

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

TAIS DE OLIVEIRA MARTINS

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA CAFEEIRA POR MEIO
DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**LONDRINA
2018**

TAIS DE OLIVEIRA MARTINS

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA CAFEEIRA POR MEIO
DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina.

Orientadora: Prof^a. Dra. Vanessa Kienen

**LONDRINA
2018**

TRATAMENTO DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA CAFEEIRA POR MEIO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

por

TAIS DE OLIVEIRA MARTINS

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 26/06/2018 como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciatura em Química. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Professora Orientadora
Prof^a. Dra. Vanessa Kienen

Membro titular
Prof^a. Dra. Lídia Brizola Santos Soares

Membro titular
Prof. Dr. Andre Luiz Buzzo Mori

– O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso –

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, ao meu irmão e ao meu companheiro que ao longo dessa caminhada sempre estiveram me apoiando, ajudando e incentivando na concretização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, por cuidar de cada detalhe, que tornou este trabalho possível.

Aos meus familiares que me estimularam e auxiliaram a tornar realidade à concretização deste grande sonho, em especial a minha mãe Zulmira Aparecida de Oliveira, por todo amor, compreensão e por me incentivar a ultrapassar os obstáculos da vida.

Ao meu companheiro Thássio Silva por toda ajuda e compreensão durante toda a jornada.

A minha orientadora e amiga Dra. Vanessa Kienen, por toda sua ajuda, incentivando e orientando na realização deste projeto.

A banca examinadora pela atenção e contribuições dadas no pré-projeto e no trabalho final que contribuíram grandemente para o enriquecimento do mesmo.

A todos os professores que contribuíram para minha formação profissional e em especial aqueles que estiveram diretamente ligados a esse trabalho.

A todos os meus amigos que diretamente ou indiretamente contribuíram para execução deste trabalho

A toda equipe da indústria cafeeira por todo o incentivo e ajuda.

É com um profundo sentimento de satisfação e de dever cumprido que agradeço a todos que ajudaram. Um enorme “Muito Obrigado!”.

MARTINS, T. O. de. **Tratamento de efluente da indústria cafeeira por meio de processos oxidativos avançados**. 2018. 53 f. TCC (Graduação) - Curso de Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo caracterizar e avaliar a eficiência do processo Fenton, Foto Fenton e “Fenton-Like”, no tratamento do efluente de uma indústria de cafeeira. Sendo assim, primeiramente foi realizada a caracterização do efluente bruto segundo os parâmetros de demanda química de oxigênio (DQO), pH, temperatura, sólidos sedimentáveis, sólidos suspensos, alcalinidade e acidez volátil. Os dados apresentaram alta concentração de matéria orgânica, com DQO de 9.636 mg.L⁻¹, justificando a necessidade do tratamento do efluente. Visando uma melhor concepção e otimização do processo, realizaram-se ensaios preliminares, onde foi constatado que o processo Fenton seria o melhor processo de tratamento para o efluente em estudo. Assim, utilizou-se o experimento fatorial dos experimentos 3x4 para melhor adequação do processo Fenton. Nos ensaios, as melhores condições encontradas foram as que [Fe²⁺]: 150, 200, 250, 300 mg.L⁻¹; [H₂O₂]: 8,0;10,0; 12,0 mol.L⁻¹. Constatou-se também que os melhores resultados obtidos foram com [Fe²⁺]: 200 mg.L⁻¹ e [H₂O₂]: 12, 0 mol.L⁻¹ sendo degradado 53,04 % de DQO e moderada formação de lodo. Após o tratamento dos dados obtidos, observou-se que a concentrações de H₂O₂ e a interação entre as concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂ desempenham influência expressiva no processo. Notou-se que as concentrações de Fe²⁺ podem interferir no produto final devido à grande geração de lodo e que quando trabalhado com altas concentrações de H₂O₂ ocorre à ineficiência na degradação da matéria orgânica. Foram alcançado resultados de remoção de DQO em aproximadamente 70% e sólidos suspensos 2,0 mL. L⁻¹, caracterizando a eficiência do processo Fenton para um tratamento primário.

Palavra-chave: Efluente. Fenton. Foto Fenton. Fenton-Like. Indústria Cafeeira.

MARTINS, T. O. de. **Treatment of effluent of coffee industry by advanced oxidative processes**. 2018. 53 f. TCC (Undergraduate) - Degree in Chemistry, Federal Technological University of Paraná, Londrina, 2018.

ABSTRACT

The objective of this study was to characterize and evaluate the efficiency of the Fenton, Photo Fenton and Fenton-Like process in the effluent treatment of a coffee industry. Therefore, the characterization of the raw effluent according to the parameters of COD, pH, temperature, settleable solids, suspended solids, alkalinity and volatile acidity was first carried out. The data presented a high concentration of organic matter, with COD of 9,636 mg.L⁻¹, justifying the need to treat the effluent. Aiming for a better design and optimization of the process, preliminary tests were carried out and it was verified that the Fenton process would be the best treatment process for the effluent under study. Thus, the factorial experiment of the 3x4 experiments was used to better suit the Fenton process. In the tests, the best conditions found were those [Fe²⁺]: 150, 200, 250, 300 mg.L⁻¹; [H₂O₂]: 8,0; 10,0; 12,0 mol.L⁻¹. It was also verified that the best results were obtained [Fe²⁺]: 200 mg.L⁻¹ and [H₂O₂]: 12, 0 mol.L⁻¹, being degraded 53.04% COD and moderate sludge formation. After the treatment of the obtained data, it was observed that the concentrations of H₂O₂ and the interaction between the concentrations of Fe²⁺ and H₂O₂ have significant influence in the process. It was observed that the concentrations of Fe²⁺ may interfere in the final product due to the great generation of sludge and that when worked with high concentrations of H₂O₂, the inefficiency in the degradation of the organic matter occurs. Results of COD removal were achieved at approximately 70% and suspended solids 2.0 mL.L⁻¹, characterizing the efficiency of the Fenton process for a primary treatment.

Keyword: Effluent. Fenton. Photo Fenton. Fenton-Like. Coffee Industry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema de remoção de lodo circular	17
Figura 2 - Esquema típico de flotação para efluentes industriais	18
Figura 3 - Mecanismo Haber-Weiss para decomposição do peróxido de hidrogênio... 24	
Figura 4 - Plano metodológico utilizado nesta pesquisa.....	31
Figura 5 - Fluxograma do processo de tratamento da indústria	32
Figura 6 - Ilustração de Jar Test utilizado em estação de tratamento de efluentes.....	33
Figura 7 - Gráfico dos parâmetros de DQO e Sólidos Sedimentáveis do processo Fenton	39
Figura 8 - Gráfico dos parâmetros de DQO e Sólidos Sedimentáveis do processo Foto-Fenton	40
Figura 9 - Gráfico dos parâmetros de DQO e Sólidos Sedimentáveis do processo Fenton-Like	42
Figura 10 - Gráfico dos parâmetros de DQO e Sólidos Sedimentáveis da otimização do processo Fenton.....	44
Figura 11 - Gráfico dos parâmetros de DQO e Sólidos Sedimentáveis no processo Fenton.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos POAs.....	21
Tabela 2 - Diferenças entre processos Fenton, Foto-Fenton e Fenton-Like.....	27
Tabela 3 - Condições de Lançamento de Efluentes – Resolução CONAMA nº430.....	29
Tabela 4 - Arranjo dos dados para o experimento fatorial 3x4	30
Tabela 5 - Ensaio preliminares com processos Fenton, Foto-Fenton e Fenton-Like ..	33
Tabela 6 - Ensaio processos Fenton.....	34
Tabela 7 - Resultados de caracterização de efluente bruto.....	37
Tabela 8 - Resultados para os testes preliminares Fenton.....	38
Tabela 9 - Resultados para os testes preliminares Foto-Fenton.....	39
Tabela 10 - Resultados para os testes preliminares Fenton-Like	41
Tabela 11 - Resultados da otimização do processo Fenton	43
Tabela 12 - Experimento fatorial 3x4 processo Fenton.....	45
Tabela 13 - Resultados do processo Fenton	46

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo geral	13
2.1.1 Objetivos Específicos.....	13
3 JUSTIFICATIVA	14
4 REFERENCIAL TEÓRICO	16
4. 1 Efluente industrial	16
4.1.1 Processos Físicos.....	16
4.1.1.1 Sedimentação.....	17
4.1.1.2 Filtração	17
4.1.1.3 Flotação	18
4.1.2 Processos Químicos	19
4.1.3 Processos Biológicos.....	19
4.2 Processos oxidativos avançados	20
4.2.1 Abstração De Átomo De Hidrogênio.....	22
4.2.2 Adição Eletrofílica	22
4.2.3 Transferência Eletrônica	23
4.3 Processo Fenton, Foto-Fenton e Fenton-Like	23
4.4 Legislação	28
4.5 Experimento fatorial	29
5 MATERIAIS E MÉTODOS	31
5.1 Temperatura, pH, alcalinidade e acidez volátil	34
5.2 Sólidos sedimentáveis	35
5.3 Sólidos suspensos	35
5.4 Demanda química de oxigênio	35

5.5 Potencial oxirredução (ORP).....	36
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
6.1 Caracterização do efluente bruto.....	37
6.2 Resultados dos tratamentos Fenton, Foto-Fenton e Fenton-Like.....	37
7 CONCLUSÃO.....	48
REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas mundiais atualmente é a contaminação do meio ambiente. Diante disto, houve a necessidade de readequação de normas e legislações tornando-as mais restritivas, visando assim, o controle e conscientização perante este problema. Neste contexto, fica clara a necessidade de criação de novas metodologias nos processos de tratamento de efluentes que assegure um nível baixo de contaminantes.

Segundo Ollis, Pelizzetti e Serpone (1989), grande parte dos poluentes orgânicos são gerados no refino do petróleo, indústrias de processamento têxtil e papelarias, produção de produtos químicos, fertilizantes, inseticidas, efluentes da indústria de produção de alimentos, descarte incontrolado de rejeitos perigosos, efluentes de plantas de tratamento de águas residuárias e derramamentos acidentais. Davis e Huang (1989) ressalta que a toxicidade dos componentes dos resíduos orgânicos perigosos causam efeitos adversos na saúde humana, estes causados devido ao uso de fontes de água poluída.

Baseando-se na busca por tecnologias limpas, os processos oxidativos avançados (POAs) vêm se tornar uma nova alternativa, permitindo a rápida degradação de compostos resistentes como espécies tóxico/ou recalcitrantes, através do emprego de espécies com alto poder oxidante, principalmente o radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$), este reage rapidamente por diferentes mecanismos com muitos compostos orgânicos, no qual o resultado da reação é a formação de radicais orgânicos que ao reagirem com o oxigênio iniciam reações em cadeia de degradação, assim levando o substrato orgânico a espécies inócuas como CO_2 e H_2O (FIOREZE; DOS SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; ARAÚJO et al., 2014).

Dentro deste contexto, o processo ou reação Fenton é um POA que baseia-se na formação do radical hidroxil a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio em meio ácido, catalisada por íons ferrosos (Fe^{2+}) (Equação 1) (LEIFELD, 2017).



Os íons ferrosos (Fe^{2+}) atuam como catalisadores na decomposição do peróxido de hidrogênio, resultando no radical hidroxil. A oxidação no processo Fenton pode ocorrer tanto de maneira direta como indireta. De maneira direta os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} podem reduzir ou oxidar diretamente a matéria orgânica, e indiretamente quando há a formação do radical hidroxil (FIOREZE; DOS SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Já o processo Foto-Fenton é uma combinação entre a radiação ultravioleta e a reação Fenton, aumentando a eficiência da oxidação, devido a regeneração de Fe^{2+} (Equação 2) para reação utilizando H_2O_2 , produzindo radicais hidroxil adicionais (Equação 3) (MELO, 2009).



As duas técnicas empregam reagentes facilmente disponíveis e seguros, podendo ser aplicados a temperatura ambiente e pressão atmosférica (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2004). Há estudos que exploram outros tipos de catalisadores em substituição ao Fe^{2+} visando diminuir as desvantagens do processo, estes conhecidos como reações do tipo “Fenton-Like”, o qual inclui na classe dos catalisadores substituintes a espécie Fe^{3+} (BOKARE; CHOI, 2014).

Segundo Araújo e colaboradores (2014), o processo Fenton além de decompor compostos recalcitrantes é um método vantajoso, visto que em estações de tratamento de efluentes, em sua maioria, utilizam processos físico-químicos, a implementação torna-se simples e sem demanda de grandes modificações no projeto existente.

Com base no apresentado, este trabalho busca por meio dos processos oxidativos avançados, utilizando-se os processos Fenton, Foto Fenton e “Fenton-Like” a diminuição dos índices de carga orgânica do efluente produzido por uma indústria de café situada na região de Londrina/PR.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho consistiu-se em caracterizar e avaliar a eficiência do processo Fenton, Foto Fenton e “Fenton-Like”, no tratamento do efluente de uma indústria de café.

2.1.1 Objetivos Específicos

- Investigar os processos de tratamento de efluentes utilizado nas indústrias por meio de revisão da literatura;
- Realizar a coleta de um efluente da indústria para ser estudado;
- Caracterizar o efluente bruto coletado segundo os parâmetros: DQO, pH e temperatura, sólidos sedimentáveis, sólidos suspensos, alcalinidade e acidez volátil.
- Avaliar a eficiência do processo Fenton, Foto Fenton e “Fenton-Like”, na remoção da matéria orgânica presente no efluente;
- Verificar a adequação do efluente tratado pelos ensaios Fenton, Foto Fenton e “Fenton-Like” aos parâmetros normativos.
- Otimização do processo de degradação do efluente através do experimento fatorial.

3 JUSTIFICATIVA

Segundo o Relatório de Brundtland (1991), o conceito de desenvolvimento sustentável implica em um exemplo de desenvolvimento que ajuste às necessidades do presente, sem afetar as possibilidades das gerações futuras em atenderem suas próprias necessidades. Buscando o desenvolvimento sustentável, o indivíduo é levado a constantes desafios e questionamentos, no qual julgamentos antes considerados adversos, como preservação do meio ambiente, lucro e bem estar social agora devem habituar-se a abordagem de forma conjunta (BRUNDTLAND, 1991)

A não compreensão do conceito no geral tem levado a interpretações e atitudes errôneas. A concepção de degradação não como consequência e sim como causa dos problemas ambientais, acompanhado da deficiência de informações, acarreta em ações ineficientes e custosas, no qual acaba tratando as consequências e não a causa do problema ambiental (SOUZA, 2004).

O tratamento de efluentes é um dos assuntos ambientais primordiais no que se refere ao atendimento da legislação em variados domínios industrial e à proteção ao meio ambiente. Neste contexto a pesquisa estará concentrada no estudo de processos visando diminuição da carga contaminante do efluente.

A principal proposta do trabalho é ajustar o processo em estudo ao cenário atual, no qual se torna primordial um processo que trará vantagens financeiras e diminuição de resíduos industriais. As leis atuais que estimulam a diminuição de resíduos e a natural adaptação aos padrões universais, tornando o reaproveitamento da água industrial como um papel essencial no mercado ambiental. Além disso, a exigência pelo uso da água e pelo descarte de efluentes são fatores que exigem ação das empresas visando a diminuir os impactos ambientais.

Neste sentido, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm grande destaque nas metodologias para tratamento químico de contaminantes emergentes, pois o processo baseia na deterioração dos contaminantes por meio do radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$), no qual os processos Fenton, Foto-Fenton e “Fenton-Like” mostram-se metodologias eficientes e de fácil acesso (MENTGES, 2013). Como também, a

ausência de trabalhos na literatura da área relacionados ao tipo de efluente aqui proposto evidenciando a necessidade da concretização desta pesquisa.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4. 1 Efluente industrial

O elemento indispensável para sobrevivência da espécie humana é a água, tornando-se extremamente necessária a sua preservação. O setor industrial devido a grande demanda de emprego dos recursos naturais vem a cada dia buscando novas alternativas com objetivos de reduzirem os impactos causados. Há uma grande diversidade no uso da água nas indústrias, dentre elas como matéria prima, fonte de vapor, solvente, agente de limpeza, entre outras. Normalmente parte do total usado do recurso é devolvido à natureza como efluente, algumas vezes com alto índice contaminante, causando impactos nos corpos hídricos (BELTRAME T; LHAMBY; BELTRAME A., 2017).

Partindo deste princípio, o descarte inadequado de efluente industrial é um ponto que demanda atenção, avaliando os danos que o mesmo pode acarretar ao meio ambiente, a flora e fauna local e, especialmente a saúde humana. O tratamento de efluentes líquidos protege os mananciais de água, como também atende as necessidades da geração atual, não danificando o cenário futuro, promovendo um desenvolvimento sustentável (BELTRAME T; LHAMBY; BELTRAME A., 2017).

O café é uma das bebidas mais populares e consumidas no mundo, sendo que, em muitas regiões, este consumo é inferior apenas ao de água. O Brasil é o maior produtor e o segundo maior consumidor mundial de café. O consumo per capita, em 2015, foi de 4,90 kg.habitante⁻¹.ano⁻¹ de café torrado e moído, equivalente a aproximadamente 81 litros/habitante/ano (ABIC, 2015).

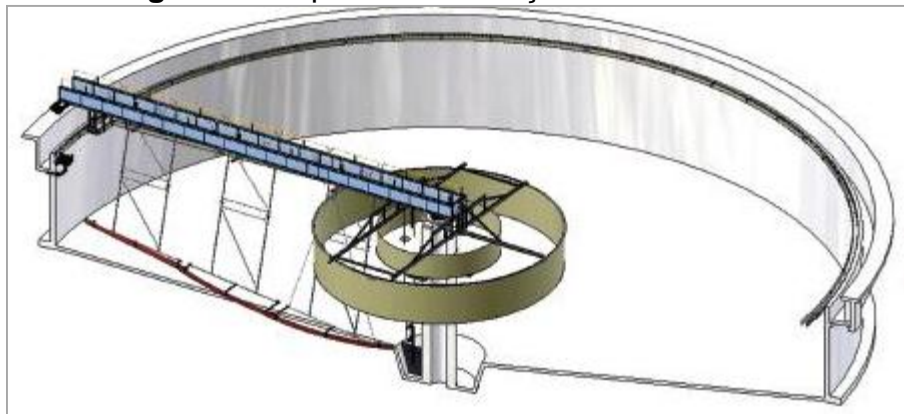
Segundo Melo (2009), as empresas possuem várias formas de realizarem os tratamentos águas residuárias, estas metodologias visam minimizar os impactos ambientais resultantes, algumas destas formas são: uso de sedimentadores, filtradores, flotores, biodigestores, lagoas anaeróbicas, reatores entre outros.

4.1.1 Processos Físicos

4.1.1.1 Sedimentação

De acordo com Giordano (2004) a sedimentação é um processo físico, consistindo em uma fase de clarificação empregada de acordo com as características do processo e do efluente, nos decantadores deve-se evitar condições para atividade microbiana, como também, nos processos geradores de lodos orgânicos deve-se impedir o acúmulo demasiado no fundo do decantador visando assim a redução da anaerobiose e do desenvolvimento de gases causadores da flutuação de aglomerados de lodos. O autor relata que para os decantadores existem diversas formas de construção e de retirada de lodo, sem ou com mecanização podendo apresentar configuração circular ou retangular, a limpeza de fundo pode ser por pressão hidrostática ou remoção de lodo mecanizada por raspagem ou sucção. A Figura 1 apresenta um esquema representando a remoção de lodo circular.

Figura 1: Esquema de remoção de lodo circular



Fonte: LEGNER, 2013.

4.1.1.2 Filtração

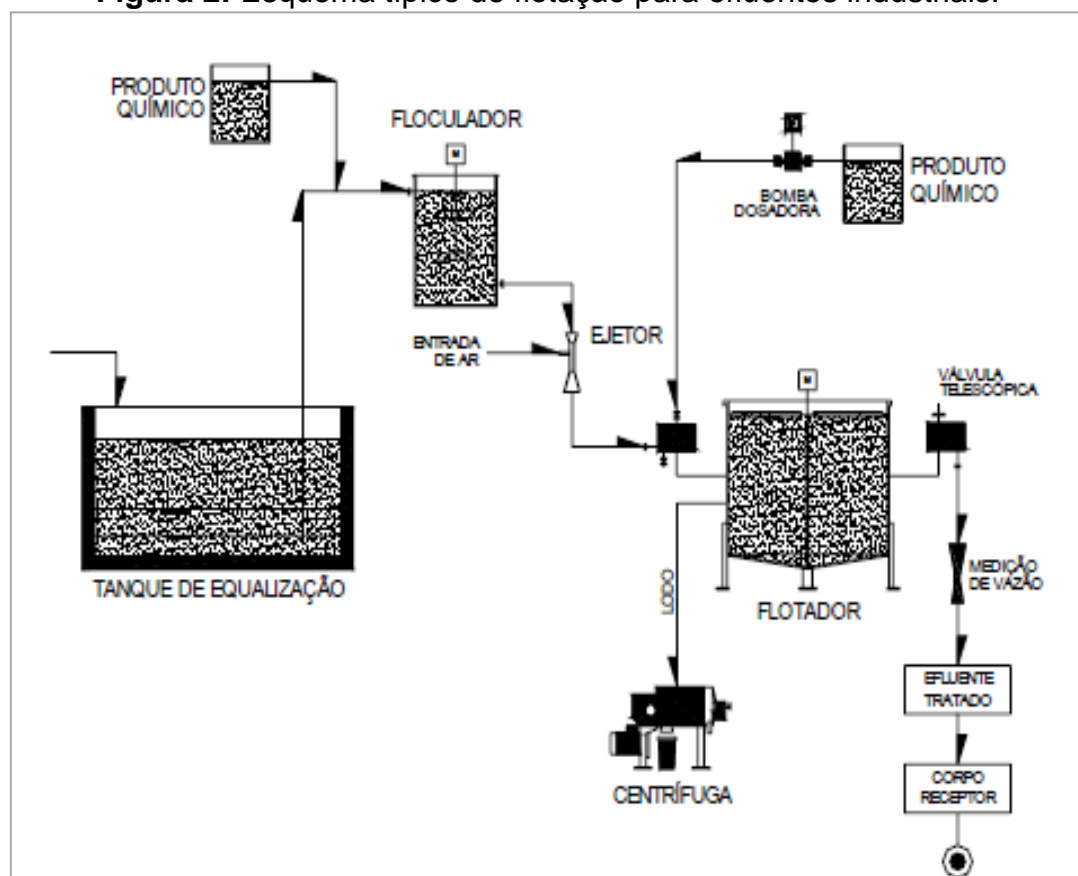
A filtração é um processo de separação, no qual uma mistura sólido/líquido passa em um meio poroso que realizará a retenção dos sólidos conforme a capacidade do filtro, eliminando o líquido. Os filtros são classificados em: filtros de profundidade que causam a retenção do sólido em toda a camada filtrante e os de membranas que podem ser aplicados em reatores de lodos ativados e em técnicas de polimento para

fixação de microrganismos ou moléculas orgânicas responsáveis por toxicidade e cor (GIORDANO, 2004).

4.1.1.3 Flotação

Outro processo físico é a flotação sendo muito utilizado na clarificação dos efluentes e a conseqüente concentração de lodos, possuindo a vantagem de redução de área, porém demandando alto custo operacional. O processo é aplicado principalmente em partículas sólidas com elevados índices de óleos e graxas, detergentes oriundos de indústrias dentre outros (GIORDANO, 2004). Existem flotadores a ar ejetado, ar dissolvido e a ar induzido, a remoção do material ocorre por raspagem superficial ou escoamento superficial, a Figura 2 apresenta um esquema típico de flotação para efluentes.

Figura 2: Esquema típico de flotação para efluentes industriais.



Fonte: GIORDANO, 2004.

4.1.2 Processos Químicos

São classificados como processos químicos aqueles que utilizam produtos químicos, como agentes de floculação, coagulação, neutralização de pH, redução, oxidação e desinfecção em distintas fases dos sistemas de tratamento; no qual as reações químicas promovem a remoção dos poluentes ou condicionam para tratamentos posteriores (GIORDANO, 2004). Segundo Melo (2013) os principais produtos utilizados são: cloreto férrico (coagulante), sulfato férrico (coagulante), poli cloreto de alumínio (coagulante), ácido tânico (coagulante), polímero aniônico (auxiliar de precipitação), polímero catiônico (auxiliar de precipitação), ácido sulfúrico (ajuste de pH), ácido clorídrico (ajuste de pH), hidróxido de sódio (ajuste de pH).

4.1.3 Processos Biológicos

Os processos biológicos reproduzem os fenômenos de autodepuração que ocorrem na natureza. O principal objetivo é a remoção da matéria orgânica, pela modificação desta em sólidos sedimentáveis ou gases (RAMALHO, 1991). O princípio do processo é a utilização da matéria orgânica como substrato para microrganismos como fungos, bactérias e protozoários, que os decompõem em gases, água e novos microrganismos (GIORDANO, 2004).

Giordano (p. 36, 2004) ressalta: “os esgotos e os efluentes industriais clarificados devido à remoção da matéria orgânica em suspensão e dissolvida, bem como pela redução da presença de microrganismos, são considerados tratados”. O grau de tratamento deve objetivar atender a legislação vigente que permitirá a devolução ao corpo receptor. (FEEMA, 1992). Os processo fundamentais são: lagoas anaeróbias; biodigestores, processos aeróbios (geralmente representado por lodos ativados), processos facultativos (utilizam biofilmes; biocontactores) (GIORDANO, 2004).

4.2 Processos oxidativos avançados

Gálvez e colaboradores (2001) relatam que em 1973 durante o primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes, foi usada a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada”, onde utilizavam uma combinação entre ozônio e radiação ultravioleta para oxidar complexos de cianeto. Em 1972, Fujishima e Honda propuseram a oxidação da água utilizando de TiO_2 resultando em hidrogênio e oxigênio. No ano de 1976 Carey publicou o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes em fase aquosa e gasosa (GÁLVEZ et al., 2001).

Segundo Teixeira e Jardim (2004) estes trabalhos podem ter sido o princípio para que esta metodologia fosse conhecida e difundida, já que em seguida pode-se notar quatro etapas no desenvolvimento:

A primeira, entre 1976 e 1985, onde são encontrados poucos trabalhos científicos e não se vê ainda uma aplicação concreta desses processos. A segunda, entre 1985 e início da década de 90, onde nota-se uma preocupação crescente da comunidade científica internacional por temas relacionados ao meio ambiente e, com o êxito das primeiras experiências, um grande número de estudiosos veem esses processos como um método universal para a degradação de contaminantes orgânicos. A terceira etapa, entre o meio e o final da década de 90, na qual ocorre uma grande disseminação de resultados contraditórios, gerando debates sobre as suas aplicações e enfatizando as suas limitações e inconvenientes. A quarta etapa, que é a atual, caracteriza-se por uma visão mais conservadora e realista das reais possibilidades desta tecnologia, onde o processo, se desenvolvido adequadamente, pode resultar numa aplicação viável e competitiva (TEIXEIRA; JARDIM, 2004, p.14).

Segundo Pignatello, Oliveros e Mackay (2006), os POAs diferenciam-se pela transformação parcial ou total dos poluentes em compostos mais simples como CO_2 , H_2O , ânions inorgânicos ou espécies menos tóxicas e de fácil degradação. Araújo e colaboradores (2014) relatam que os POAs expõem a particularidade do radical hidroxil ($\bullet OH$) no mecanismo de reação, não seletivo, altamente reativo e com poder de oxidar e deteriorar várias espécies tóxicas e/ou recalcitrantes, configurando uma grande questão no tratamento de efluentes.

Azbar, Yonar e Kestioglu (2004) relata que pela abstração de hidrogênio, o radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$) degrada o composto orgânico por oxidação, originando o radical orgânico. Posteriormente forma-se o radical orgânico pela adição de oxigênio, iniciando as reações em cadeia por intermediários, resultando em radicais secundários, intermediários mais oxidados, após consecutivas fases. Na presença de oxigênio (O_2) são produzidos água, sais orgânicos e dióxido de carbono (CO_2).

Existem várias combinações que podem resultar na produção do radical hidroxil, dentre elas, aplicação da radiação UV, agentes oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), como também a junção da radiação UV com os agentes oxidantes. Do mesmo modo, que o radical pode ser originado por oxidação eletroquímica, ultrassom (FIOREZE; DOS SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Os POAs podem ser classificados como homogêneo quando o catalisador se encontra dissolvido no meio reacional e heterogêneo quando a reação ocorre na presença de catalisadores sólidos (MAGALHÃES, 2008), a Tabela 1 apresenta a classificação dos POAs.

Tabela 1: Classificação dos POAs

Sistemas	Com Radiação	Sem Radiação
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
Homogêneos	O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton)
	$\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Foto-Fenton)	$\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton-Like)
Heterogêneos	Catalisador/UV (fotocatálise)	Catalisador
	Catalisador/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Catalisador/ H_2O_2

Fonte: Adaptado de TAUCHERT (2006), MORAIS (2005).

Vários autores citam as vantagens e desvantagens em se utilizar os POAs. Algumas vantagens são: alterações químicas no substrato, podendo induzir a completa mineralização; a inespecificidade viabiliza o emprego para a degradação de substratos de qualquer natureza química; aplicação visando à redução e a concentração de compostos desenvolvidos em fases de pré-tratamento; versátil e eficiente, devido à alta taxa de degradação; condições operacionais de temperatura e pressão ambiente;

aplicação no tratamento de contaminantes cuja concentração seja muito baixa; não geração de resíduos, exceto alguns métodos que podem envolver precipitação e formação de lodos (BRITO; SILVA, 2012; ARAÚJO et al., 2014; FIOREZE; DOS SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

As desvantagens são: nem todos os métodos ficam acessíveis em escala adequada; os custos podem ser elevados, sobretudo devido ao consumo de energia; formação de subprodutos de reação; alguns métodos apresentam restrições de aplicação em condições de alta concentração dos poluentes (BRITO; SILVA, 2012; ARAÚJO et al., 2014; FIOREZE; DOS SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014)

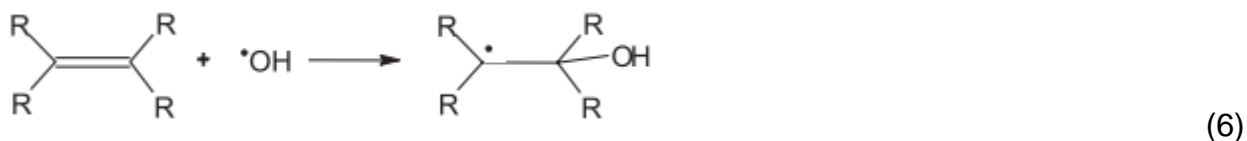
4.2.1 Abstração De Átomo De Hidrogênio

O radical hidroxil oxida os compostos orgânicos pela abstração de hidrogênio, resultando nos radicais orgânicos (Equação 4) (NOGUEIRA; TROVÓ; VILLA, 2007). Em seguida, ocorre à formação do radical peróxido pela adição do oxigênio molecular (Equação 5) estes intermediários principiam reações térmicas em cadeia induzindo à degradação em CO₂, água e sais orgânicos (BRITO; SILVA, 2012). Este mecanismo ocorre na maioria das vezes em hidrocarbonetos alifáticos.

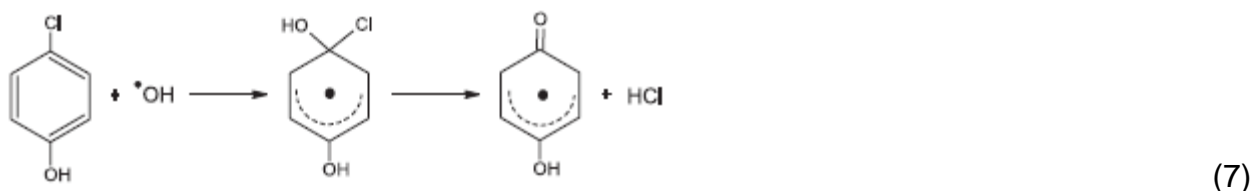


4.2.2 Adição Eletrofílica

A Adição eletrofílica ocorre em compostos orgânicos que contêm ligações π , resultando nos radicais orgânicos (Equação 6) (NOGUEIRA et al., 2007). Essas reações ocorrem geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos.



Adição eletrofílica também pode ser explicada pela acelerada descoloração de clorofenóis resultando em íons cloreto (Equação 7) (NOGUEIRA et al., 2007).



4.2.3 Transferência Eletrônica

Casos onde a adição eletrofílica e a abstração de hidrogênio são desfavorecidas ocorrem às reações de transferência eletrônica, normalmente em hidrocarbonetos clorados (Equação 8) (NOGUEIRA; TROVÓ; VILLA, 2007).

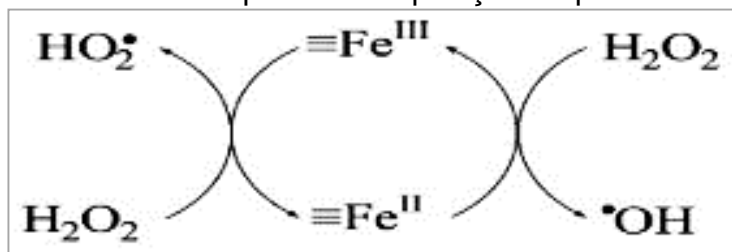


4.3 Processo Fenton, Foto-Fenton e Fenton-Like

Segundo Brito e Silva (2012), em 1894 H.J. H Fenton descobriu que a oxidação do ácido maléico era promovida por íons ferrosos na presença de peróxido de hidrogênio. Os trabalhos futuros demonstraram que combinações entre peróxido de hidrogênio e ferro II eram eficientes em processos de oxidação em compostos orgânicos. Após quatro anos, Haber e Weiss postularam o desenvolvimento de radicais hidroxil nestas reações, porém, apenas na década de 40 foi revelado por Merz e Waters que propuseram a degradação do H_2O_2 catalisada por Fe^{3+} (Equação 1).

A Figura 3 apresenta o mecanismo e a oxidação de substâncias orgânicas durante a degradação do H_2O_2 atribuindo a produção do radical hidroxil originário da reação do H_2O_2 com o ferro (PHAM et al., 2009).

Figura 3: Mecanismo Haber-Weiss para decomposição do peróxido de hidrogênio.



Fonte: PHAM et al.,2009.

De acordo com Teixeira e Jardim (2004), esta reação é uma reação redox, que resulta em um mol de radical hidroxil para cada mol de peróxido de hidrogênio presente, a reação é beneficiada cineticamente, possuindo uma constante $k = 76 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 30°C e pH igual a 3,0.

O radical hidroxil vai oxidar uma segunda molécula de Fe^{2+} na ausência de substrato (Equação 9), esta equação possui uma constante $k = 3,2 \times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (TEIXEIRA; JARDIM 2004).



Pela abstração de prótons, os radicais hidroxil produzidos oxidam compostos orgânicos (RH) gerando radicais orgânicos (R) (Equação 10), os quais são altamente reativos e que podem ser oxidados (Equação 11) (UMAR; AZIZ; YUSOFF, 2010).



O conjunto de reações 1, 9, 10 e 11 constitui o esquema de reações em cadeia do processo Fenton. Não há acordo na razão $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$, entretanto a mesma é atendida como uma variável envolvida no processo, pois ajusta o alcance de elevada eficiência de degradação (RIBEIRO, 2009).

Excessos de H_2O_2 e Fe^{2+} podem prejudicar a reação, visto que estas espécies juntamente com intermediários $\bullet\text{OH}$ podem reagir (Equações 9 e 12), sendo

responsáveis pela oxidação direta da carga orgânica, o valor da constante para equação 12 é $k = 3,3 \times 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (RIBEIRO, 2009).



Araújo e colaboradores (2014) ressaltam algumas vantagens entre o processo Fenton, entre estas estão: facilidade de manejo, operação simples e flexível, sem necessidade de entrada de energia e produtos químicos de baixo custo. Os autores também citam desvantagens, como: riscos devido ao transporte e armazenamento de H_2O_2 , necessidade de grandes quantidades de produtos químicos para neutralizar soluções tratadas antes do descarte e custos relativamente elevados se comparado a outros métodos (ARAÚJO et al., 2014).

A outra forma de gerar radical hidroxil para oxidação de compostos orgânicos é o processo Foto-Fenton caracterizado pela oxidação de compostos orgânicos diante da irradiação UV na presença de íon férrico em meio ácido. Ressaltando que a geração da radiação ultravioleta pode ser através da energia solar. Íons férricos existem em forma de aquo-complexos em solução aquosa, sendo exemplo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ em pH extremamente ácido diante da ausência de outros ligantes e com acréscimo do pH, acontece à hidrólise (Equação 13), resultando espécies hidroxiladas (NOGUEIRA; TROVÓ; VILLA, 2007).



Os complexos férricos ao serem irradiados, incide a promoção de um elétron para um orbital centrado no metal de um orbital centrado no ligante, denominando a reação como transferência de carga ligante-metal, que provoca redução de Fe (III) a Fe (II) e oxidação do ligante (Equação 14), suscitando no radical hidroxil (NOGUEIRA; TROVÓ; VILLA, 2007):



Durante irradiação o Fe^{2+} regenerado reage com o H_2O_2 sequenciando a reação Fenton (Equação 1) (RIBEIRO, 2009).

O Fenton-Like ou Tipo Fenton é um dos sistemas heterogêneos, alternativo ao processo tradicional, no qual tem surgido grande interesse da comunidade acadêmica devido a utilização de sistemas de ferro imobilizados em uma matriz sólida (geralmente óxidos de ferro). No processo podem ser evitados o controle do pH em próximo a 3 e posterior neutralização (FIRAK, 2015; OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013). Oliveira, Fabris e Pereira (2013) ressaltam que se pode gerar, de forma controlada, a alteração de Fe^{3+} a Fe^{2+} por meio de tratamento térmico em presença de H_2 , assim a reação se deriva via processo heterogêneo, facilitando a reação no qual o pH pode ser próximo a 7.

Firak (2015 p.24) resalta “os sítios ativos no Fenton heterogêneo são superfícies de íons ferro existentes em múltiplas formas, tais como $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, Fe-polication, Fe_2O_3 (hematita) e $\alpha\text{-FeOOH}$ (goetita)”. A utilização do processo Fenton-Like tem grande aplicação em diversos ramos da indústria, como: indústrias químicas para remoção de pesticidas, curtumes e indústrias farmacêuticas para remoção de antibióticos (FIRAK, 2015).

Porém, pode-se encontrar algumas dificuldades no processo Fenton-Like aumentando os custos do procedimento, dificultando o emprego em grande escala. Algumas limitações descritas são: o alto consumo de H_2O_2 , a necessidade de neutralização o efluente depois da etapa de Fenton, atuação em estreita faixa de pH (2,0 – 3,0), dentre outras.

É importante a distinção entre os processos Fenton e Foto-Fenton e as diferenças dos mesmos em analogia a novos processos como do tipo Fenton-Like. Assim, na Tabela 2 estão apresentadas as características de cada processo.

Tabela 2: Diferenças entre processos Fenton, Foto-Fenton e Fenton-Like.

Processo	Descrição
Fenton	Ocorre por meio da combinação do oxidante H_2O_2 e sais de Fe^{2+} para geração de $\bullet OH$.
Foto-Fenton	Combinação de H_2O_2 sais de Fe^{2+} e radiação UV para geração de $\bullet OH$.
Fenton-Like	São relacionados ao processo Fenton, mas com alguma modificação, como: complexos de Fe^{3+} , catalisador suportado, utilização de outros metais de transição como cromo ou cobre.

Fonte: REINA, 2013.

Silva, Oliveira e Nogueira (2004), realizaram estudos sobre a aplicabilidade do processo Foto-Fenton no tratamento de efluentes de uma indústria de tintas em distintas fases do processo, avaliaram a influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio e ferro na remoção de carbono orgânico dissolvido (COD). Os autores relatam que nos minutos iniciais de irradiação observaram a descoloração e a remoção de odores, no qual os dois efluentes gerados pela indústria foram denominados amostra A e amostra B, sendo que a amostra A alcançou 75 % de remoção de COD no período de 60 minutos de irradiação, já na amostra B, realizaram adições múltiplas de peróxido de hidrogênio para alcançarem índices de remoção de COD em 43% para o mesmo período de tempo, assim destacam que os resultados demonstram que o processo Foto-Fenton solar é uma alternativa viável para o tratamento dos efluentes estudado.

Lange e colaboradores (2006) avaliaram a eficiência da retirada de matéria orgânica e nitrogênio de lixiviado de aterro sanitário, empregando processo biológico seguido por processo físico-químico, utilizando a metodologia dos POAs e reagente Fenton. Os autores relatam que no sistema biológico obtiveram uma remoção de 80% do N-amoniaco e 22% de DQO, posteriormente, utilizaram o processo Fenton, onde obtiveram uma remoção superior a 70% e os parâmetros indicaram que o reagente Fenton atuou como oxidante e coagulante.

4.4 Legislação

O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) publicou a Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, que “Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA” (BRASIL, 2011). A resolução é aplicada corpos hídricos de domínio da União e válida em âmbito nacional, os órgãos ambientais locais elaboram a legislação para corpos hídricos pertencentes a uma sub-bacia, por meio do qual necessitarão serem ainda mais limitativos a respeito dos parâmetros.

(...) Parágrafo único. O lançamento indireto de efluentes no corpo receptor deverá observar o disposto nesta Resolução quando verificada a inexistência de legislação ou normas específicas, disposições do órgão ambiental competente, bem como diretrizes da operadora dos sistemas de coleta e tratamento de esgoto sanitário. Art. 2º A disposição de efluentes no solo, mesmo tratados, não está sujeita aos parâmetros e padrões de lançamento dispostos nesta Resolução, não podendo, todavia, causar poluição ou contaminação das águas superficiais e subterrâneas. Art. 3º Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis (...) (BRASIL, 2011).

A Tabela 3 apresenta as condições de lançamento de Efluentes seguindo os parâmetros da resolução CONAMA nº430.

Tabela 3: Condições de Lançamento de Efluentes – Resolução CONAMA nº430.

Condições de Lançamento de Efluentes	
Parâmetros	Valores Máximos
pH	5 a 9
Temperatura	< 40 °C
Materiais Sedimentáveis	$\leq 1 \text{ mg L}^{-1}$
Vazão Máxima Permitida	Até 1,5 vez a vazão média
Óleos Minerais	Até 20 mg L ⁻¹
Óleos Vegetais e Gorduras	Até 50 mg L ⁻¹
Animais	
Materiais Flutuantes	Ausentes
DBO	Remoção mínima de 60% de DBO

Fonte: Adaptado de BRASIL (2011).

Embora não seja encontrado na legislação padrões ideais de DQO para lançamento de efluentes em corpos hídricos, algumas literaturas indicam que o valor deve ser < 120 mg L⁻¹ (SABESP, 2009).

4.5 Experimento fatorial

Definir uma sequência de coleta de dados experimentais visando atingir certas finalidades é planejar experimento. Entre os esquemas disponíveis para o planejamento experimental, o esquema fatorial é o mais aconselhado no estudo de efeitos de dois ou mais fatores, sendo cada tentativa ou réplica, combinações possíveis dos níveis de cada fator averiguado (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007; BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1996).

Segundo Neves e Schwartzman (2002), o experimento fatorial é normalmente simbolizado por b^k , no qual k simula o número de fatores e “ b ” o número de níveis propostos. O esquema mais simples de um experimento fatorial é o qual envolve dois fatores, como por exemplo A e B sendo que há a níveis do fator A e b níveis do fator B (MONTGOMERY; RUNGER, 2009).

Logo quando o número de fatores com 2 níveis aumenta, o número de ensaios necessariamente também aumentará, portanto, o modelo mostra que para um

experimento com 2 distintos níveis para 3 fatores (2^3), serão realizados 8 ensaios diferentes (NEVES; SCHVARTZMAN, 2002).

No experimento fatorial 2^k é possível examinar tendências para elaboração de verificações futuras, normalmente são utilizados os sinais (+) e (-) para representação dos níveis superiores e inferiores, no qual pode ser qualitativo ou quantitativo, usualmente é atribuído o sinal (+) para o nível superior e o sinal (-) para o nível inferior (BRASIL et al., 2007; BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

Para um experimento no qual estuda-se as implicações de um fator A com 3 níveis e outro fator B com 4 níveis, tem-se um experimento fatorial 3x4, com os 12 ensaios consequentes, que representam as combinações possíveis dos níveis dos fatores (CALADO; MONTGOMERY, 2003). A Tabela 4 apresenta o arranjo dos dados para o experimento fatorial 3x4.

Tabela 4: Arranjo dos dados para o experimento fatorial 3x4

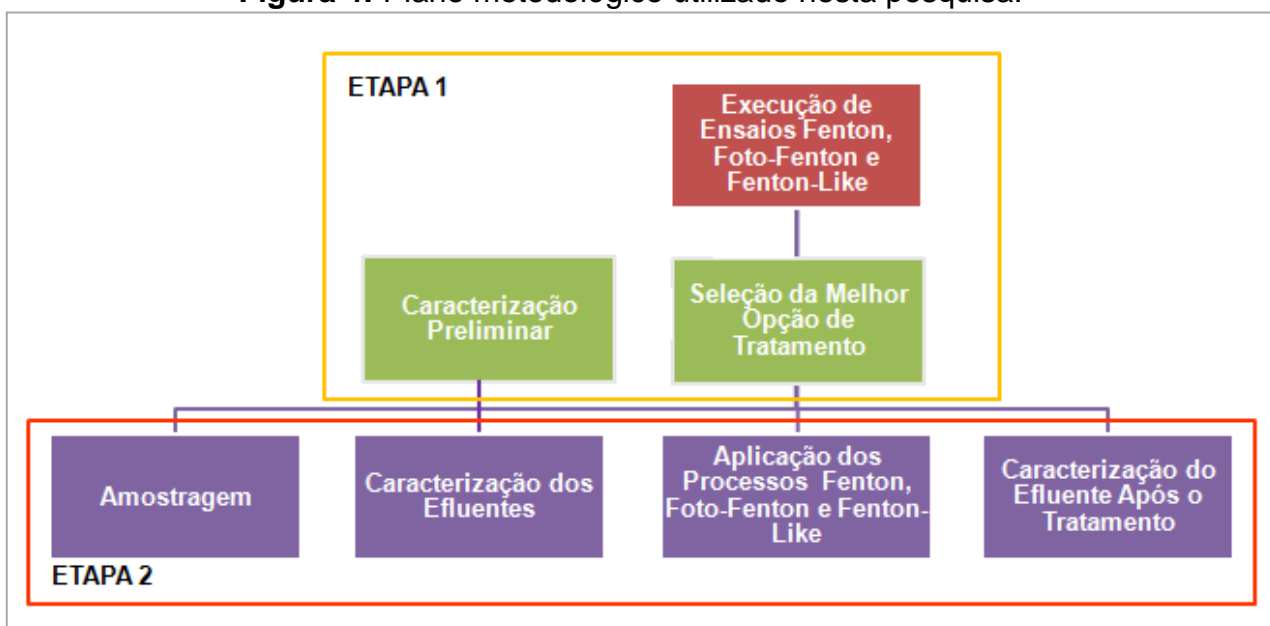
Níveis	Fatores			
	A.a	A.b	A.c	A.d
	B.a	B.b	B.c	B.d
	C.a	C.b	C.c	C.d

Fonte: Adaptado de MONTGOMERY; RUNGER (2009).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 35% (m/m), sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), cloreto férrico (FeCl_3), solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. As amostras de efluente foram coletadas em uma indústria de café da região de Londrina/PR. A Figura 4 ilustra o plano metodológico utilizado nesta pesquisa. Cada uma das etapas é descrita nos itens a seguir.

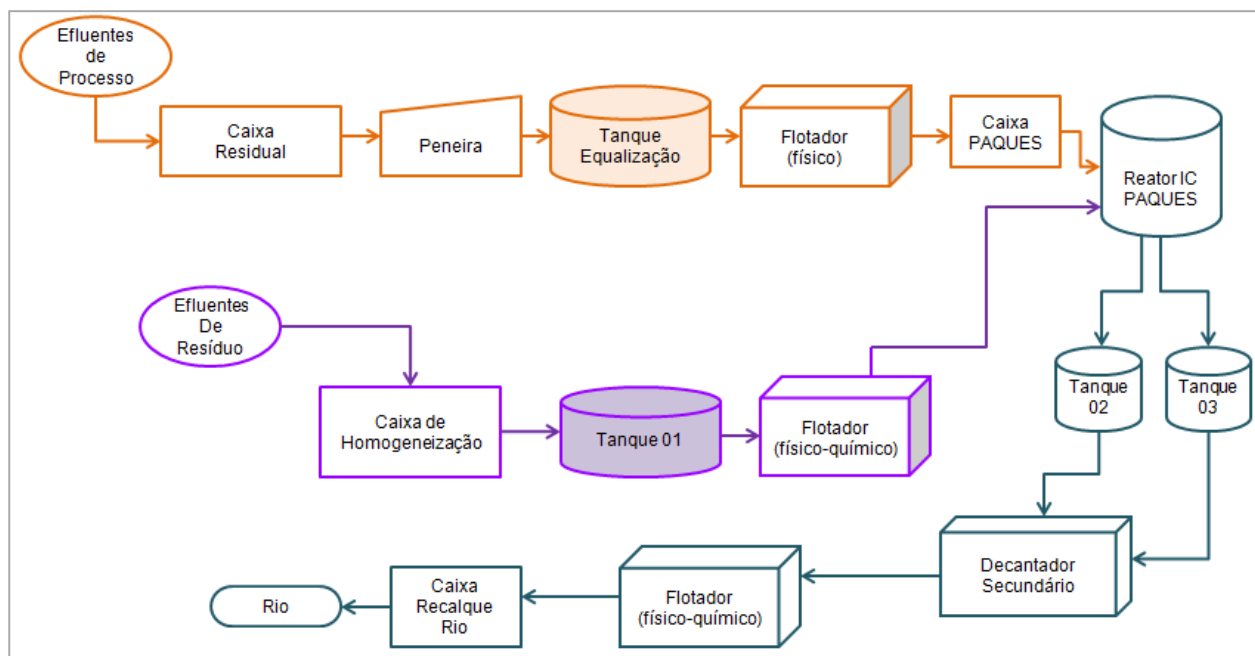
Figura 4: Plano metodológico utilizado nesta pesquisa.



Fonte: Autoria própria.

As amostras de efluentes analisadas foram coletas no início do processo, conforme apresenta a Figura 5, no qual exemplifica o tratamento atual na indústria. O efluente foi coletado no tanque de equalização. Este efluente possui elevada carga orgânica e inorgânica, como também forte coloração, tornando necessário o seu tratamento para que o possa ser descartado em corpos receptores, atendendo assim a legislação do CONAMA n^o 430/11.

Figura 5: Fluxograma do processo de tratamento da indústria.



Fonte: Autoria Própria.

Conforme apresenta a Figura 4 nos flotadores físico e físico químico são utilizados cloreto férrico e polímero fortemente catiônico, durante processo de tratamento de efluentes, como também em casos de necessidade utiliza-se hidróxido de sódio para ajuste de pH. Neste contexto, o processo POA é um tratamento primário, visando à diminuição da carga orgânica para posterior entrada do efluente no Reator IC, dando sequência ao tratamento. Visando reduzir os custos do processo.

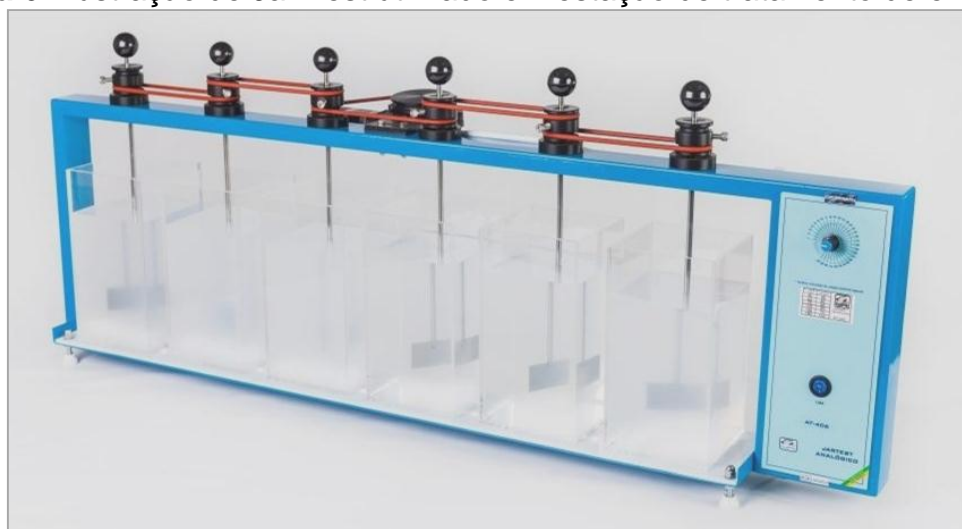
O volume de efluente coletado foi de 1 L para cada ensaio, inicialmente realizando a caracterização do efluente bruto e em seguida sendo adicionado 5 mL de cada solução de Fe^{2+} , Fe^{3+} e H_2O_2 para o tratamento do processo POA.

As amostras foram encaminhadas ao laboratório para a realização da caracterização. Foram realizadas as análises de DQO, pH, temperatura, sólidos sedimentáveis, sólidos suspensos, alcalinidade e acidez volátil antes e após o tratamento com o Fenton, Foto-Fenton e Fenton-Like.

Realizou-se testes preliminares para obtenção da melhor razão e concentração molar dos reagentes, objetivando a otimização das variáveis operacionais de relevância, sendo esta a concentração molar dos reagentes. Para os ensaios Fenton, Foto-Fenton foram utilizados os reagentes H_2O_2 35% (m/m) e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, já para os

ensaios Fenton-Like foram utilizados os reagentes H_2O_2 35% (m/m) e FeCl_3 , no qual foram dosados 5 mL de cada solução no volume tratado. O efluente foi tratado em um Jar Test e colocado em repouso em um frasco por um período de 24 horas. A Figura 6 ilustra o equipamento Jar Test utilizado no tratamento dos efluentes. Posteriormente realizaram-se as análises de caracterização do efluente para verificar a eficiência dos processos.

Figura 6: Ilustração de Jar Test utilizado em estação de tratamento de efluentes.



Fonte: LOJANETLAB, 2017.

As concentrações utilizadas estão descritas na Tabela 5 que representa os testes preliminares das análises dos processos Fenton, Foto-Fenton e Fenton-Like.

Tabela 5: Ensaios preliminares com processos Fenton, Foto-Fenton e Fenton-Like

Concentração de H_2O_2 (mol.L ⁻¹)	Concentração de Fe^{2+} (mg.L ⁻¹)		Concentração de Fe^{3+} (mg.L ⁻¹)	Tempo de reação (horas)
	Ausência de Luz Solar	Incidência de Luz Solar		
2,5	100	100	100	24
	200	200	200	24
	400	400	400	24
5,0	100	100	100	24
	200	200	200	24
	400	400	400	24
8,0	100	100	100	24
	200	200	200	24
	400	400	400	24

Fonte: Autoria Própria.

Posteriormente foi realizada a otimização do processo, no qual se optou por trabalhar com o processo Fenton. Na Tabela 6 estão descritas as concentrações trabalhadas, no qual realizou-se o experimento fatorial pela segunda otimização.

Tabela 6: Ensaios processos Fenton

Concentração de H ₂ O ₂ (mol.L ⁻¹)	Concentração de Fe ²⁺ (mg.L ⁻¹)		Tempo de reação (horas)
	Primeira Otimização	Segunda Otimização	
5,0	50	-	24
	100	-	24
	150	-	24
	200	-	24
8,0	50	150	24
	100	200	24
	150	250	24
	200	300	24
10,0	50	150	24
	100	200	24
	150	250	24
	200	300	24
12,0	50	150	24
	100	200	24
	150	250	24
	200	300	24

Fonte: Autoria Própria.

5.1 Temperatura, pH, alcalinidade e acidez volátil

As análises de temperatura e pH foram realizadas utilizando um termômetro e um eletrodo de vidro combinado, inseridos nas amostras após as devidas calibrações demonstrando no leitor os valores de pH e temperatura para cada amostra.

A determinação da acidez da amostra foi realizada através de uma titulação de neutralização ácido/base, empregando-se solução de hidróxido de sódio 0,02 mol L⁻¹ como titulante. O final da reação foi indicado potenciométricamente, imergindo-se o

eletrodo do pHmetro na amostra e anotando-se os volumes gastos de NaOH quando são atingidos valores preestabelecidos de pH (8,3 e 4,5).

A determinação da alcalinidade foi feita por titulação de neutralização ácido/base, empregando ácido sulfúrico $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. A titulação também foi acompanhada potenciométricamente. Os limites de pH são os mesmos utilizados para a determinação da acidez da água. Contudo, trata-se do processo inverso, ou seja, apresenta alcalinidade até o valor inferior de pH igual a 4,5.

As análises foram feitas no efluente bruto e no efluente tratado obtido após os ensaios Fenton, Foto-Fenton e Fenton-Like que foram realizados no Jar Test.

5.2 Sólidos sedimentáveis

Os sólidos sedimentáveis foram quantificados utilizando o cone imhoff. A Figura 7 ilustra a análise, sendo este um aparelho que permite medir a quantidade de sólidos que irá sedimentar em 1 hora e o resultado é dado em mL.L^{-1} . As determinações de sólidos sedimentáveis foram feitas nas etapas de caracterização do efluente bruto e no efluente tratado obtido nos ensaios antes e após os tratamentos.

5.3 Sólidos suspensos

A análise de sólidos suspensos foi realizada utilizando-se um papel filtro e estufa. A amostra depois de filtrada em papel filtro foi submetida à secagem em estufa e pesada em balança analítica posteriormente. A análise dos sólidos suspensos foi realizada nos ensaios antes e após os tratamentos. O resultado é obtido em mg.L^{-1} .

5.4 Demanda química de oxigênio

A análise de DQO foi realizado por meio do kit spectroquant DQO. No kit a amostra é adicionada a uma solução ácida de dicromato de potássio e digerida em termoreator a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, por duas horas, na presença de prata como catalisador. Os compostos orgânicos oxidáveis reduzem o dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) a íon crômico (Cr^{3+})

determinando o valor da DQO. A DQO foi determinada antes e após a realização dos ensaios.

5.5 Potencial oxirredução (ORP)

A análise de potencial oxirredução foi realizada utilizando o equipamento analítico que determina o potencial Redox, ORP Meter AZ 8651. Sendo coletados 50 mL da amostra no béquer e inserido o eletrodo do aparelho no béquer. O valor medido é apresentado no monitor do equipamento. A análise foi realizada antes e após a realização dos ensaios.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterização do efluente bruto

Foram realizadas seis coletas do efluente em estudo na planta industrial. As características dessas amostras variam de uma coleta para outra. A Tabela 7 mostra os valores médios das análises de caracterização do efluente bruto.

Tabela 7: Resultados de caracterização de efluente bruto.

Parâmetros	Valores Médios	Desvio Padrão
pH	4,90	0,09
T °C	38	0,82
DQO (mg.L ⁻¹)	9636	835
Acidez Volátil (mg.L ⁻¹)	1530	77
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	906	4,79
Sólidos Suspensos (mg.L ⁻¹)	3378	301
Sólidos Sedimentáveis (mL.L ⁻¹)	9,8	5,77
ORP	90	8,73

Fonte: Autoria Própria.

O efluente da indústria cafeeira possui cor escura e pH ácido. Na Tabela 3 foram descritos os parâmetros permitidos pela legislação do CONAMA n^o 430/11 como também o valor de DQO aceito pela SABESP. Conforme observado na Tabela 8, os valores de DQO encontram-se 80 vezes acima do valor tolerado, o pH está abaixo do recomendo (5 a 9), como também a análise de sólidos sedimentáveis aponta um valor 9 vezes acima do valor máximo permitido. Isto aponta a necessidade do tratamento deste efluente para descarte em corpos hídricos.

6.2 Resultados dos tratamentos Fenton, Foto-Fenton e Fenton-Like

Conforme descrito anteriormente, foram realizados testes preliminares sob diferentes concentrações dos agentes catalisadores Fe²⁺ e Fe³⁺ com o agente oxidante H₂O₂. A Tabela 8 apresenta os resultados dos ensaios preliminares realizados para os

testes Fenton, inicialmente o efluente apresentava um pH 4,86, DQO 12.105 mg.L⁻¹ e sólidos sedimentáveis 9,8 mL.L⁻¹.

Tabela 8: Resultados para os testes preliminares Fenton.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9
[Fe ²⁺] (mg.L ⁻¹)	100	200	400	100	200	400	100	200	400
[H ₂ O ₂] (mol.L ⁻¹)	2,5	2,5	2,5	5,0	5,0	5,0	8,0	8,0	8,0
pH	4,77	4,76	4,71	4,7	4,72	4,75	4,6	4,62	4,64
T °C	22,7	22,9	23,1	23	22,9	23,1	23,3	23,5	23,6
DQO (mg.L ⁻¹)	6725	6092	5618	4055	4120	3945	3875	3935	3870
Acidez Volátil (mg.L ⁻¹)	1273	1180	1161	1781	1908	1902	1272	1253	1237
Alcalinidade (mg.L ⁻¹)	362	358	346	945	946	926	288	293	294
Sólidos Suspensos (mg.L ⁻¹)	3300	3352	3680	1930	2460	2780	2528	3158	3774
Sólidos Sedimentáveis (mL.L ⁻¹)	0,8	0,8	1,4	1,1	1,2	1,6	2,0	2,1	2,5
ORP	210	234	212	225	188	190	372	382	403

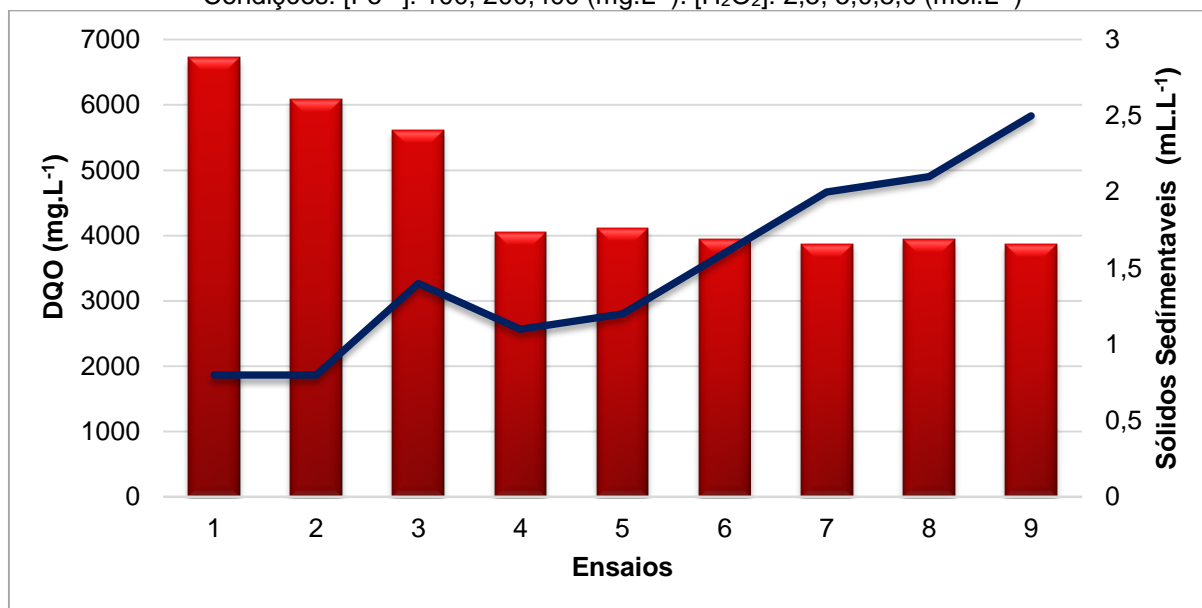
Fonte: Autoria Própria

Com os resultados apresentados acima, podemos notar que os melhores resultados foram encontrados nos ensaios 4, 5, 7 e 8, no qual obtivemos parâmetros de DQO entre 3875 e 4055 mg.L⁻¹ (67,9 % e 66,5 %), sólidos sedimentáveis entre 1,1 e 2,1 mL.L⁻¹ e sólidos suspensos entre 1930 e 3158 mg.L⁻¹. Os valores obtidos para os parâmetros de sólidos sedimentáveis e sólidos suspensos, permite observar que não houve grande volume de formação de lodo, altos índices de redução de carga orgânica e não houve necessidade ajuste de pH para o tratamento, sendo assim, evidenciando a eficiência da metodologia.

A Figura 7 apresenta os parâmetros de DQO e sólidos sedimentáveis encontrados nas análises preliminares do processo Fenton.

Figura 7: DQO e Sólidos Sedimentáveis do processo Fenton.

Condições: $[Fe^{2+}]$: 100, 200, 400 ($mg.L^{-1}$). $[H_2O_2]$: 2,5, 5,0, 8,0 ($mol.L^{-1}$)



Fonte: Autoria Própria

A Tabela 9 apresenta os resultados dos ensaios preliminares realizados para os testes Foto-Fenton, o efluente bruto apresentava um pH 4,80, DQO $9.985 mg.L^{-1}$ e sólidos sedimentáveis $9,9 mL.L^{-1}$.

Tabela 9: Resultados para os testes preliminares Foto-Fenton.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$[Fe^{2+}]$ ($mg.L^{-1}$)	100	200	400	100	200	400	100	200	400
$[H_2O_2]$ ($mol.L^{-1}$)	2,5	2,5	2,5	5,0	5,0	5,0	8,0	8,0	8,0
pH	4,6	4,63	4,65	4,6	4,7	4,65	4,51	4,53	4,5
T °C	21	21,5	21,1	22	22,1	21,9	22,1	22	22,6
DQO ($mg.L^{-1}$)	3510	3720	3505	3364	3410	3470	3105	2999	3305
Acidez Volátil ($mg.L^{-1}$)	1273	1180	1161	1301	1297	1347	2024	1954	1999
Alcalinidade ($mg.L^{-1}$)	362	358	346	209	265	247	369	298	364
Sólidos Suspensos ($mg.L^{-1}$)	3147	3269	3681	2528	2158	3774	2310	1980	2880
Sólidos Sedimentáveis ($mL.L^{-1}$)	2,0	2,4	3,9	2,0	1,8	2,1	3,4	2,0	3,8
ORP	210	234	212	329	364	478	236	209	278

Fonte: Autoria Própria

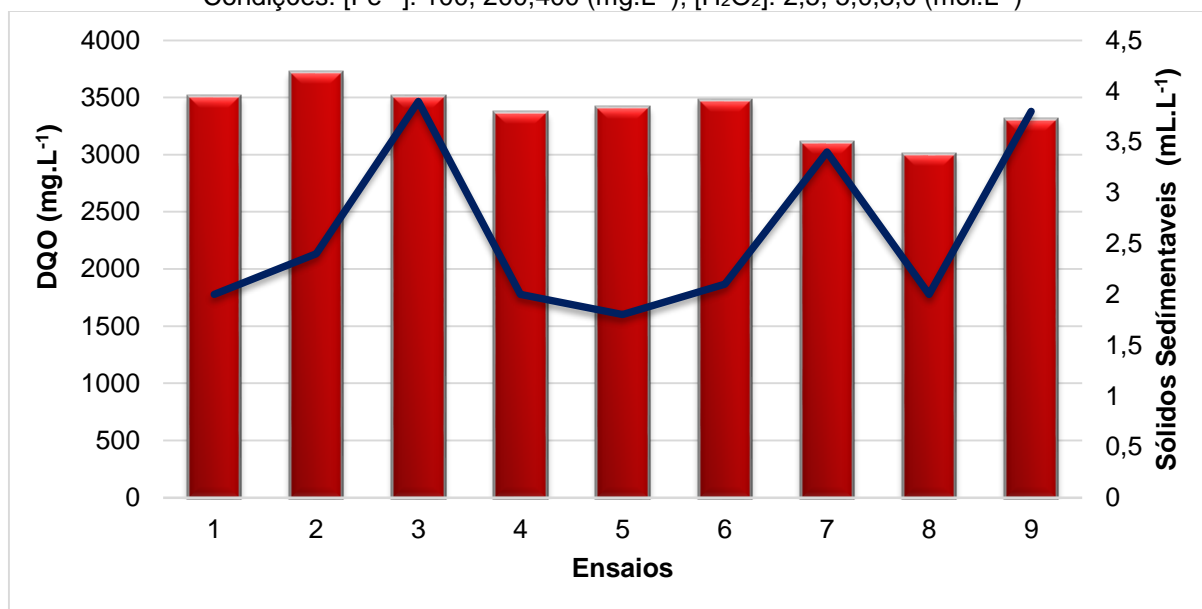
Embora o efeito da radiação solar tenha diminuído os valores de DQO entre 2999 e 3720 mg.L⁻¹ (69,9 % e 62,7 %) podemos notar que os valores de sólidos sedimentáveis foram significativamente maiores, entre 2,0 e 3,9 mL.L⁻¹ e sólidos suspensos 1980 e 3681 mg.L⁻¹. Assim, indicando maior geração de lodo no meio reacional. Constatou-se também que não necessitou de ajuste de pH para o tratamento. Diante dos dados podemos constatar a melhor atuação no processo Fenton se comparado com o processo Foto-Fenton.

Segundo Melo e colaboradores (2009), os materiais particulados e a tonalidade do efluente tende a dificultar a entrada da luz ao meio reacional comprometendo negativamente o processo de fotodegradação. Esta dificuldade pode ser notada devido ao recipiente do tratamento e a tonalidade do efluente, no qual visando trabalhar nas proporções reais da indústria só é possível a entrada da luz solar na parte posterior do tanque.

A Figura 8 apresenta os parâmetros de DQO e sólidos sedimentáveis encontrados nas análises preliminares do processo Foto-Fenton.

Figura 8: DQO e Sólidos Sedimentáveis do processo Foto-Fenton.

Condições: [Fe²⁺]: 100, 200,400 (mg.L⁻¹); [H₂O₂]: 2,5, 5,0,8,0 (mol.L⁻¹)



Fonte: Autoria Própria

A Tabela 10 apresenta os resultados dos ensaios preliminares realizados para os testes Fenton-Like, inicialmente o efluente apresentava um pH 5,10, DQO 8.520 mg.L⁻¹ e sólidos sedimentáveis 8,5 mL.L⁻¹.

Tabela 10: Resultados para os testes preliminares Fenton-Like.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9
[Fe³⁺] (mg.L⁻¹)	100	200	400	100	200	400	100	200	400
[H₂O₂] (mol.L⁻¹)	2,5	2,5	2,5	5,0	5,0	5,0	8,0	8,0	8,0
pH	4,89	4,8	4,71	5,06	5,05	4,95	5,11	5,04	4,96
T °C	24,2	24	24,1	24,6	24,6	24,4	24,4	24,6	24,9
DQO (mg.L⁻¹)	6590	6770	6450	6590	6770	6450	6115	6025	4700
Acidez Volátil (mg.L⁻¹)	1479	1423	1482	1590	1487	1466	1437	1618	1758
Alcalinidade (mg.L⁻¹)	562	493	412	789	770	695	805	804	760
Sólidos Suspensos (mg.L⁻¹)	1602	1860	1852	4140	4664	6932	4506	6230	7262
Sólidos Sedimentáveis (mL.L⁻¹)	4,0	8,0	2,0	6,0	4,2	2,2	2,0	1,0	2,0
ORP	183	192	214	159	162	182	133	139	161

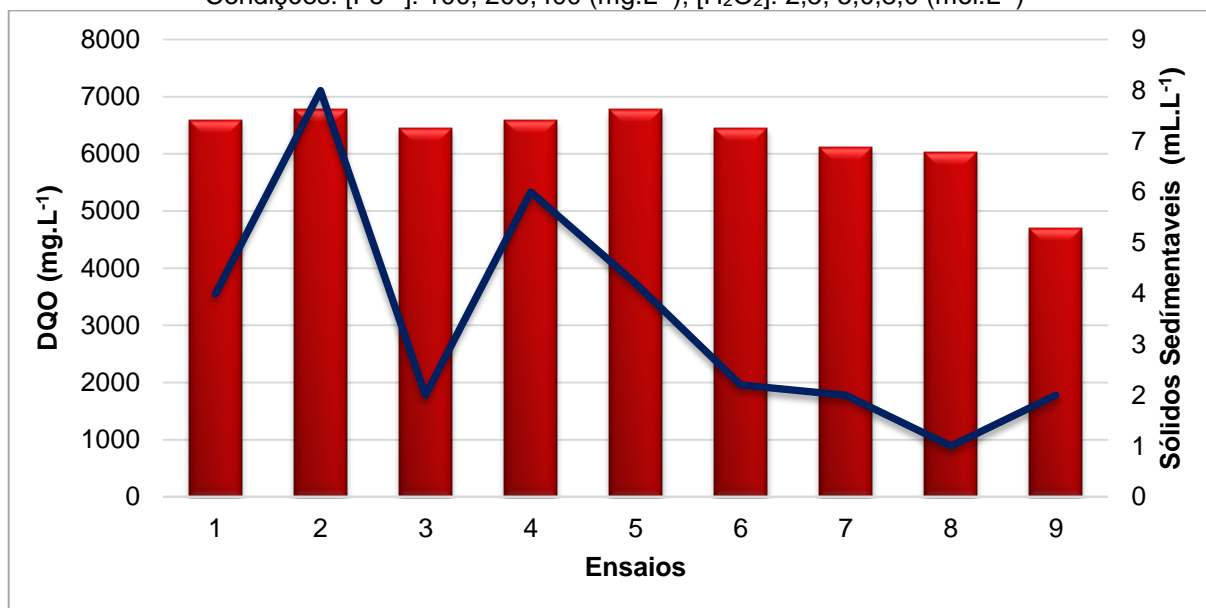
Fonte: Autoria Própria

Com os resultados da Tabela 10 observa-se redução dos parâmetros de DQO entre 4700 e 6770 mg.L⁻¹ (44,8 % a 20,5 %) entretanto para os parâmetros de sólidos sedimentáveis (1,0 a 8,0 mL.L⁻¹) e sólidos suspensos (1.602 a 7.262 mg.L⁻¹) observa-se altos índices, indicando maior desenvolvimento de lodo no meio reacional. Portanto, é possível caracterizar o método como ineficiente para este efluente testado.

A Figura 9 apresenta os parâmetros de DQO e sólidos sedimentáveis encontrados nas análises preliminares do processo Fenton-Like.

Figura 9: DQO e Sólidos Sedimentáveis do processo Fenton-Like.

Condições: $[\text{Fe}^{3+}]$: 100, 200, 400 (mg.L^{-1}); $[\text{H}_2\text{O}_2]$: 2,5, 5,0,8,0 (mol.L^{-1})



Fonte: Autoria Própria

Com os resultados é possível observar que quanto maior a concentração da solução de H_2O_2 mais eficiente se torna a degradação da matéria orgânica. A concentração de H_2O_2 influencia diretamente na eficiência das reações Fenton, no qual o responsável fundamental no processo de degradação é o radical hidroxil gerado na decomposição.

O excesso de H_2O_2 no meio reacional beneficia as reações de auto decomposição do reagente (Equação 15) e sequestro de radical hidroxila (Equação 16), resultando em radicais com baixa capacidade oxidante (NOGUEIRA; TROVÓ; VILLA, 2007).



Realizou-se também um ensaio no qual adicionou-se 5 mL de H_2O_2 puro, sendo possível observar que quase não ocorreu redução no valor de DQO, se comparado com os valores de concentração entre $2,00 \text{ mol.L}^{-1}$ a $8,00 \text{ mol.L}^{-1}$. Portanto, a adição em

excesso de H₂O₂ no meio reacional contribui para a perda de eficiência da reação, conforme mencionado anteriormente.

Inicialmente para investigar as variáveis operacionais seria utilizado um sistema com experimento fatorial de experimentos 2². Entretanto, verificou-se que o melhor sistema para o planejamento experimental seria o experimento fatorial 3x4.

Devido ao efeito favorável do acréscimo na concentração de H₂O₂, foram feitos ensaios adicionais com aumento da concentração em 10 mol.L⁻¹. Como também, devido a formação de lodo com concentração de Fe²⁺ em 400 mg.L⁻¹ optou-se por trabalhar com concentrações de Fe²⁺ de 50, 100, 150 e 200 mg.L⁻¹, optou-se por realizar esta otimização utilizando o processo Fenton devido aos melhores parâmetros encontrados no processo. A Tabela 11 apresenta os dados das análises da otimização realizada, inicial o efluente apresentava pH 4,80, DQO 9.910 mg.L⁻¹ e sólidos sedimentáveis 9,9 mL.L⁻¹.

Tabela 11: Resultados da otimização do processo Fenton.

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[Fe²⁺] (mg.L⁻¹)	50	100	150	200	50	100	150	200	50	100	150	200
[H₂O₂] (mol.L⁻¹)	5,0	5,0	5,0	5,0	8,0	8,0	8,0	8,0	10,0	10,0	10,0	10,0
pH	4,75	4,74	4,72	4,74	4,79	4,75	4,81	4,78	4,74	4,7	4,76	4,75
T °C	22,5	22,3	22,2	22,1	22,1	22,4	22,1	22,3	22,1	22,2	22,3	22,1
DQO (mg.L⁻¹)	7010	6965	6805	6608	5740	5505	5210	4787	4276	4198	4200	4140
Acidez Volátil (mg.L⁻¹)	1110	1145	1123	1134	1008	1105	1117	1208	1102	1092	1076	1010
Alcalinidade (mg.L⁻¹)	404	399	414	405	389	390	398	400	401	396	390	400
Sólidos Suspensos (mg.L⁻¹)	3480	3328	3287	3225	3210	3158	3150	3122	3097	3045	3006	3002
Sólidos Sedimentáveis (mL.L⁻¹)	6,0	5,8	5,7	5,5	5,0	4,7	4,4	4,1	3,2	3,0	2,7	2,1
ORP	120	165	206	237	190	234	215	207	178	195	208	212

Fonte: Autoria Própria

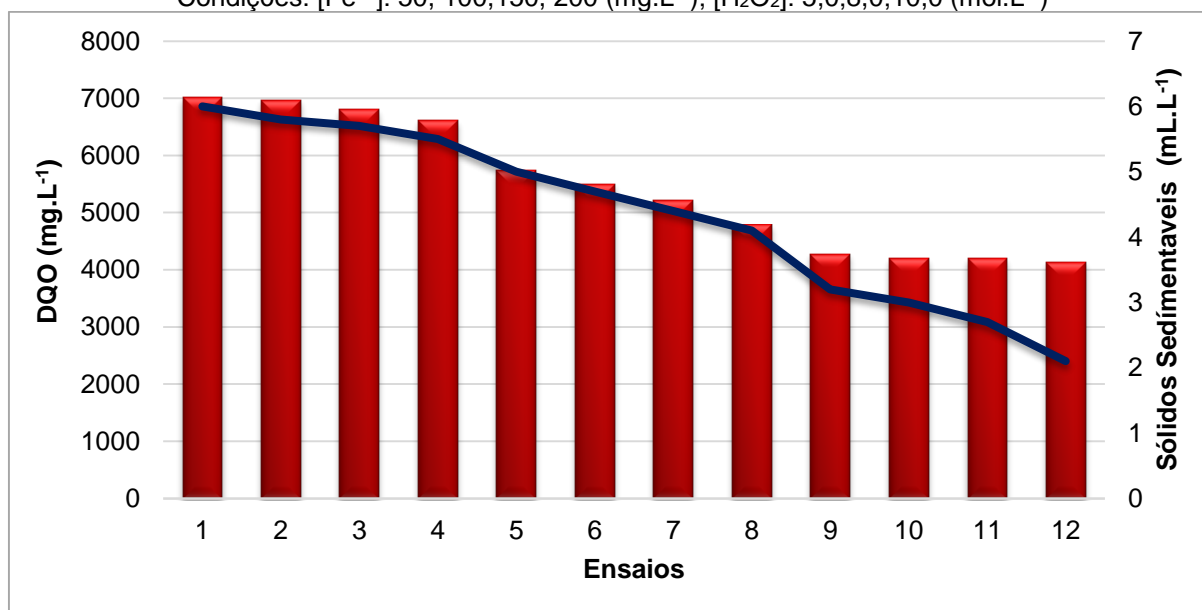
É possível observar na Tabela 11 que os melhores índices de reduções foram entre os ensaios 5 a 12. Sendo os parâmetros de DQO entre 4140 a 5740 mg.L⁻¹ (58,2

% á 57,9 %), não houve amplas variações de pH, sólidos sedimentáveis entre 2,1 a 5,0 mL.L⁻¹ e sólidos suspensos entre 3.002 a 3.212mg.L⁻¹ geração moderada de lodo.

Para os ensaios no qual utilizou-se 5,0 mol.L⁻¹ de H₂O₂ não obteve-se reduções muito significativas de carga orgânica, o que caracteriza a possibilidade do aumento da concentração de H₂O₂. Para as análises de sólidos sedimentáveis observou-se altos índices para os ensaios [H₂O₂] igual a 5,0 mol.L⁻¹, entretanto houve redução a partir do quinto ensaio.

A Figura 10 apresenta os parâmetros de DQO e sólidos sedimentáveis encontrados nas análises de otimização do processo Fenton.

Figura 10: DQO e Sólidos Sedimentáveis da otimização do processo Fenton.
Condições: [Fe²⁺]: 50, 100,150, 200 (mg.L⁻¹); [H₂O₂]: 5,0;8,0;10,0 (mol.L⁻¹)



Fonte: Autoria Própria

Diversos parâmetros operacionais podem influenciar as reações do processo Fenton. Um dos parâmetros críticos de operação é o pH. Devido ao caráter ácido da reação Fenton, durante a realização dos ensaios ficou evidente que valores de pH superiores a 5,0 no efluente bruto, encontrados para análises Fenton-Like, afetavam a geração do radical hidroxil, impossibilitando uma eficiente degradação da matéria orgânica.

De acordo com Melo (2009), a coloração e os materiais particulados encontrados no efluente tende a dificultar o acesso da luz ao meio reacional comprometendo negativamente o bom emprego dos processos de fotodegradação.

Gulkaya, Surucu e Dilek (2006) relataram que o estudo da relação entre $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ é essencial para a otimização da reação. Sendo este fato observado no trabalho. Torna-se de extrema importância estabelecer uma relação entre a quantidade de ferro necessária para ser adicionada alcançando a máxima produção de $\bullet OH$.

Para o experimento fatorial 3x4, baseado nas informações obtidas, optou-se por trabalhar com um acréscimo na concentração de H_2O_2 em 12 mol.L^{-1} e com concentrações de Fe^{2+} de 150, 200, 250 e 300 mg.L^{-1} . Assim, a melhor relação a ser trabalhada no experimento fatorial 3x4 é as que possuem as proporções:

- $[H_2O_2]$: $8,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $10,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $12,0 \text{ mol.L}^{-1}$
- $[Fe^{2+}]$: 150 mg.L^{-1} , 200 mg.L^{-1} , 250 mg.L^{-1} , 300 mg.L^{-1}

A Tabela 12 apresenta o esquema para o experimento fatorial 3x4 realizado.

Tabela 12: Experimento fatorial 3x4 processo Fenton.

$[H_2O_2]$ mol.L^{-1}	$[Fe^{2+}] \text{ mg.L}^{-1}$			
	[8,0][150]	[8,0][200]	[8,0][250]	[8,0][300]
[10,0][150]	[10,0][200]	[10,0][250]	[10,0][300]	
[12,0][150]	[12,0][200]	[12,0][250]	[12,0][300]	

Fonte: Autoria Própria

A Tabela 13 apresenta os dados das análises do processo Fenton para o experimento fatorial. Inicialmente o efluente apresentava pH 4,92, DQO 10.510 mg.L^{-1} e sólidos sedimentáveis $9,9 \text{ mL.L}^{-1}$.

Tabela 13: Resultados do processo Fenton.

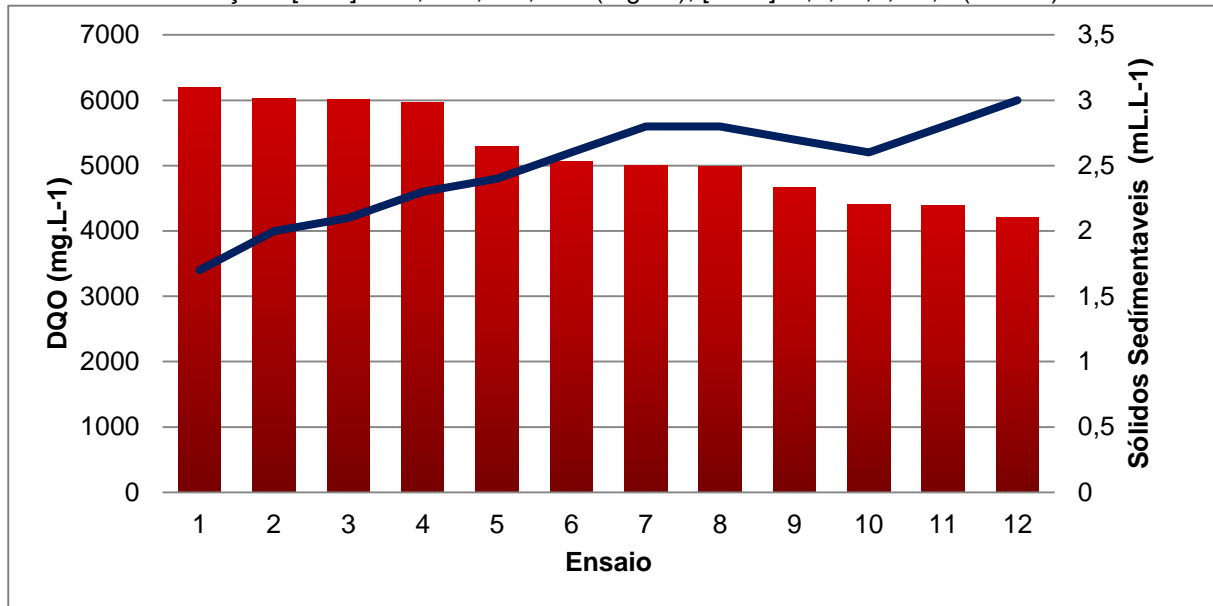
Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[Fe²⁺] (mg.L⁻¹)	150	200	250	300	150	200	250	300	150	200	250	300
[H₂O₂] (mol.L⁻¹)	8	8	8	8	10	10	10	10	12	12	12	12
pH	4,7	4,72	4,72	4,73	4,75	4,74	4,72	4,7	4,7	4,74	4,75	4,72
T °C	22	22,1	22,3	22,1	22,1	22,3	22	22,3	22,3	22	22,1	22
DQO (mg.L⁻¹)	6190	6030	6015	5960	5290	5059	5010	4995	4670	4410	4390	4210
Acidez Volátil (mg.L⁻¹)	1640	1608	1615	1622	1790	1810	1802	1834	1910	1810	1924	1935
Alcalinidade (mg.L⁻¹)	390	404	425	411	410	455	424	415	495	525	465	510
Sólidos Suspensos (mg.L⁻¹)	3056	3290	3300	3390	3270	3288	3377	3469	3480	3520	3559	3590
Sólidos Sedimentáveis (mL.L⁻¹)	1,7	2,0	2,1	2,3	2,4	2,6	2,8	2,8	2,7	2,6	2,8	3,0
ORP	249	225	210	207	299	287	294	292	357	322	325	340

Fonte: Autoria Própria

Com os resultados apresentados podemos notar que obtivemos parâmetros de reduções, sendo DQO entre 4210 e 6190 mg.L⁻¹ (59,9 % e 41,1 %), sólidos sedimentáveis entre 1,7 e 3,0 mL.L⁻¹ e sólidos suspensos entre 3.056 e 3.590 mg.L⁻¹. Portanto, com os parâmetros obtidos de sólidos sedimentáveis e sólidos suspensos houve moderada geração de lodo, altos índices de redução de carga orgânica e não houve necessidade ajuste de pH para o tratamento.

A Figura 11 apresenta os parâmetros de DQO e sólidos sedimentáveis encontrados nas análises de otimização do processo Fenton.

Figura 11: DQO e Sólidos Sedimentáveis no processo Fenton.
Condições: $[Fe^{2+}]$: 150, 200, 250, 300 (mg.L⁻¹); $[H_2O_2]$: 8,0; 10,0; 12,0 (mol.L⁻¹).



Fonte: Autoria Própria.

Com base nos resultados é possível determinar que a melhor condição encontrada para o tratamento Fenton após a realização do experimento fatorial 3x4, foi a condição no qual a concentração de Fe^{2+} foi de 200 mg.L⁻¹ e 12,0 mol.L⁻¹ de H_2O_2 , devido a remoção de 53,04 % de DQO e moderada geração de lodo. Visto que em escala laboratorial obtivemos bons resultados, para implementação do processo na indústria torna-se necessária a otimização do processo para a escala industrial.

7 CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou o desenvolvimento de uma tecnologia para o pré-tratamento de um efluente de uma indústria cafeeira. Foram realizadas análises prévias acerca da caracterização do efluente e observou-se a clara a necessidade de realizar o tratamento para que o mesmo seja enquadrado segundo os parâmetros estabelecidos pela Resolução CONAMA 430/11 quanto à SABESP/2009.

Os POAs (Fenton, Foto-Fenton e Fenton-Like) testados provocam alterações na degradação da matéria orgânica do efluente estudado, sendo confirmado por meio dos resultados das análises de DQO do efluente, após a aplicação dos processos oxidativos avançados. Entretanto, o processo Fenton se destacou com melhor eficiência e menor geração de lodo.

O uso do catalisador Fe^{2+} na formação do radical hidroxil a partir da decomposição do H_2O_2 , mostrou-se eficiente na remoção da carga orgânica em 60% do da DQO do efluente, como também não ocorreu grande formação de lodo. Assim o processo Fenton é eficaz para a remoção de uma ampla faixa de carga orgânica de efluentes da indústria cafeeira, para obtenção dos resultados analisou-se 1 L de amostra de efluente reagindo com 5 mL de cada solução do agente catalisador (íons ferrosos) e 5 mL da solução de H_2O_2 se destacando a faixa de trabalho em condições iguais á $[\text{Fe}^{2+}]$: 200 mg.L^{-1} e $[\text{H}_2\text{O}_2]$: $12,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

O processo Fenton mostrou-se eficiente no processo de pré-tratamento, tratamento inicial de efluente para a indústria cafeeira, podendo representar economia nos demais processos devido à alta taxa de degradação da carga orgânica inicial e a não necessidade de ajuste de pH. Entretanto torna-se necessário ajuste para escala industrial e estudo de custo para avaliação de possíveis economias.

REFERÊNCIAS

ABIC - Associação Brasileira da Indústria de Café. **Indicadores da indústria de café no Brasil**, 2015. Disponível em:

<<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?tpl=home>>. Acesso em: 17 out. 2017.

ARAÚJO, K. S. et al. Processos oxidativos avançados: Fundamentos e aplicações no Tratamento de águas residuais e efluentes industriais. In: **V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**, Belo Horizonte, MG. 2014.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**, v. 55, n. 1, p. 35-43, 2004.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.2, p.557–572, 2004.

BARROS NETO, B.de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 3. ed. Campinas: Unicamp, 2007. 480 p.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2ed. Campinas: Editora da Unicamp, p.299, 1996.

BELTRAME, T. F.; LHAMBY, A. R.; BELTRAME, A. Efluentes, resíduos sólidos e educação ambiental: uma discussão sobre o tema. **REGET**, Santa Maria - Rio Grande do Sul, v. 20, n. 1, p.352-362, jan-abr 2017.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-Like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p.121-135, 2014.

BRASIL. (2011) Ministério da Saúde. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – **CONAMA**. Brasília: Ministério da Saúde.

BRASIL, J. L. et al. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente. **Química Nova**, v.30, n.3, p.548-553, 2007.

BRITO, N. N. de.; SILVA, V. B. M. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, n.3, v.1, p.36-47, 2012.

BRUNDTLAND, G.H. **Nosso futuro comum**: comissão mundial sobre meio ambiente e desenvolvimento. 2.ed. Rio de Janeiro: Fundação Getúlio Vargas, 1991.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando Statistica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2003.

DAVIS, A.P.; HUANG, C.P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. *Water Sci. Technol.*, v.21, p.455-464, 1989.

FEEMA – FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE. **Coletânea de legislação federal e estadual de meio ambiente**. Rio de Janeiro, 1992, 384p.

FIRAK, D. S. **Avaliação dos mecanismos das reações de Fenton/Foto-Fenton em sistemas homogêneos e heterogêneos**. 2015. 111 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

FIGLIARO, M.; DOS SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Electronic Journal of Management, Education and Environmental Technology (REGET)**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

GALVÉZ, J. B. et al. Purificación de águas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. In: BLESA, M. A. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. La Plata: Cytel, 2001. Cap. 3, p.51-75.

GIORDANO, G. Tratamento e controle de efluentes industriais. **Revista ABES**, v. 4, n. 76, 2004.

GULKAYA, I; SURUCU, G. A.; DILEK, F. B. Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. **Journal of mHarzadous Materials**. v. B136, p. 763- 769, 2006.

LANGE, L. C. et al. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 11, n. 2, p. 175-183, 2006.

LOJANETLAB. Disponível em: <<https://www.lojanetlab.com.br/equipamentos-para-laboratorios/jar-test>>. Acesso em: 13/11/17.

LEIFELD, V. et al. Reações tipo Fenton para remediação de efluente do processamento de mandioca. **Academic**. São Paulo, 2017.

LEGNER C. **Sistema de decantação**. 2013. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/6101-noticias>>. Acesso em: 06/10/2017.

MAGALHÃES, F. **Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicação no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos**. 2008. 190 p. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MENTGES, R. **Otimização da degradação do antibiótico cloridrato de tetraciclina utilizado em processos oxidativos avançados**. 2013. 40 f. TCC (Graduação). Curso Superior De Tecnologia Em Processos Químicos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2013

MELO, A. C. de P. e. **Utilização de água residuária do processo pós-colheita do café na produção de mudas de cafeeiro**. 2009. 48 f. Dissertação 85 (Mestrado em Engenharia Agrônômica) – Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2009.

MELO, S. A. S.; et al. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados**. Química Nova, v. 32, n° 1, p. 188-197, 2009.

MELO, K. A. de A. **Operação de Estação de Tratamento de Efluentes Líquidos Processo físico-químico**. Ribeirão Preto: Conselho Regional de Química Iv Região (sp), 2013.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. 2005. 227 f. Tese (Doutorado). Curitiba: Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, 2005.

MONTGOMERY, D.C., RUNGER, G.C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. LTC Editora, 5ª ed. Rio Janeiro, 2009.

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

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n.2, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, L. C.A; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, p. 123-130, 2013.

OLLIS, D. F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Heterogeneous photocatalysis in the environment: application to water purification in "Photocatalysis: **Fundamentals and Applications**. Serpone N. and Pelizzetti E. (eds.), Wiley, New York, p. 604-637, 1989.

PHAM, A.L.; et al. A Silica-Supported Iron Oxide Catalyst Capable of Activating Hydrogen Peroxide at Neutral pH Values. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 23, p. 8930–8935, 2009.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.

RAMALHO, R. S. **Tratamiento de Águas Residuales**. Barcelona: Editorial Reverté S.A., 1991.

REINA, A.C. **Combinación de Fotocatálisis Solar com Biorreatores de Membrana para el Tratamiento de Aguas Tóxicas. Modelado del Proceso Foto-Fenton como Herramienta de Diseño y Optimización**. 2013. 293p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia, Universidade de Almería, Almería, 2013.

RIBEIRO, K. **Estudo experimental e modelagem matemática de reator solar híbrido para degradação de fenol em solução aquosa pelo processo Foto-Fenton.** 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2009.

SABESP, Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. **Padrões de lançamento para Estações de Tratamento de Esgotos Domésticos.** São Paulo: Reunião Aesbe, 2009.

SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Estudo da aplicação do processo Foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas. **Eclética química**, p. 19-26, 2004.

SOUZA, M. N. **Degradação e recuperação ambiental e desenvolvimento sustentável.** 2004. 393 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

TAUCHERT, E. **Degradação de espécies organocloradas por processos avançados envolvendo ferro metálico.** Dissertação de Mestrado em Química Analítica. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados.** Conceitos Teóricos. Caderno Temático, v.3, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Laboratório de Química Ambiental. Agosto de 2004.

UMAR, M., AZIZ, H.A., YUSOFF, 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.