; MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Influência do pH na precipitação da lignina obtida por polpação soda do bagaço de malte. **X Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba**, p. 372-376. São José dos Campos. 2006. Disponível em: <http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2006/inic/inic/07/INIC0000570ok.pdf>. Acesso em: 12 de fev de 2020.

FLOX, C.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Electrochemical combustion of herbicide mecoprop in aqueous medium using a flow reactor with boron-doped diamond anode. **Chemosphere**, v. 64, n. 4, p. 892-902. 2006.

FOCKEDEY, E.; LIERDE, A. V. Coupling of anodic and cathodic reactions fo phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes. **Water Research**, v. 36, n. 16, p. 4169-4175. 2002.

FREITAS, A. C.; FERREIRA, F.; COSTA, A. M.; PEREIRA, R.; ANTUNES, S. C.; GONÇALVES, F.; ROCHA-SANTOS, T. A. P.; DINIZ, M. S.; CASTRO, L.; PERES, I.; DUARTE, A. C. Biological treatment of the effluent from a bleached Kraft pulp mill using basidiomycete and zygomycete fungi. **Science of Total Environment**, v. 407, p. 3282-3289. 2009.

GALLEGOS, A. A.; GARCÍA, Y. V.; ZAMUDIO, A. Solar hydrogen peroxide. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 88, n. 2, p. 157-167. 2005

GARCIA, O.; ISARAIN-CHAVEZ, E.; GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E.; PERALTA-HERNANDEZ, J. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by electro-oxidation and electro-Fenton/BDD processes using a pre-pilot plant. **Electrocatalysis**, v. 4, p. 224-234. 2013.

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

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

GÖNDER, Z. B.; ARAYICI, S.; BARLAS, H. Treatment of pulp and paper mill wastewater using ultra filtration process: optimization of the fouling and rejection. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 6184-6195. 2012.

GUEDES, A. M. F. M.; MADEIRA, L. M. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; COSTA, C. A. V. Fenton oxidation of cork cooking wastewater-overall kinetic analysis. **Water Research**, v. 37, n. 13, p. 3061-3069. 2003.

GUIVARCH, E.; TREVIN, S.; LAHITTE, C.; OTURAN, M. A. Degradation of azo dyes in water by electro-Fenton process. **Environmental Chemistry Letter**, v. 1, p. 38-44. 2003.

GÜMÜŞ, D.; AKBAL, F. Comparison of Fenton and electro-Fenton processes for oxidation of phenol. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 103, p. 252-258. 2016.

GUVENC, S. Y.; ERKAN, H. S.; VARANK, G.; BILGILI, M. S.; ENGIN, G. O. Optimization of paper mill industry wastewater treatment by electrocoagulation and electro-Fenton processes using response surface methodology. **Water Science & Technology**, v. 76, n. 8, p. 2015-2031. 2017.

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 147, p. 332-351. 1934.

HABER, F.; WEISS, J. Über die Katalyse des Hydroperoxydes. **Die Naturwissenschaften**, v. 20, n. 51, p. 948-950. 1932.

HAMMAMI, S.; OTURAN, N.; BELLAKHAL, N.; DACHRAOUI, M.; OTURAN, M. Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: Application of the experimental design methodology. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 610, p. 75-84. 2007.

HE, H; ZHOU, Z. Electro-Fenton process for water and wastewater treatment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 21, p. 2100-2131. 2017.

HERNEY-RAMIREZ, J.; SILVA, A. M. T.; VICENTE, M. A.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M. Degradation of acid Orange 7 using saponite-based catalyst in wet hydrogen peroxide oxidation: kinetic study with the Fermi's equation. **Applied Catalysis**, v. 101, p. 197-205. 2011.

HOU, B.; HAN, H.; JIA, S.; ZHUANG, H.; XU, P.; LI, K. Three-dimensional heterogeneous electro-Fenton oxidation of biologically pretreated coal gasification wastewater using sludge derived carbon as catalytic particle electrodes and catalyst. **Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineering**, v. 60, p. 352-360. 2016.

HUANG, D.; HU, C.; ZENG, G.; CHENG, M.; XU, P.; GONG, X.; WANG, R.; XUE, W. Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. **Science of The Total Environment**, v. 574, p. 1599-1610. 2017.

HUGUENOT, D.; MOUSSET, E.; HULLEBUSCH, E. D.; OTURAN, M. A. Combination of surfactant enhanced soil washing and eletro-Fenton process for the treatment of soils contaminated by petroleum hydrocarbons. **Journal of Environmental Management**, v. 153, p. 40-47. 2015.

HURST, H. M.; BURGESS, N. A. **Lignin and Humic Acids. Soil Biochemistry**. McLaren, Vol. 1. New York. 1967. 276p.

IRMAK, S.; YAVUZ, H. J.; ERBATUR, O. Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by electro-Fenton and photoelectron-Fenton processes. **Applied Catalysis**, v. 63, p. 243-248. 2006.

ISARAIN-CHÁVEZ, E.; ARIAS, C.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R. M. Mineralization of the drug β -blocker atenolol by electro-Fenton and photoelectron-Fenton using an air diffusion cathode for H₂O₂ electrogeneration combined with a carbon-felt cathode for Fe²⁺ regeneration. **Applied Catalysis**, v. 96, p. 361-369. 2010

JAAFARZADEH, N.; GHANBARI, F.; AHMADI, M.; OMIDINASAB, M. Efficient integrated processes for pulp and paper wastewater treatment and phytotoxicity reduction: Permanganate, electro-Fenton and Co₃O₄/UV /peroxymonosulfate. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 142-150. 2017.

JENKINSON, D. S.; RAYNER, J. H. The turnover of soil organic matter in some of the Rothamsted Classical Experiments. **Soil Science**, v. 123, p. 298-305. 1977.

JIANG, L.; MAO, X. Degradation of phenol – containing wastewater using an improved electro-Fenton process. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, p. 4078-4088. 2012.

JONES, C. W.; BRAITHWATE, M. J.; CLARK, J. H. **Applications of hydrogen peroxide and derivatives**. Cambridge: Royal Society of Chemistry. 1999. 274 p.

JORDÃO, E.P; PESSOA, C.A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 5.ed., Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária – ABES. 2009. 941 p.

KAMALI, M.; KHODAPARAST, Z. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 114, p. 326-342. 2015.

KANSAL, S. K.; SINGH, M.; SUD, D. Effluent quality at kraft/soda agro-based paper mills and its treatment using a heterogeneous photocatalytic system. **Desalination and Water Treatment**, v. 228, p. 183-190. 2008.

KAVITHA, V.; PLANIVELU, K. Destruction of cresols by Fenton oxidation process. **Water Research**, v. 39, p. 3062-3072. 2005

KLIDI, N.; POIETTO, F.; VICARI, F.; GALIA, A.; AMMAR, S.; GADRI, A.; SCIALDONE, O. Electrochemical treatment of paper mill wastewater by electro-Fenton process. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 841, p. 166-171. 2019.

KWON, B.; LEE, D.; KANG, N.; YOON, J. Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. **Water Research**, v. 33, n. 9, p. 2110-2118. 1999.

LAHKIMI, A.; OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; CHAOUCH, M. Removal of textile dyes from water by the electro-Fenton process. **Environmental Chemistry Letters**, v. 5, p. 35-39. 2007.

LATIMER, W. M. **Oxidation potentials**. Ed. 2, Prentice-Hall Inc. 1952.

LEE, C. S.; ROBINSON, J.; CHONG, M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 92, p. 489-508. 2014.

LIAO, C. H.; KANG, S. F.; WU, F. A. Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV processes. **Chemosphere**, v. 44, p. 1193-1200. 2001.

LINDSEY, M. E.; TARR, M. A. Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide. **Chemosphere**, v. 41, n. 3, p. 409-417. 2000.

LIU, W.; ANDREWS, S. A.; STEFAN, M. I.; BOLTON, J. R. Optimal methods for quenching H₂O₂ residuals prior to UFC testing. **Water Research**, v. 37, n. 15, p. 3697-3703. 2003.

LIU, Y.; CHEN, X.; QUAN, X.; YU, H.; ZHAO, H.; ZHANG, Y. Efficient mineralization of perfluorooctanoate by electro-Fenton with H₂O₂ electro-generated on hierarchically porous carbon. **Environmental Science and Technology**, v. 49, p. 13528-13533. 2015.

MA, L.; ZHOU, M.; REN, G.; YANG, W.; LIANG, L. A highly energy-efficient flow-through electro-Fenton process for organic pollutants degradation. **Electrochimica Acta**, v. 200, p. 222-230. 2016.

MACKAY, D. **Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach**. 2 ed. Boca Raton: CRC Press. 2001.

MALAVIYA, P.; RATHORE, V. S. Bioremediation of pulp and paper mill effluent by a novel fungal consortium isolated from polluted soil. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 3647-3651. 2007.

MÄNTTÄRI, M.; KUOSA, M.; KALLAS, J.; NYSTRÖM, M. Membrane filtration and ozone treatment of biologically treated effluents from the pulp and paper industry. **Journal of Membrane Science**, v. 309, p. 112-119. 2008

METCALF, L.; EDDY, H. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. Ed. 4, Boston, McGraw Hill. 2003.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Água na Indústria: Uso racional e reuso**. Ed. 1. Oficina de Textos. São Paulo. 2005.

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

MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217-261. 2017.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Decolourisation of reactive orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. **Dyes and Pigments**, v. 63, p. 315-321. 2004.

NAKAGAWA, S.; CUTHILL, I. C. Effect size, confidence interval and statistical significance: a practical guide for biologists. **Biological Reviews**, v. 82, p. 591-605. 2007.

NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; JORDÃO, E. Variables search technique applied to gas separation. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 327-329. 2002.

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

NIDHEESH, P.; GANDHIMATHI, R.; VELMATHI, S.; SANJINI, N. Magnetite as a heterogeneous electro Fenton catalyst for removal of Rhodamine B from aqueous solution. **RSC Advances**, v. 4, p. 5698-5708. 2014.

ORREGO, R.; GUCHARDI, J.; KRAUSE, R.; HOLDWAY, D. Estrogenic and anti-estrogenic effects of wood extractives present in pulp and paper mill effluents on rainbow trout. **Aquatic Toxicology**, v. 99, p. 160-167. 2010.

ÖZCAN, A.; SAHIN, Y.; KOPARAL, A. S.; OTURAN, M. A. A comparative study on the efficiency of electro-Fenton process in the removal of protham from water. **Applied Catalysis**, v. 89, p. 620-626. 2009.

ÖZCAN, A.; SAHIN, Y.; SAVAS KOPARAL, A.; OTURAN, M. A. Carbon sponge as a new, cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 616, p. 71–78. 2008.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84. 2006.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v. 16, n. 5, p. 435-448. 1993.

PIMENTEL, M.; OTURAN, N.; DEZOTTI, M.; OTURAN, M. A. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. **Applied Catalysis**, v. 83, p. 140-149. 2008.

PIOTTO, Z. C. **Eco-eficiência na Indústria de Celulose e Papel – Estudo de Caso**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2003. 379p.

PLIEGO, G.; ZAZO, J.; GARCIA-MUNOZ, P.; MUNOZ, M.; CASAS, J.; RODRIGUEZ, J. Trends in the intensification of the Fenton process for wastewater treatment: An overview. **Critical Review in Environmental Science and Technology**, v. 45, p. 2611–2692. 2015.

POZZO, A. D.; MERLI, C.; SIRS, I.; GARRIDO, J. A.; RODRIGUEZ, R. M.; BRILLAS, E. Removal of the herbicide amitrole from water by anodic oxidation and electro-Fenton. **Environmental Chemistry**, v. 3, p. 7-11. 2005.

PRIMO, O.; RIVERO, M.; ORTIZ, I. Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 834-842. 2008.

QIANG, Z.; CHANG, J. H.; HUANG, C. P. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. **Water Research**, v. 36, p. 85-94. 2002.

QU, X.; GAO, W. J.; HAN, M. N.; CHEN, A.; LIAO, B. Q. Integrated thermophilic submerged aerobic membrane bioreactor and electrochemical oxidation for pulp and paper effluent treatment – towards system closure. **Bioresourch Technology**, v. 116, p. 1-8. 2012.

RAZALI, M. A. A.; AHMAD, Z.; AHMAD, M. S. B.; ARIFFIN, A. Treatment of pulp and paper mill wastewater with various molecular weight of polyDADMAC induced flocculation. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, p. 529-535. 2011.

RENAULT, F.; SANCEY, B.; CHARLES, J.; MORIN-CRINI, N.; BADOT, P.; WINTERTON, O.; CRINI-G. Chitosan flocculation of cardboard-mill secondary biological wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 775-783. 2009.

ROCHA, M. D. L. P. **Uso de processos oxidativos avançados para o tratamento de efluente de indústria de celulose**. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2017. 152p.

ROHELLA, E. S.; CHOUDHURY, S.; MANTHAN, M; MURTHY, J. S. Removal of colour and turbidity in pulp and paper mill effluents using polyelectrolytes. **Indian Journal of Environmental Health**, v. 43, n. 3, p. 159-163. 2001.

RUIZ, F.; MARTINEZ, P.; CASTRO, E.; HUMANA, R.; PERETTI, H.; VISINTIN, A. Effect of electrolyte concentration on the electrochemical properties of an AB5-type alloy for Ni/MH batteries. **Integrated Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 240-245. 2013.

SANTOS, N.; SPADOTTO, J.; BURKE, M.; SOLÓRZANO, I.; CAMPOS, L.; TEIXEIRA, L. Removal of Humic Acid from Natural Water by ZVI/H₂O₂ Process. **Proceedings of Microscopy and Microanalysis**, v. 25 (S2), p. 798-799. 2019.

SANT'ANNA JUNIOR, G. S. **Tratamento biológico de efluentes: Fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro, Interciência. 2010. 418p.

SEVIMLI, M. F. Post-treatment of pulp and paper industry wastewater by advanced oxidation processes. **Ozone: Science & Engineering**, v. 27, n. 1, p. 37-43. 2005.

SHAN, Z.; LU, M.; WANG, L.; MACDONALD, B.; MACINNIS, J.; MKANDAWIRE, M.; OAKES, K. D. Chloride accelerated Fenton chemistry for the ultrasensitive and selective colorimetric detection of copper. **Chemistry Community** (Cambridge), v. 52, p. 2087-2090. 2016.

SKOUMAL, M.; RODRIGUEZ, R.; CABOT, P.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous médium using platinum and boron-doped diamond anodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2077-2085. 2009.

SMOLANDER, A.; KITUNEN, V.; PAAVOLANINEN, L.; MALKONEN, E. Decomposition of Norway spruce and Scot Pine Needles: Effects of liming. **Plant and Soil**, v. 179, n. 1, p. 1-7. 1996.

SOUZA, J. C. L.; REIS, C.; REIS, E. L.; SILVA, C. M.; Almeida, A.; MOREIRA, G. C.; NATALINO, R. Remoção de cálcio de efluente de máquina de papel por precipitação/coprecipitação. **Tecno-Lógica**, v. 15, n. 2, p. 62-66. 2011.

SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S. N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. **Water research**, v. 35, n. 9, p. 2129-2136. 2001.

SWIFT, M. J.; HEAL, D. W.; ANDERSON, J. M. **Studies in Ecology: Decompositions in Terrestrial Ecosystems**. Ed. Blackwell. Oxford. 1979. 371p.

TARLAN, E.; YETIS, U.; DILEK, F. B. Algal treatment of pulp and paper industry wastewaters in SBR systems. **Water Science and Technology**, v. 45, p. 151-158. 2002.

TEZEL, U.; GUVEN, E.; ERGUDER, T. H.; DEMIRER, G. N. Sequential (anaerobic/aerobic) biological treatment of Dalaman SEKA pulp and paper industry effluent. **Waste Management**, v. 21, n. 8, p. 717-724. 2001.

TIKU, D. K.; KUMAR, A.; CHATURVEDI, R.; MAKHIJANI, S. D.; MANOHARAN, A.; KUMAR, R. Holistic bioremediation of pulp mill effluents using autochthonous bacteria. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 64, n. 3, p. 173-183. 2010.

TING, W. P.; LU, M. C.; HUANG, Y. H. Kinetics of 2,6-dimethylaniline degradation by electro-Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1484-1490. 2009.

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

URIOC, S. **Market outlook: calculating the value of industrial wastewater**, **Industrial Water World**. 2015. Disponível em: <<https://www.watertechnonline.com/wastewater/article/16211380/market-outlook-calculating-the-value-of-industrial-wastewater>>. Acesso em: 14 fev 2020.

VERMA, S.; KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. Removal of chromium from electroplating industry effluent using electrocoagulation. **Journal of Hazardous, Toxic, Radioactive Waste**, v. 17, p. 146-152. 2013.

VOGELPOHL, A. Applications of AOPs in wastewater treatment. **Water Science and Technology**, v. 55, n. 12, p. 207-211. 2007.

VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**. Vol. 1. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais. 2005. 452p.

WALLING, C. Intermediates in the reactions of Fenton type reagents. **Accounts of Chemical Research**, v. 31, p. 155-157. 1998.

WANG, B.; GU, L. MA, H. Electrochemical oxidation of pulp and paper making wastewater assisted by transition metal modified kaolin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, p. 198-205. 2007.

WANG, C.; CHOU, W.; CHUNG, M.; KUO, Y. COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode. **Desalination and Water Treatment**, v. 253, p. 29-134. 2010.

WANG, C.; HU, J.; CHOU, W.; KUO Y. Removal of color from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 601-606. 2008.

WANG, J.; CHEN, Y.; WANG, Y.; YUAN, S.; YU, H. Optimization of the coagulation-flocculation process for pulp mill wastewater treatment using a combination of uniform design and response surface methodology. **Water Research**, v. 45, p. 5633-5640. 2011.

WANG, Y.; ZHAO, H.; CHAI, S.; WANG, Y.; ZHAO, G.; LI, D. Electrosorption enhanced electro-Fenton process for efficient mineralization on imidacloprid based on mixed-valence iron oxide composite cathode at neutral pH. **Chemical Engineering Journal**, v. 223, p. 524-535. 2013.

WAYE, A.; ANNAL, M.; TANG, A.; PICARD, G.; HARNOIS, F.; GUERRERO-ANALCO, J. A.; SALEEM, A.; HEWITT, L. M.; MILESTONE, C. B.; MACLATCHY, D. L.; TRUDEAU, V. L.; ARNASON, J. T. Canadian boreal pulp and paper feedstocks contain neuroactive substances that interact in vitro with GABA and dopaminergic systems in the brain. **Science of Total Environmental**, v. 468-469, p. 315-325. 2014.

XIE, Q.; LU, N.; WANG, L.; LU, X. Oxidation of hexachlorbenzene by the direct Fenton and EF-FEOX method. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 14, n. 10, p. 894-899. 2005.

YATMAZ, H. C.; UZMAN, Y. Degradation of pesticide monochrotophus from aqueous solutions by electrochemical methods. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 4, p. 614-626. 2009.

YEN, N. T.; OANH, N. T. K.; REUTERGARD, L. B.; WISE, D. L.; LAN, L. T. T. An integrated waste survey and environmental effects of COGIDO, a bleached pulp and paper mill in Vietnam on the receiving water body. **Global Environmental Biotechnology**, v. 66, p. 349-364. 1996.

ZHANG, H.; CHOI, H. J.; HUANG, C. P. Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 618-623. 2006.

ZHANG, H.; FEI, C.; ZHANG, D.; TANG, F. Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, p. 227-232. 2007.

ZHANG, H.; RAN, X.; WU, X. Electro-Fenton treatment of mature landfill leachate in a continuous flow reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241, n. 242, p. 259-266. 2012.

ZHANG, H.; ZHANG, D.; ZHOU, J. Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, p. 106-111. 2006.

ZWAIN, H. M.; HASSAN, S. R.; ZAMAN, N. Q.; AZIZ, H. A.; DAHLAN, I.
The start-up performance of modified anaerobic baffled reactor (MABR) for
the treatment of recycled paper mill wastewater. **Journal of Environmental
Chemical Engineering**, v. 1, p. 61-64. 2013.

9 Apêndice

Apêndice A

Resultados obtidos para a Indústria A.

Tabela A.9.1 – Resultados da caracterização do efluente secundário da Indústria A, de celulose e papel

DQO (dissolvida)	435.3	mg/L de O ₂
CO (dissolvido)	151.4	mg/L de C
Cl (dissolvido)	63.6	mg/L de C
CT (dissolvido)	215.0	mg/L de C
pH	7.1	-
Condutividade	1511	uS/cm
Alcalinidade	442.3	mg/L de CO ₃ ²⁻
Cor Verdadeira	111.6	uC
Compostos Lignínicos	37.9	mg/L
Sólidos Totais	4682.7	mg/L
Sólidos Voláteis Totais	3296.7	mg/L
Sólidos Fixos Totais	1386.0	mg/L
Sólidos Dissolvidos	1174.1	mg/L
Sólidos Voláteis Dissolvidos	463.8	mg/L
Sólidos Fixos Dissolvidos	710.4	mg/L
Sólidos em Suspensão	3481.1	mg/L
Sólidos Voláteis em Suspensão	2747.8	mg/L
Sólidos Fixos em Suspensão	733.3	mg/L
Dureza	274.8	mg/L de CaCO ₃
Turbidez	2913.0	NTU
Nitrogênio Total (dissolvido)	7.6	mg/L de N
Fósforo Total	11.9	mg/L de P

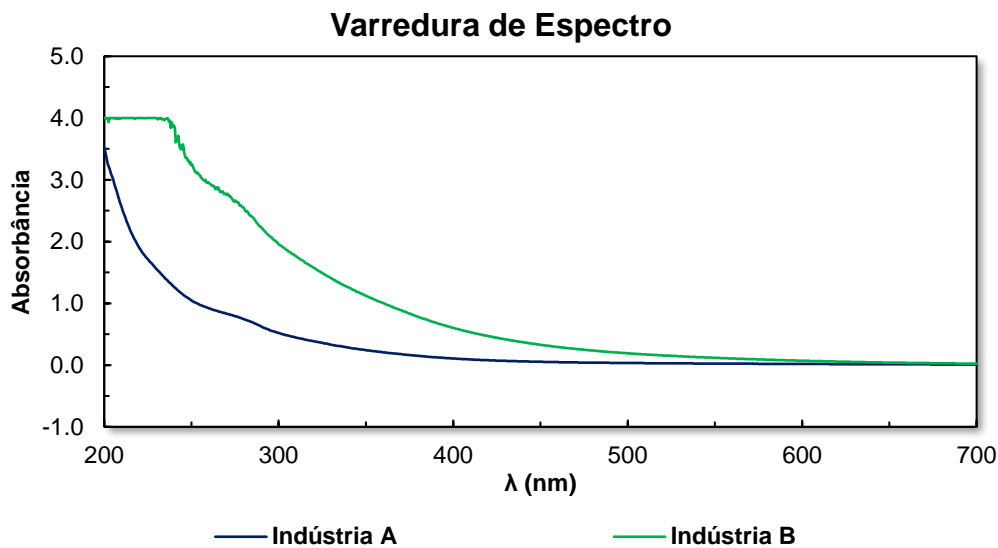


Figura 9.1 – Comparação das curvas de varredura de espectros para os efluentes reais das Indústrias A e B

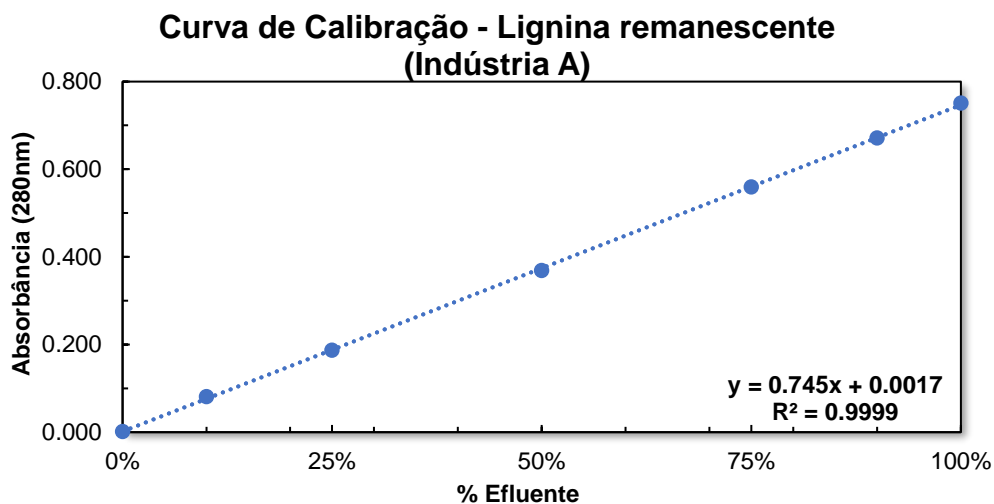


Figura 9.2 – Curva de calibração – Lignina remanescente (%) Efluente Indústria A vs. Absorbância em 280nm

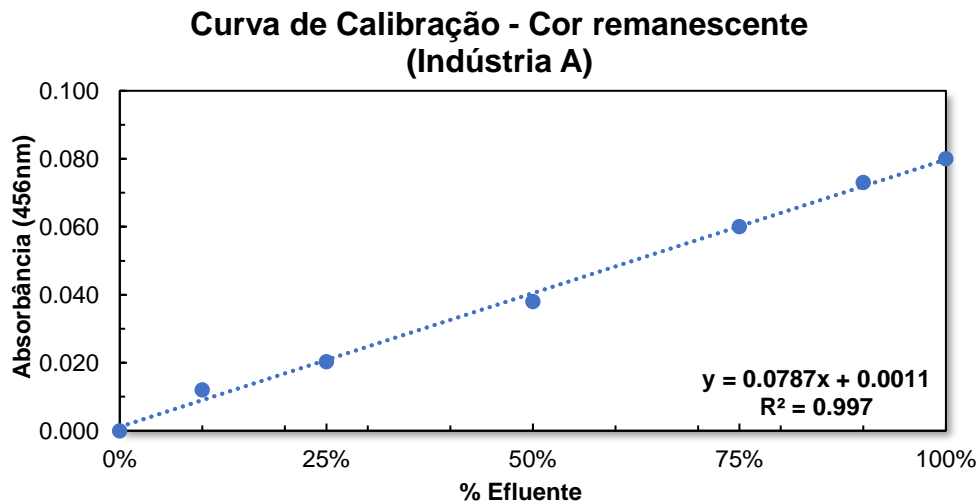


Figura 9.3 – Curva de calibração – cor remanescente (%) Efluente Indústria A vs. Absorbância em 456 nm

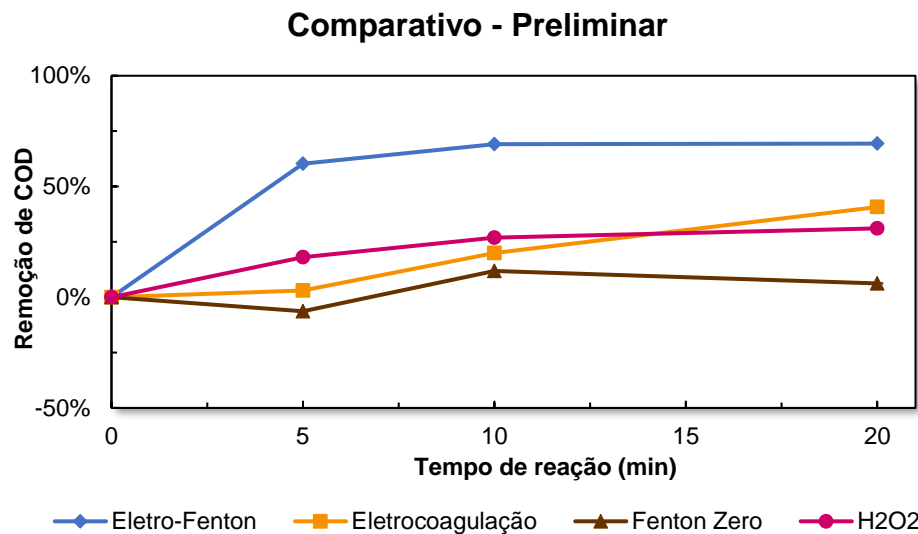


Figura 9.4 – Variação da eficiência em remoção de COD durante os processos avaliados em ensaios preliminares (Efluente Indústria A, pH 5, $j = 2\text{mA/cm}^2$, Relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}2:1$)

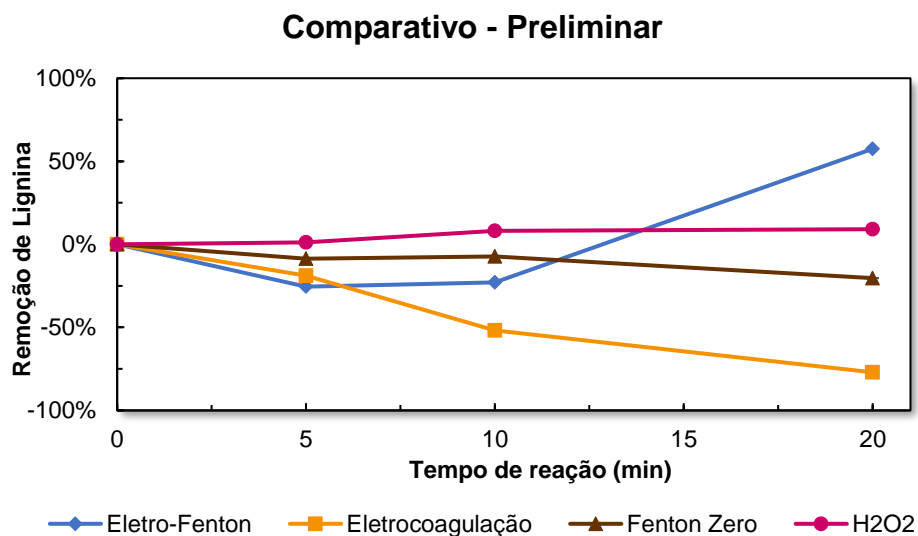


Figura 9.5 – Variação da eficiência em remoção de compostos lignínicos ($\text{Abs}_{280\text{nm}}$) durante os processos avaliados em ensaios preliminares (Efluente Indústria A, pH 5, $j=2\text{mA/cm}^2$, Relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD} 2:1$)

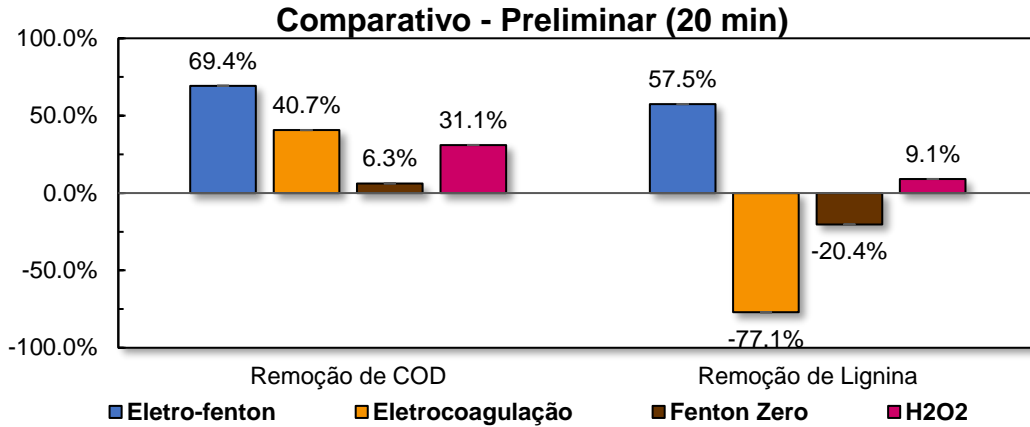


Figura 9.6 – Comparativo da eficiência em remoção entre os processos avaliados (Efluente Indústria A, pH 5, $j = 2\text{mA}/\text{cm}^2$, Relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 2:1)

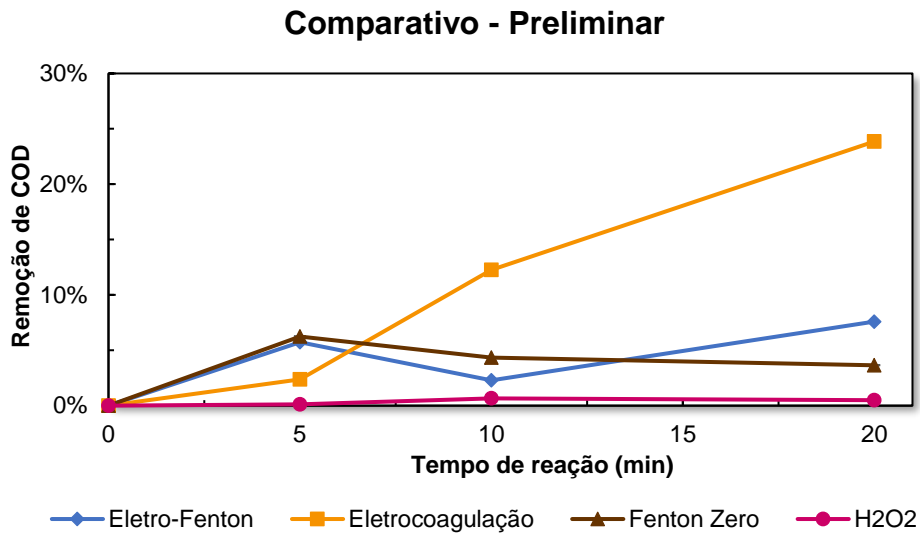


Figura 9.7 – Variação da eficiência em remoção de COD durante os processos avaliados em ensaios preliminares (Efluente Indústria A, pH_i 6.5, $j = 4\text{mA}/\text{cm}^2$, Relação $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 2:1)

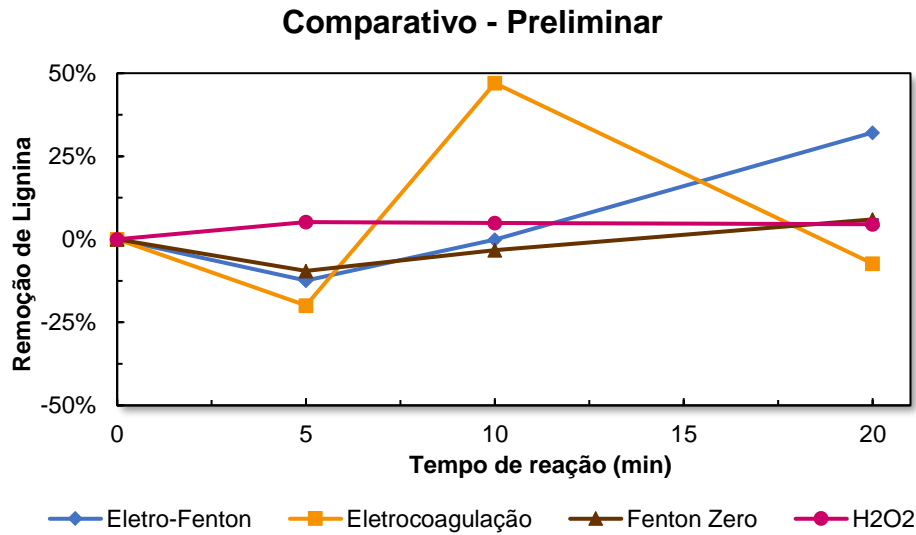


Figura 9.8 – Variação da eficiência em remoção de compostos lignínicos (Abs_{280nm}) durante os processos avaliados em ensaios preliminares (Efluente Indústria A, pH 6.5, $j=4mA/cm^2$, Relação $H_2O_2:COD$ 2:1)

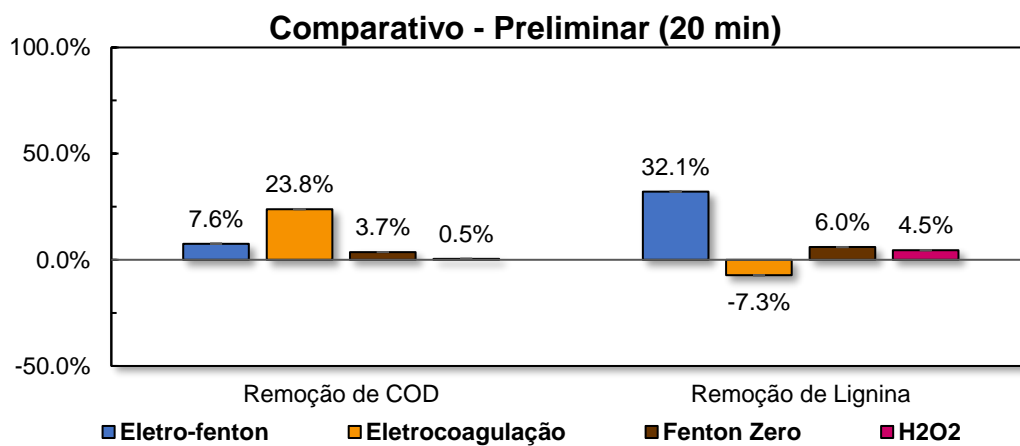


Figura 9.9 – Comparativo da eficiência em remoção entre os processos avaliados (Efluente Indústria A, pH 6.5, $j = 4mA/cm^2$, Relação $H_2O_2:COD$ 2:1)