

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS LONDRINA - APUCARANA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

CIRDELENE SINCOSKI RUBILAR

**CLARIFICAÇÃO QUÍMICA COM COAGULANTE $PG\alpha 21Ca$ E
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA AO TRATAMENTO
DE EFLUENTE DE CURTUME**

DISSERTAÇÃO

LONDRINA - PR

2017

CIRDELENE SINCOSKI RUBILAR

**CLARIFICAÇÃO QUÍMICA COM COAGULANTE $PG\alpha_{21}Ca$ E
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA AO TRATAMENTO
DE EFLUENTE DE CURTUME**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Cláudia Ueda
Co-orientadora: Profa. Dra. Andrea Sartori Jabur

LONDRINA - PR

2017

TERMO DE LICENCIAMENTO

Esta Dissertação está licenciada sob uma Licença Creative Commons *atribuição uso não-comercial/compartilhamento sob a mesma licença 4.0 Brasil*. Para ver uma cópia desta licença, visite o endereço <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/> ou envie uma carta para Creative Commons, 171 Second Street, Suite 300, San Francisco, Califórnia 94105, USA.



Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca UTFPR –
Câmpus Apucarana – PR., Brasil.

R896c Rubilar, Cirdelene Sincoski
Clarificação química com coagulante $PG\alpha 21Ca$ e fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de efluente de curtume / Cirdelene Sincoski Rubilar.- - Londrina, PR: [s.n], 2017.
72 f. : il., figs., tabs. (algumas color.)

Orientador: Prof^a. Dra. Ana Cláudia Ueda - Co-orientadora: Prof^a. Dra Andrea Sartori Jabur.

Dissertação (mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2017.

1. Engenharia ambiental. 2. Clarificação química. 3. Coagulação/floculação. 4. Fotocatálise heterogênea. $PG\alpha 21Ca$. Dióxido de titânio. I. Ueda, Ana Cláudia, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. III. Título.

CDD 22.ed. 660.2815



TERMO DE APROVAÇÃO

Clarificação química com coagulante $PG\alpha 21Ca$ e fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de efluente de curtume

por

Cirdelene Sincoski Rubilar

Dissertação de mestrado apresentada no dia 22 de Fevereiro de 2017 como requisito parcial para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Campus Londrina/Apucarana, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O Candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho Aprovado. (Aprovado ou Reprovado)

Profa. Dra. - Ana Cláudia Ueda - Orientadora
(UTFPR)

Profa. Dra. - Andrea Sartori Jabur – Co-orientadora
(UTFPR)

Prof. Dr. - Alessandro Francisco Martins - Membro Titular
(UTFPR)

Prof. Dra. - Mara Heloisa N. Olsen Scaliante - Membro Titular
(DEQ - UEM)

Prof. Dr. Edson Fontes de Oliveira
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental.

Ao meu esposo Bruno por estar presente proporcionando incentivo em todos os momentos árdusos nessa trajetória acadêmica.

Ao meu amado filho Gustavo que tenha a oportunidade e a opção da decisão, com discernimento, da própria formação.

Eu dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, sem o qual eu nada seria, e nada conquistaria. Sendo o meu sustento, minha esperança e fonte de vida.

Meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que me apoiaram neste projeto. Certamente estes parágrafos não irão atender as inúmeras pessoas que fizeram parte dessa importante fase de minha vida.

Minha sincera gratidão à Professora Dra. Ana Cláudia Ueda por toda sua dedicação e orientação deste trabalho e, pela amizade concretizada durante esse período. Por meio dela, eu me reporto a toda a comunidade da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) pela oportunidade de crescimento profissional e apoio incondicional.

Gostaria de reconhecer e agradecer o apoio da Professora Dra. Andrea Sartori Jabur pela orientação desta pesquisa e pelos momentos de aprendizado prestados sempre com muito entusiasmo.

A todos os colegas da turma de 2015 gostaria de externar minha satisfação de poder conviver com eles durante a realização deste curso de pós-graduação.

Aos colegas do laboratório de pesquisa Jocirlei Barbosa e Talitha Germiniano pela amizade e grande auxílio.

Agradeço aos pesquisadores/professores da banca examinadora pela atenção e contribuição dedicadas a este estudo.

Enfim gostaria de deixar registrado também, o meu reconhecimento à minha família, pois acredito que sem o apoio de todos seria muito difícil vencer este desafio.

RESUMO

RUBILAR, Cirdelene S. Clarificação química com coagulante $PG\alpha 21Ca$ e fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de efluente de curtume – PR. 2017. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2017.

Os curtumes são indústrias que causam importante impacto ambiental, pois utilizam grande volume de água na produção do couro e o volume total de efluentes gerados normalmente é similar ao total de água captada. Além disso, há a utilização de vários compostos químicos no beneficiamento do couro, gerando, conseqüentemente, efluentes que possuem alta carga poluidora, com elevada DQO, matéria orgânica, sólidos em suspensão, sais dissolvidos e metais. Portanto, é indispensável o tratamento eficiente deste tipo de efluente, visando minimizar seus impactos ambientais e atender à legislação vigente. A clarificação química (coagulação/floculação/decantação) é uma das etapas mais utilizadas no tratamento de efluente de curtume, ainda é utilizado coagulantes à base de sais de alumínio e ferro, porém estes são, comprovadamente, tóxicos ao ambiente. Com intuito de substituir os coagulantes inorgânicos, muitas pesquisas com polímeros naturais vêm sendo desenvolvidas. O $PG\alpha 21Ca$ foi desenvolvido com esse propósito, sendo composto principalmente por sulfato de cálcio e ácido- γ -poliglutâmico, possui alta biodegradabilidade e baixa toxicidade. O presente trabalho teve como objetivo o estudo do tratamento de efluente de curtume, por meio do processo de clarificação química com o coagulante $PG\alpha 21Ca$ e degradação fotocatalítica utilizando o catalisador TiO_2 . As condições ideais de tratamento foram determinadas aplicando a metodologia de planejamento fatorial e pelo delineamento composto central rotacional (DCCR). Em condições otimizadas, a clarificação química apresentou remoção de 75% da cor real, 61% da DQO, 77% da turbidez, 94 % do cromo total, 95% de cromo trivalente e 92% do cromo hexavalente. Constatando assim, que o $PG\alpha 21Ca$ foi eficiente, principalmente na remoção de cromo. O processo de tratamento completo com clarificação química e fotocatalise heterogênea resultou em remoção de 87% da cor real, 92% da DQO, 91% da turbidez, 97 % do cromo total, 98% de cromo trivalente e 94% do cromo hexavalente. O processo de fotocatalise heterogênea contribuiu principalmente com as remoções de turbidez. Por meio desta pesquisa, comprovou-se a viabilidade da utilização do coagulante $PG\alpha 21Ca$ para tratamento de efluente de curtume, considerando-o uma boa opção de coagulante devido ao alto rendimento e capacidade para remoção de compostos orgânicos e inorgânicos.

Palavras chave: Clarificação química. Coagulação/floculação. Fotocatálise heterogênea. $PG\alpha 21Ca$. Dióxido de titânio.

ABSTRACT

RUBILAR, Cirdelene. S. Chemical clarification with PG α 21Ca coagulant and heterogeneous photocatalysis applied to the treatment of tannery wastewater - PR. 2016. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2017.

Tanneries are industries that cause significant environmental impact, because they use a large volume of water in leather production and the total wastewater volume generated is normally similar to the total water caught. In addition, there is the use of several chemical compounds in leather processing, generating highly polluted wastewater with high COD, organic matter, suspended solids, dissolved salts and metals. Therefore, the efficient treatment of this type of wastewater is indispensable, in order to minimize its environmental impacts and to comply with the current legislation. Chemical clarification (coagulation / flocculation / decantation) is one of the most used steps in the treatment of tannery wastewater, it is still used coagulants based on aluminum and iron salts, but they have been proven to be toxic to the environment. In order to replace the inorganic coagulants, many researches with natural polymers have been developed. PG α 21Ca was developed for this purpose. It is mainly composed of calcium sulphate and γ -polyglutamic acid, presenting high biodegradability and low toxicity. The present work had the objective of studying the treatment of tannery wastewater by chemical clarification with coagulant PG α 21Ca and photocatalytic degradation using the TiO₂. The ideal treatment conditions were determined using experimental design methodology and central rotational compound design (CCD). Under optimized conditions, chemical clarification presented removal of 75% of color, 61% of COD, 77% of turbidity, 94% of total chromium, 95% of trivalent chromium and 92% of hexavalent chromium. Thus, PG α 21Ca was mainly efficient for chromium removal. Complete treatment process with chemical clarification and heterogeneous photocatalysis resulted in removal of 87% of color, 92% of COD, 91% of turbidity, 97% of total chromium, 98% of trivalent chromium and 94% of hexavalent chromium. Heterogeneous photocatalysis process contributed mainly to turbidity removal. This research proved the feasibility of usage of PG α 21Ca for the treatment of tannery wastewater, considering it a good coagulant option due to the high yield and capacity for removal of organic and inorganic compounds.

Keywords: Chemical clarification. Coagulation/flocculation. Heterogeneous photocatalysis. PG α 21Ca. Titanium dioxide.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Fluxograma a fabricação de couros com operações de ribeira, curtimento e acabamento molhado. | 16 |
| Figura 2 - Diagrama de Pourbaix de especiação do cromo. | 19 |
| Figura 3 – Fluxograma da estação de tratamento de efluente do curtume Apucarana Leather. | 20 |
| Figura 4 - Esquema representativo da partícula de um semiconductor..... | 26 |
| Figura 5 – Fluxograma do procedimento utilizado no tratamento do efluente. | 31 |
| Figura 6 – Fluxograma do processo de tratamento proposto para o efluente de curtume..... | 32 |
| Figura 7 – Equipamento de <i>Jar test</i> utilizado no processo de clarificação química. | 32 |
| Figura 8 – Reator utilizado no processo de fotocatalise heterogênea. A – vista frontal do reator fechado. B e C vista interna do reator durante o processo fotocatalítico. | 34 |
| Figura 9 – Gráfico de variação da remoção da turbidez nas 20 condições de ensaio. | 39 |
| Figura 10 – Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) em função da concentração de $PG\alpha 21Ca$ e pH inicial para a remoção de cor real. | 42 |
| Figura 11 – Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) em função da concentração de coagulante $PG\alpha 21Ca$ e pH inicial para a remoção de turbidez..... | 44 |
| Figura 12 – Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) em função da concentração de $PG\alpha 21Ca$ e pH inicial para a remoção de cromo total. | 46 |
| Figura 13 – Efluente de curtume durante a coagulação (a), efluente após a decantação por 60 minutos. | 49 |
| Figura 14 – Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) em função da concentração de catalisador e tempo para a remoção da turbidez no efluente tratado por coagulação com $PG\alpha 21Ca$ e fotocatalise heterogênea..... | 55 |
| Figura 15 – Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) em função da concentração de catalisador e tempo para a remoção de cromo total no efluente tratado por coagulação com $PG\alpha 21Ca$ e fotocatalise heterogênea..... | 56 |
| Figura 16 – Efluente de curtume após decantação por 60 minutos (a), efluente após clarificação química com o $PG\alpha 21Ca$ (b) e efluente após a fotocatalise heterogênea com TiO_2 (c)..... | 62 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Composição química do PG α 21Ca analisada por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (em massa %)..... | 24 |
| Tabela 2 - Valores adotados no delineamento do planejamento fatorial fracionado 2 ⁶⁻² | 33 |
| Tabela 3 - Valores utilizados no DCCR da clarificação química..... | 34 |
| Tabela 4 - Valores utilizados no DCCR da fotocatalise heterogênea..... | 35 |
| Tabela 5 – Caracterização do efluente bruto decantado por 60 minutos..... | 36 |
| Tabela 6 - Matriz do planejamento fatorial fracionada 2 ⁶⁻² e os resultados para os coagulantes sulfato de alumínio e PG α 21Ca..... | 37 |
| Tabela 7 - Estimativa de efeitos para o planejamento 2 ⁶⁻² utilizando o coagulante PG α 21Ca..... | 38 |
| Tabela 8 - Matriz do planejamento DCCR e os resultados para os coagulantes sulfato de alumínio e PG α 21Ca..... | 13 |
| Tabela 9 – Respostas das faixas de remoções alcançadas com os ensaios de clarificação química..... | 13 |
| Tabela 10 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de cor real utilizando o coagulante PG α 21Ca..... | 41 |
| Tabela 11 - ANOVA para a remoção de cor real utilizando o coagulante PG α 21Ca..... | 41 |
| Tabela 12 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de DQO utilizando o coagulante PG α 21Ca..... | 42 |
| Tabela 13 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção da turbidez utilizando o coagulante PG α 21Ca..... | 43 |
| Tabela 14 - ANOVA para a remoção de turbidez utilizando o coagulante PG α 21Ca..... | 43 |
| Tabela 15 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de cromo total utilizando o coagulante PG α 21Ca..... | 45 |
| Tabela 16 - ANOVA para a remoção de cromo total utilizando o coagulante PG α 21Ca..... | 45 |
| Tabela 17 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de cromo trivalente utilizando o coagulante PG α 21Ca..... | 46 |
| Tabela 18 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de cromo hexavalente utilizando o coagulante PG α 21Ca..... | 47 |
| Tabela 19 - ANOVA para a remoção de cromo hexavalente utilizando o coagulante PG α 21Ca..... | 47 |
| Tabela 20 – Condições de coagulação onde se obtém maior porcentagem de remoção..... | 48 |
| Tabela 21 - Resultados experimentais e predito obtidos nas condições otimizadas da clarificação química..... | 48 |
| Tabela 22 - Resultados das clarificações químicas..... | 49 |
| Tabela 23 - Matriz do planejamento DCCR e os resultados de remoções obtidas pela fotocatalise heterogênea com TiO ₂ nos efluentes coagulados com sulfato de alumínio e PG α 21Ca..... | 51 |
| Tabela 24 – Faixas de remoções alcançadas com os ensaios de fotocatalise heterogênea com TiO ₂ nos efluentes coagulados com sulfato de alumínio e PG α 21Ca..... | 51 |

| | |
|---|----|
| Tabela 25 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de cor real no efluente tratado por coagulação com $PG\alpha 21Ca$ e fotocatalise heterogênea com TiO_2 | 52 |
| Tabela 26 - ANOVA para a remoção de cor real no efluente tratado por coagulação com $PG\alpha 21Ca$ e fotocatalise heterogênea com TiO_2 | 52 |
| Tabela 27 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de DQO no efluente tratado por coagulação com $PG\alpha 21Ca$ e fotocatalise heterogênea com TiO_2 | 53 |
| Tabela 28 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de turbidez no efluente tratado por coagulação com $PG\alpha 21Ca$ e fotocatalise heterogênea com TiO_2 | 54 |
| Tabela 29 - ANOVA para a remoção de turbidez no efluente tratado por coagulação com $PG\alpha 21Ca$ e fotocatalise heterogênea com TiO_2 | 54 |
| Tabela 30 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de cromo total no efluente tratado por coagulação com $PG\alpha 21Ca$ e fotocatalise heterogênea com TiO_2 | 55 |
| Tabela 31 - ANOVA para a remoção de cromo total no efluente tratado por coagulação com $PG\alpha 21Ca$ e fotocatalise heterogênea com TiO_2 | 56 |
| Tabela 32 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de cromo trivalente no efluente tratado por coagulação com $PG\alpha 21Ca$ e fotocatalise heterogênea com TiO_2 | 57 |
| Tabela 33 - ANOVA para a remoção de cromo trivalente no efluente tratado por coagulação com $PG\alpha 21Ca$ e fotocatalise heterogênea com TiO_2 | 57 |
| Tabela 34 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de cromo hexavalente no efluente tratado por coagulação com $PG\alpha 21Ca$ e fotocatalise heterogênea com TiO_2 | 58 |
| Tabela 35 – Condições de fotocatalise heterogênea para se obter maiores porcentagens de remoção utilizando o efluente coagulado com o $PG\alpha 21Ca$ | 59 |
| Tabela 36 - Resultados experimentais e preditos obtidos nas condições otimizadas da fotocatalise heterogênea..... | 59 |
| Tabela 37 – Resultados da fotocatalise heterogênea..... | 60 |
| Tabela 38 - Resultados finais e valores permitidos pelas legislações brasileiras..... | 61 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------|--|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| ANOVA | Análise de variância |
| APHA | American Public Health Association (Associação Americana de Saúde Pública) |
| BC | Banda de condução |
| BV | Banda de valência |
| CEMA | Conselho Estadual do Meio Ambiente |
| CICB | Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| DBO | Demanda bioquímica de oxigênio |
| DCCR | Delineamento composto central rotacional |
| DQO | Demanda química de oxigênio |
| Eh | Potencial |
| MeSP | methylated soy protein (proteína de soja metilada) |
| NBR | Normas brasileiras |
| PAC | Policloreto de alumínio |
| PAFC | Polyaluminium ferric chloride (cloreto de polialumínio ferroso) |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| POA | Processo oxidativo avançado |
| Pvc | Policloreto de polivinila |
| tML | Tempo de mistura lenta |
| tMR | Tempo de mistura rápida |
| UV | Ultravioleta |
| VML | Velocidade de mistura lenta |
| VMR | Velocidade de mistura rápida |

SUMÁRIO

| | | |
|---------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 15 |
| 2.1 | Processo industrial geral da produção do couro..... | 15 |
| 2.1.1 | Efluente gerado do processo industrial da produção de couro..... | 17 |
| 2.1.2 | Estação de tratamento de efluente do curtume Apucarana Leather | 20 |
| 2.2 | Clarificação química e coagulantes..... | 21 |
| 2.3 | Fotocatálise heterogênea | 24 |
| 2.4 | Análise estatística..... | 27 |
| 3 | MATERIAL E MÉTODOS | 30 |
| 3.1 | Materiais..... | 30 |
| 3.2 | Coleta e Caracterização do efluente de curtume | 30 |
| 3.3 | Tratamento proposto nesta pesquisa | 31 |
| 3.3.1 | Ensaio de clarificação química no equipamento <i>Jar test</i> | 32 |
| 3.3.2 | Ensaio da fotocatalise heterogênea..... | 34 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 36 |
| 4.1 | Caracterização do efluente bruto..... | 36 |
| 4.2 | Planejamento experimental com delineamento fatorial fracionado 2^{6-2} | 37 |
| 4.3 | Planejamento experimental com delineamento DCCR..... | 39 |
| 4.3.1 | DCCR da clarificação química..... | 39 |
| 4.3.1.1 | Validação experimental..... | 48 |
| 4.3.1.2 | Resultados das clarificações químicas..... | 49 |
| 4.3.2 | DCCR da fotocatalise heterogênea | 50 |
| 4.3.2.1 | Validação experimental..... | 58 |
| 4.3.2.2 | Resultados da fotocatalise heterogênea..... | 59 |
| 4.4 | Resultados finais do tratamento completo com clarificação química e fotocatalise heterogênea..... | 60 |
| 5 | CONCLUSÃO | 64 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 65 |

1 INTRODUÇÃO

Conforme CICB (Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil, 2016) o Brasil é um dos maiores produtores de couro do mundo, com forte inserção nos segmentos moveleiro, calçadista e automotivo. O setor do couro emprega atualmente mais de 50 mil trabalhadores e, parte desse contingente, dedica-se exclusivamente a ações para reciclagem de águas, tratamento e descarte adequado de resíduos, o que tem gerado resultados significativos nas últimas décadas.

Os curtumes são indústrias que causam elevado impacto ambiental empregando grande quantidade de água utilizada na maior parte de seus processos. Em consequência, geram grande volume de efluente com altas concentrações de contaminantes.

De acordo com Pacheco e Ferrari (2014) vários compostos químicos podem ser utilizados no processo de beneficiamento do couro, resultando em efluentes com grande quantidade de sólidos em suspensão, podendo conter diversos sais, ácidos, alta turbidez, cromo e/ou taninos, com elevadas concentrações de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) dependendo do curtente utilizado.

No processo de curtimento do couro, o sulfato de cromo ainda é utilizado mundialmente devido ao tempo relativamente curto de processamento e pela alta qualidade que confere aos couros (PACHECO; FERRARI, 2014). Grande parte do cromo não se prende ao couro, sendo carregado para o efluente, que deve passar por tratamento para sua remoção antes do descarte em corpos hídricos.

A clarificação química é o processo mais difundido no tratamento de águas residuais e tem se mostrado eficiente para o tratamento de efluente de curtume (LOFRANO et al., 2006; HAYDAR; AZIZ, 2009; ABER; SALARI; PARSA, 2010).

No processo de clarificação química, a coagulação é realizada através da adição de coagulantes, podendo ser inorgânicos tais como sais de alumínio ou ferro, polímeros sintéticos catiônicos, aniônicos ou não-iônicos. Porém estudos indicam que, coagulantes inorgânicos e polímeros sintéticos, são muito tóxicos especialmente para os organismos aquáticos (LIBER; WEBER; LEVESQUE, 2005; SEKI; MARUYAMA; SHOJI, 2010).

Para a substituição dos coagulantes potencialmente tóxicos, existe um interesse crescente no desenvolvimento de novos coagulantes orgânicos biodegradáveis, e também estudos de suas aplicações na área ambiental tem mostrado bons resultados na remoção de uma infinidade de contaminantes presentes em águas residuais (SEKI; MARUYAMA;

SHOJI, 2010; BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; GÓMEZ-MUÑOZ, 2010; MERAZ et al., 2016; CAMACHO et al., 2017.

Desenvolvido pela Nippon Poly-Glu, o coagulante à base de ácido- γ -poliglutâmico, sulfato de cálcio e óxidos, o PG α 21CaTM é considerado uma ótima opção para a coagulação devido ao alto rendimento, elevada atividade flocculante e capacidade para floccular uma vasta gama de compostos orgânicos e inorgânicos (SHIH; VAN, 2001).

Apesar da alta eficiência do processo de clarificação química, principalmente na remoção de partículas em suspensão, normalmente o efluente ainda apresenta DQO acima dos padrões de lançamento e, neste caso, é necessário aplicar um processo de tratamento complementar para o polimento do efluente.

Dentre os POAs (processos oxidativos avançados), a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada em decorrência de vantagens como a ampla variedade de compostos orgânicos que podem ser mineralizados, dispensável utilização de receptores adicionais de elétrons, possibilidade de reuso do fotocatalisador, e possibilidade de uso da radiação solar como fonte de luz para ativar o fotocatalisador (SURI et al., 1993).

O objetivo principal deste trabalho consiste em propor uma alternativa de tratamento do efluente de curtume com relação aos processos convencionais, estudando a sua tratabilidade por meio de clarificação química como tratamento principal com o coagulante PG α 21Ca em comparação ao sulfato de alumínio e posteriormente polimento do efluente com a fotocatalise heterogênea utilizando o catalisador dióxido de titânio (TiO₂).

Os objetivos específicos são:

- Avaliar a influência das variáveis do processo durante a clarificação química por meio do método de planejamento experimental fatorial fracionado;
- Obter as condições otimizadas do processo de clarificação química por meio da metodologia de planejamento experimental DCCR (delineamento composto central rotacional);
- Avaliar a eficiência do tratamento com a utilização do coagulante PG α 21Ca em comparação com o coagulante sulfato de alumínio, analisando os parâmetros de cor, turbidez, DQO, cromo total, cromo trivalente e cromo hexavalente;
- Avaliar a eficiência da fotocatalise heterogênea para o polimento do efluente;
- Obter as condições otimizadas do processo de fotocatalise heterogênea por meio da metodologia de planejamento experimental DCCR.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo aborda os seguintes itens:

- o processo industrial da produção de couro, a geração de efluentes e descreve a estação de tratamento do curtume onde foi coletado o efluente estudado.
- conceituação do tratamento por clarificação química. Apresenta alguns coagulantes utilizados neste processo, incluindo coagulantes biodegradáveis que tem sido amplamente estudados, principalmente por motivações ambientais.
- conceitualiza a fotocatalise heterogênea bem como a ação do fotocatalisador que participa do processo.
- apresenta as análises estatísticas aplicadas aos planejamentos experimentais adotados.

2.1 Processo industrial geral da produção do couro

O couro é uma pele animal que passou por processos de limpeza, de estabilização promovida pelo curtimento e de acabamento, antes de serem direcionadas a confecção de calçados, peças de vestuário, revestimentos de mobília, de estofamentos de automóveis, bem como de outros artigos.

A pele no estado de quando é retirado do animal é chamada de couro verde. Quando o tempo entre o abate e o processamento das peles é curto, menor do que 12 horas e dependendo da temperatura, elas não necessitam de nenhum pré-tratamento. Quando se necessita estocar e/ou transportadas por um tempo maior, principalmente em temperaturas mais altas, elas devem passar por um pré-tratamento chamado cura, para serem conservadas. Em geral, esta conservação é realizada empilhando-se as peles, intercalando-se camadas de sal entre elas (PACHECO; FERRARI, 2014).

O processo geral de transformação de peles em couros é normalmente dividido em três etapas principais: ribeira, curtimento e acabamento. Na Figura 1 o fluxograma apresenta o processo de fabricação de couros, desde as peles frescas ou salgadas até os couros pré-acabados, destacando-se os principais pontos de geração de resíduos.

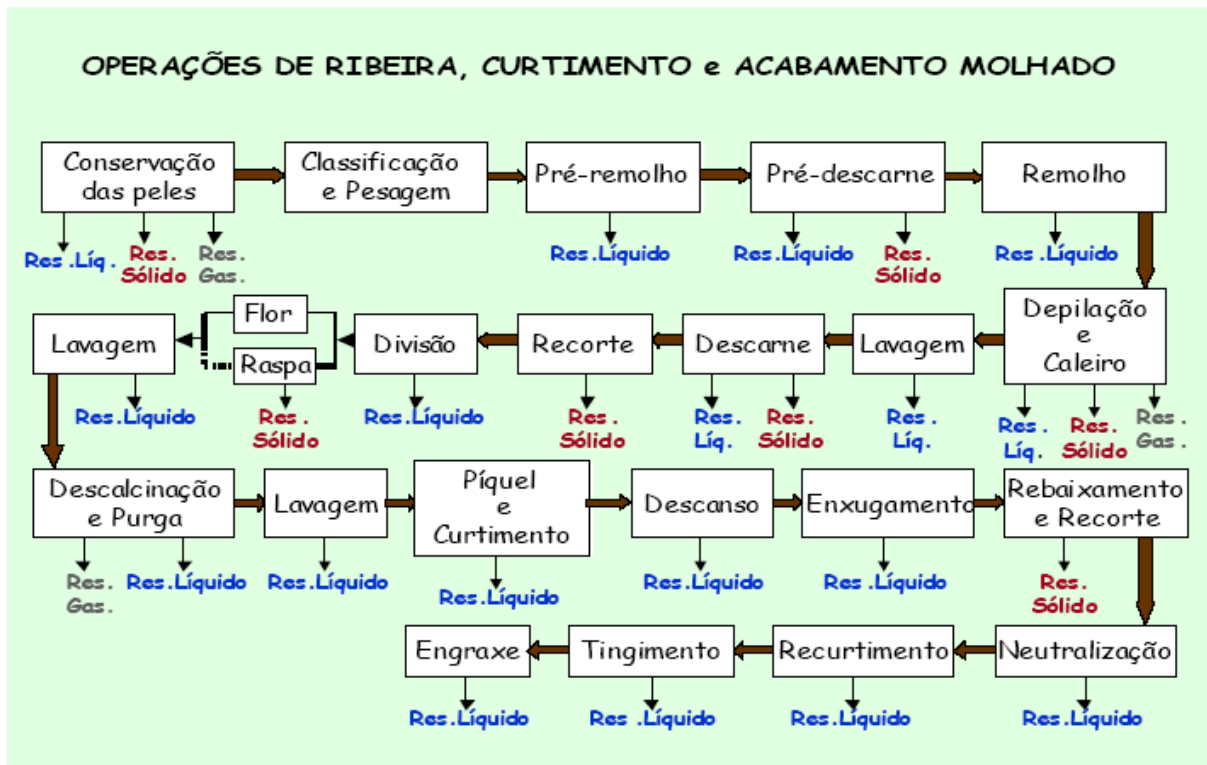


Figura 1 – Fluxograma a fabricação de couros com operações de ribeira, curtimento e acabamento molhado.
Fonte: adaptado de Class e Maia (1994).

Antes de entrarem na ribeira, as peles normalmente são classificadas em função de seu peso e por vezes, dos tipos de couros a serem produzidos, originando lotes de peles para processamento. A etapa da ribeira tem por finalidades a limpeza das peles e compreende as etapas do pré-remolho até a etapa de píquel, realizado antes do curtimento (PACHECO; FERRARI, 2014).

Conforme Aquim (2009), os processos realizados na etapa da ribeira são:

- Pré-remolho - a pele é colocada em fulões com água para remover parte da sujeira, do sal e ser hidratada;
- Pré-descarne - realizado em máquina descarnadeira que tem por objetivo uma prévia eliminação do tecido adiposo;
- Remolho - é o processo de limpeza e reidratação das peles para retorná-la ao estado de pele fresca, mas limpa;
- Depilação/caleiro - processo de retirar o pelo, remover a epiderme, intumescer e separar as fibras e fibrilas do colágeno;
- Descarne e recorte - para eliminar os materiais aderidos ao carnal (tecido subcutâneo e adiposo);

- Divisão - a pele é submetida à divisão em duas camadas: a camada inferior (raspa) e a superior (flor), que é a parte utilizada na produção do couro;
- Descalcinação ou descalcagem - processo para remover as substâncias alcalinas depositadas à pele, onde são utilizados agentes que reagem com a cal, dando origem a produtos de grande solubilidade facilmente removíveis por lavagem.
- Purga - age sobre as peles retirando materiais queratinosos degradados, desdobrando gorduras em ácidos graxos e glicerol e decompondo fibroplastos. Na purga, enzimas proteolíticas limpam a pele dos restos de epiderme, pêlo e gordura, originando uma flor mais fina e sedosa.
- Píquel - tem por objetivo preparar as fibras colágenas para uma fácil penetração do curtente. Para tal, o píquel deve acidificar a pele. A operação de píquel é muito importante para a etapa seguinte que é o curtimento.

O curtimento é um processo que consiste na transformação das peles, pré-tratadas na ribeira, em materiais estáveis e imputrescíveis, ou seja, a transformação das peles em couros. O processo com utilização de sulfato de cromo ainda é o principal método empregado devido ao tempo relativamente curto de processamento e pela qualidade que confere aos couros. Taninos vegetais são utilizados geralmente para produção de solas, os curtentes sintético como resinas e taninos sintéticos, por serem mais caros, são mais usados como auxiliares de curtimento (PACHECO; FERRARI, 2014).

A fase de acabamento corresponde a etapas que visam complementar o curtimento, bem como conferir algumas propriedades físicas e mecânicas desejáveis aos couros, como cor básica, resistência à tração, impermeabilidade, maciez, flexibilidade, toque e elasticidade (PACHECO; FERRARI, 2014).

2.1.1 Efluente gerado do processo industrial da produção de couro

O volume de água utilizado na produção do couro é grande e o volume total de efluentes gerados pelos curtumes normalmente é similar ao total de água captada. Tem-se normalmente uma distribuição que totaliza o equivalente ao consumo de água e geração de efluentes aproximados de 17,80 m³/t de couro, o que corresponde a cerca de 500 litros/pele ou couro processado (PACHECO; FERRARI, 2014).

Muitas pesquisas são realizadas com objetivos de propor tratamentos ao efluente de curtume como as *wetlands* construídas (CALHEIROS et al., 2012), eletrocoagulação

(ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2009), fotocatalise heterogênea (DONG et al., 2014), ozonização (HOUSHYAR; KHOSHFETRAT; FATEHIFAR, 2012), biorreatores de membrana (DALCIN et al., 2011), adsorção (LOFRANO et al., 2013), alguns processo inclusive são conjugados como o foto-Fenton integrado com eletrocoagulação (MÓDENES et al., 2012) e processo anóxico integrado com Fenton (WANG et al., 2014).

Uma larga variedade de constituintes pode ser encontrada no efluente bruto de um curtume: sais como sulfeto, sulfato, cloreto, sódio, cálcio e amônio, ácidos como o sulfúrico, clorídrico, láctico e fórmico, tensoativos, aminas, proteínas, aminoácidos, álcoois, ácidos carboxílicos, ácidos graxos, lipídios, proteínas, enzimas, polímeros, solventes orgânicos, compostos aromáticos, metais (Cr^{+3} , Cr^{+6} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} e outros), e características físico químicas de grande diversidade, como pH, potencial de oxi-redução, teor de sólidos, turbidez, alcalinidade, acidez, condutividade, cor, dureza, demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio ($\text{DBO}_{5,20}$), entre outras (CLASS; MAIA, 1994).

Os efluentes das operações de ribeira são fortemente alcalinos e esbranquiçados (excesso de cal) e com grande quantidade de sólidos em suspensão. Em solução podem conter sais aniônicos como sulfeto, sulfato, cloreto e catiônicos como sódio, cálcio e amônio; em menor quantidade, tensoativos (detergentes), e eventualmente alguns conservantes ou biocidas e inseticidas (PACHECO; FERRARI, 2014).

Os efluentes líquidos provenientes das operações de píquel e curtimento contêm, principalmente, sal como cloreto de sódio, ácidos minerais como o sulfúrico e o clorídrico, ácidos orgânicos como o láctico e o fórmico, cromo e/ou taninos (orgânicos polifenólicos); são águas turvas, de cor verde escura (curtimento ao cromo) ou castanhas (curtimento por taninos), podendo ter altas concentrações de DQO e DBO, conforme o curtimento utilizado. As águas residuais das operações de acabamento apresentam cromo, sais da neutralização e corantes à base de anilina e azo-corantes (PACHECO; FERRARI, 2014).

No processo de curtimento do couro que é realizado em fulões, sais de cromo ainda é utilizado mundialmente como o principal composto de curtimento devido ao tempo relativamente curto de processamento e pela qualidade que confere aos couros em suas principais aplicações. A fonte de cromo normalmente utilizada é o sulfato básico de cromo, onde este se encontra no estado trivalente. No entanto, esforços crescentes para sua substituição são verificados, devido ao seu impacto ambiental potencialmente negativo (PACHECO; FERRARI, 2014).

O cromo hexavalente é um íon metálico tóxico. Esta espécie não é utilizada para curtimento de couro, entretanto pode ocorrer como produto da oxidação do cromo trivalente

utilizado. Presença de luz, calor, pH acima de 5, reação com a gordura oxidada, são algumas das situações que podem provocar a oxidação de cromo trivalente para o cromo hexavalente (THYSSEN et al., 2012).

A concentração e a mobilidade do cromo em solução aquosa estão diretamente relacionadas com o estado de valência dominante (especiação), que é controlado pelas características químicas e físicas do meio, mas principalmente pelas condições de Eh (potencial) e pH (SOUZA, 2010). A Figura 2 apresenta o diagrama Pourbaix sobre a especiação do cromo.

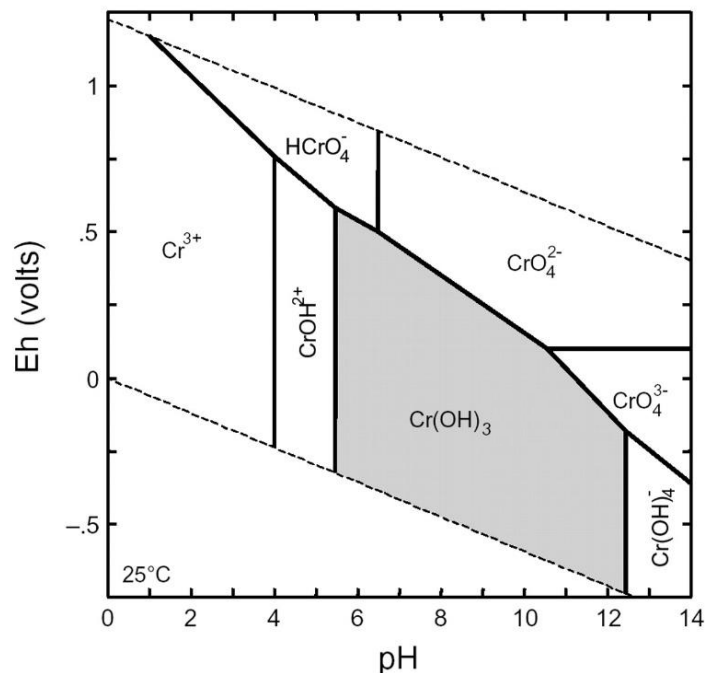


Figura 2 - Diagrama de Pourbaix de especiação do cromo.

Fonte: adaptado de Pourbaix (1974).

De acordo com o diagrama de Pourbaix (Figura 2), em temperatura de 25°C e pH maior que 4 as espécies de cromo permanecem como hidróxido Cr(OH)_3 e íons complexos Cr(OH)^{2+} , Cr(OH)_4^- , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} e CrO_4^{3-} , enquanto que em pH menor que 4 predominam espécies de cromo trivalente como cátions Cr^{3+} .

Por ser de grande importância ambiental a remoção do cromo do efluente, diversas pesquisas foram desenvolvidas nesse âmbito adotando diversos métodos, incluindo processos de troca iônica (MUSTAFA et al., 2008; SAHU et al., 2009), filtração por membrana (GOMES et al., 2010; RELIGA; KOWALIK; GIERYCZ, 2011), eletrocoagulação (GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ; GOMEZ-GARCIA, 2011), adsorção com óxido de grafeno impregnado com amina (KUMAR; KAKAN; RAJESH, 2013), adsorção com

materiais de baixo custo como cascas de camarão (ARULKUMAR et al., 2012; FABBRICINO et al., 2013), casca de ovo (GUO et al., 2011; ELABBAS et al., 2016).

2.1.2 Estação de tratamento de efluente do curtume Apucarana Leather

O efluente estudado foi coletado no curtume Apucarana Leather localizado na Rodovia 376 no contorno sul do município de Apucarana, Paraná. O curtume abrange uma propriedade de 285.488,705 m² com 16.549,49 m² de área construída. A empresa realiza curtimento e acabamento de couro foi fundada em 1963, emprega atualmente 363 funcionários e tem capacidade de produzir mensalmente 30 mil peças de couro.

Todo efluente gerado no processo de produção é direcionado por canaletas à estação de tratamento de efluente na própria empresa, na Figura 3 é apresentado o fluxograma do processo de tratamento adotado no curtume Apucarana Leather.

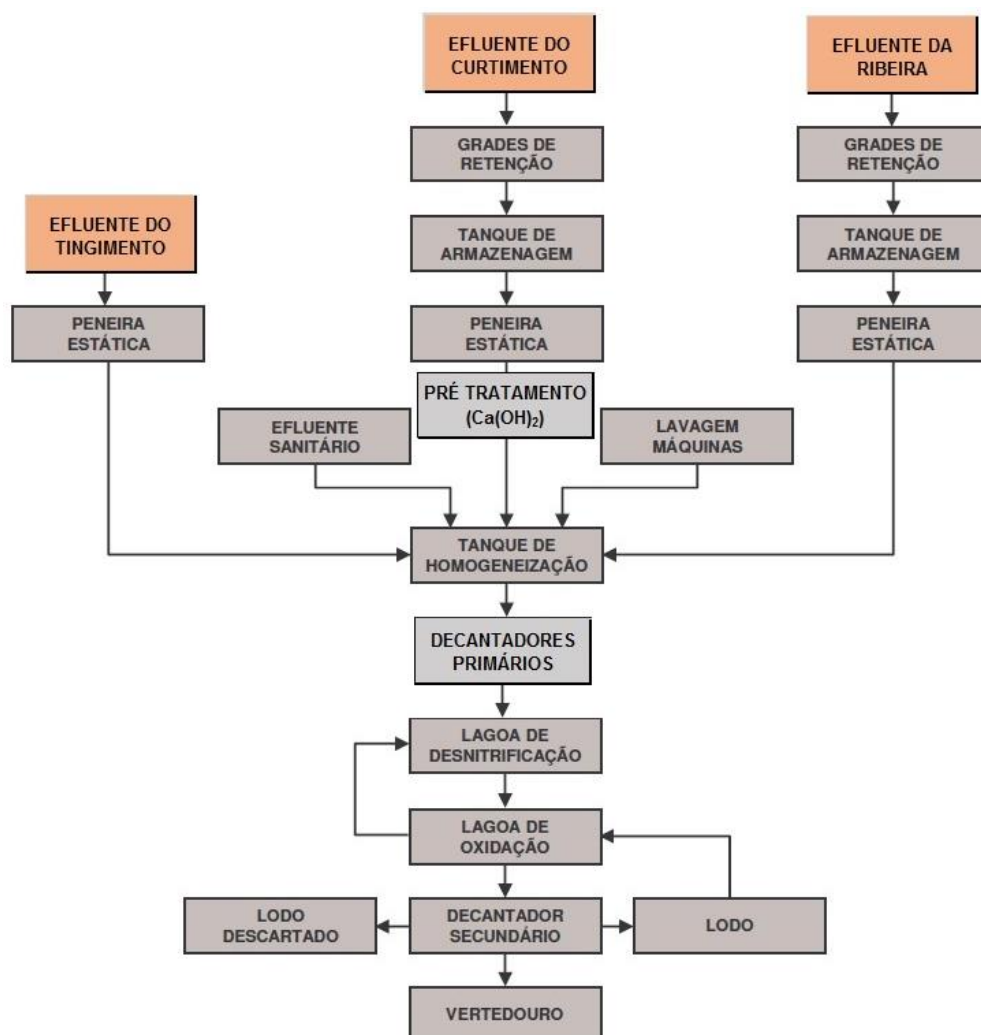


Figura 3 – Fluxograma da estação de tratamento de efluente do curtume Apucarana Leather.

Fonte: Curtume Apucarana Leather.

A matéria prima utilizada são as peles frescas e salgadas, o processo de transformação de peles em couros adotado pelo curtume compreende desde a recepção das peles, passando pela ribeira, curtimento e acabamento final.

O efluente do tingimento passa pela peneira estática antes de ser direcionado ao tanque de homogeneização, também chamado de tanque de equalização. O efluente do curtimento passa por um tanque onde é adicionado hidróxido de cálcio para remover parte do cromo, e posteriormente é direcionado para o tanque de homogeneização.

O efluente do tanque de equalização segue para uma série de decantadores primários onde é adicionado o coagulante PAC para a coagulação, o decantado segue para tratamento em lodo ativado para a desnitrificação e posteriormente para uma lagoa aerada facultativa, por fim segue para um decantador circular e o efluente tratado é descartado no córrego Biguaçu.

A estação realiza o tratamento de aproximadamente 1.000 m³/d de efluente.

2.2 Clarificação química e coagulantes

A clarificação química é um processo físico-químico que compreende a coagulação, floculação e um processo de separação, normalmente a sedimentação.

A coagulação é o processo de desestabilização da dispersão coloidal, obtida por redução das forças repulsivas entre as partículas em suspensão com cargas negativas. É obtida pela adição de sais de coagulantes inorgânicos, que, quando adicionados à água, são dissociados dos seus íons. Depois disso, eles são hidrolisados e formam vários complexos com altas cargas positivas, assim adsorvendo na superfície dos colóides negativos (MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010).

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), considera-se a coagulação como o resultado individual ou combinado da ação de quatro mecanismos distintos:

- I. Compressão da dupla camada elétrica: Concentrações elevadas de íons positivos e negativos (força iônica grande) na água acarretam acréscimo do número de íons na camada difusa, que, para se manter eletricamente neutra, necessariamente tem seu volume reduzido (diminuição da espessura), de modo tal que as forças de *Van der Waals* sejam dominantes, eliminando a estabilização eletrostática.
- II. Adsorção e neutralização: A desestabilização de uma dispersão coloidal consiste nas interações entre coagulante-coloide, coagulante-solvente e coloide-solvente. Como o coagulante se dissolve, os cátions servem para

neutralizar a carga negativa do coloide. Isso ocorre antes da formação visível do floco, e a agitação rápida e efetiva nesta fase.

- III. Varredura: Dependendo da quantidade adicionada de coagulante, do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons na água, poderá ocorrer a formação de precipitados de hidróxidos. A floculação aglomera os coloides com o floco hidratado do óxido. Nesta fase, a superfície de adsorção é ativa. Coloides não inicialmente adsorvidos são removidos por emaranhamento no floco.
- IV. Adsorção e formação de pontes: O mecanismo de adsorção e formação de pontes caracteriza-se por envolver o uso de polímeros de grandes cadeias moleculares, os quais servem de ponte entre a superfície à qual estão aderidos e outras partículas.

Após a coagulação ocorre a floculação onde há a necessidade de agitação lenta, para que ocorram choques entre as impurezas aglomerando-as e formando partículas maiores, denominadas flocos, que podem ser removidos por sedimentação, flotação ou filtração rápida (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Desta forma, a coagulação/floculação tem por objetivo aglomerar as impurezas que se encontram dissolvidas, em suspensões e em estado coloidal, em partículas maiores e mais densas que possam ser removidas por decantação.

A complexidade química que caracteriza um efluente, como o gerado pela indústria de couro, desencadeia um grande número de reações que podem ocorrer paralelamente à reação de precipitação. Os coagulantes interagem com as substâncias presentes no efluente, resultando em uma melhor eficiência do tratamento primário (CLASS; MAIA, 1994).

A clarificação química é o processo mais difundido no tratamento de águas residuais e tem se mostrado eficiente para o tratamento de efluente de curtume (LOFRANO et al., 2006; HAYDAR; AZIZ, 2009; ABER; SALARI; PARSÁ, 2010). Lofrano et al. (2006) utilizando PAFC (policloreto de alumínio ferroso) alcançou remoção de 76% da DQO e 98% de sólidos totais. Haydar e Aziz (2009) aplicando uma combinação de alumínio com polímero aniônico resultou na remoção de 99,7% da turbidez, 96,3% de sólidos totais, 48,3% de DQO e 99,7% de cromo. Aber, Salari e Parsa (2010) em condições otimizadas para a remoção de DQO com cloreto férrico, alcançaram remoções de 82,6% de DQO, 81% de cromo, 36% de sólidos totais e 85,9% de turbidez.

O coagulante sulfato de alumínio tem sido substituído, mas por muito anos foi amplamente utilizado no tratamento de sistemas públicos de abastecimento de água devido ao baixo custo e alta eficiência no tratamento (SONG; WILLIAMS; EDYVEAN, 2004; CAMPOS et al., 2016). No entanto, este composto não é biodegradável e a nocividade do íon alumínio para organismos aquáticos e para plantas, inibindo o alongamento das raízes, foi apontada por muitos pesquisadores (BARCELO; POSCHENRIEDER, 2002; SEKI; MARUYAMA; SHOJI, 2010). Concentrações elevadas deste metal são prejudiciais à saúde, possivelmente até agravando distúrbios neurológicos, como a doença de Alzheimer (LUKIW, 2001).

O policloreto de alumínio (PAC) é um coagulante inorgânico catiônico pré-polymerizado, tem sido amplamente utilizado devido à sua eficiência e baixo custo. Outros coagulantes inorgânicos e polímeros sintéticos de alto peso molecular são mais tóxicos, especialmente para os organismos aquáticos (LIBER; WEBER; LEVESQUE, 2005; SEKI; MARUYAMA; SHOJI, 2010).

O desenvolvimento de novos coagulantes orgânicos biodegradáveis passou a ser de grande importância para a substituição dos coagulantes potencialmente tóxicos. Alguns coagulantes foram desenvolvidos e testados alcançando bons resultados na remoção de contaminantes presentes em águas residuais, como: MeSP (proteína de soja metilada), desenvolvido a partir de proteína de soja, cujo seu desempenho foi testado em suspensões de diatomita em água doce e na água do mar (SEKI; MARUYAMA; SHOJI, 2010); o tanino extraído de plantas, como a Acácia e o Quebracho Colocado, foi testado em águas superficiais de rio, corante, águas residuais poluídas por surfactante (BELTRÁN-HEREDIA; SÁNCHEZ-MARTÍN; GÓMEZ-MUÑOZ, 2010; SÁNCHEZ-MARTÍN; GONZÁLEZ-VELASCO; BELTRÁN-HEREDIA, 2010); a quitina, um polissacarídeo obtido a partir de carapaças de crustáceos foi estudado para tratamento de *nejayote*, um efluente proveniente do cozimento de milho (MERAZ et al., 2016); a moringa obtida a partir da planta *Moringa oleifera* estudada para remover cianobactérias de diferentes águas de superfície natural (CAMACHO et al., 2017); o coagulante à base de ácido- γ -poliglutâmico foi testado no tratamento de efluente de sago, vinhaça de tequila e suspensão de caulim (PAN; SHI; ZHANG, 2009; ALPHONSO; NYOEL, 2011; CARVAJAL-ZARRABAL et al., 2012); entre outros coagulantes poliméricos naturais aplicados no tratamento de água e efluentes (OLADOJA, 2015).

O ácido- γ -poliglutâmico é um polímero biodegradável muito promissor que é produzido por *Bacillus subtilis*, algumas cepas destes bacilos são responsáveis pela

fermentação de *natto*, um alimento tradicional japonês feito de soja fermentada. O ácido- γ -poliglutâmico é solúvel em água, aniônico, biodegradável e comestível (SUNG et al., 2005).

O coagulante PG α 21CaTM desenvolvido pela Nippon Poly-Glu, Co. Ltd. (PGI, 2016) é disponibilizado em pó e consiste em um material compósito de ácido- γ -poliglutâmico, sulfato de cálcio e alguns óxidos (CAMPOS et al., 2016).

Campos et al. (2016) realizaram a análise físico-química do PG α 21Ca por meio de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, que revelou a percentagem de óxidos no produto comercial.

A Tabela 1 apresenta o resultado da análise realizada por Campos et al. (2016).

Tabela 1 - Composição química do PG α 21Ca analisada por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (em massa %).

| Amostra | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | SO ₃ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | Cl ₂ O | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ |
|------------------|------------------|--------------------------------|-----------------|------|-------|-------------------|------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|
| PG α 21Ca | 6,63 | 2,97 | 47,33 | 0,49 | 40,41 | 0,09 | 0,13 | 0,99 | 0,71 | 0,05 |

Fonte: Campos et al., 2016.

O coagulante PG α 21Ca é composto basicamente por sulfato de cálcio (87%), ácido- γ -poliglutâmico (5,26%) e outros compostos como óxidos, apresentados na Tabela 1. A análise química de PG α 21Ca indicou que a formulação do produto além de conter sulfato de cálcio como excipiente, inclui sulfato de alumínio como coagulante, carbonato de cálcio como agente alcalinizante e ácido- γ -poliglutâmico como composto adjuvante, isto é, um polímero aniônico que é capaz de formar interações entre as partículas coaguladas e assim criar flocos maiores (CAMPOS et al., 2016).

Devido a estas características, é aplicado no setor ambiental como um agente coagulante de águas residuais (SHIH; VAN, 2001; PAN; SHI; ZHANG, 2009; ALPHONSO; NYOEL, 2011; CARVAJAL-ZARRABAL et al., 2012).

Shih e Van (2001) consideram o PG α 21Ca uma ótima opção de coagulante devido ao alto rendimento, elevada atividade flocculante e capacidade para floccular uma vasta gama de compostos orgânicos e inorgânicos.

2.3 Fotocatálise heterogênea

Os POAs (processos oxidativos avançados) são baseados em processos físico-químicos capazes de produzir mudanças na estrutura química dos poluentes e são definidos como processos envolvendo a geração e uso de agentes altamente oxidantes, principalmente

os radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$). Os radicais hidroxil possuem propriedades inerentes que permitem o ataque a poluentes orgânicos para obter a completa mineralização em CO_2 , H_2O e ácidos minerais (CHÁCON et al., 2006).

Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea destaca-se por proporcionar vantagens como a ampla variedade de compostos orgânicos que podem ser mineralizados, dispensável utilização de receptores adicionais de elétrons, possibilidade de reuso do fotocatalisador, e possibilidade de uso da radiação solar como fonte de luz para ativar o catalisador (SURI et al., 1993).

Entre as diversas publicações referentes à fotocatalise heterogênea, uma série de estudos recentes abordam a aplicação do processo às águas residuais (UĞURLU; KARAOĞLU, 2011; DONG et al., 2014; MEHRJOUEI; MÜLLER; MÖLLER, 2015; GIMENO et al., 2016).

O termo “fotocatalise heterogênea” é definido pela IUPAC (1997) como “alteração da velocidade de uma reação química ou seu início, sob ação de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha, na presença de uma substância - o fotocatalisador - que absorve a luz e está envolvida na transformação química dos associados da reação”.

A fotocatalise heterogênea é um fenômeno de superfície onde a reação ocorre no interior do sítio ativo do semicondutor na presença de radiação ultravioleta. Assim como em qualquer reação química, vários parâmetros, tais como a concentração de catalisador, a concentração do substrato, o pH do meio e a presença de outros materiais, afetam a velocidade de reação durante a degradação fotocatalítica (SARKAR et al., 2014).

O semicondutor ou fotocatalisador é constituído pela banda de valência (BV) completa e banda de condução (BC) vazia, separadas pela energia de *band gap*. Na fotocatalise heterogênea, ao irradiar o fotocatalisador com um fóton de energia $h\nu$ igual ou superior à esta energia (*band gap*), o elétron da banda de valência é promovido à banda de condução, e^-_{BC} , deixando uma vacância positivamente carregada, h^+_{BV} . O par elétron/vacância formado pode sofrer recombinação ou reagir com doadores e receptores de elétrons adsorvidos na superfície do fotocatalisador (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). A Figura 4 representa esquematicamente este processo.

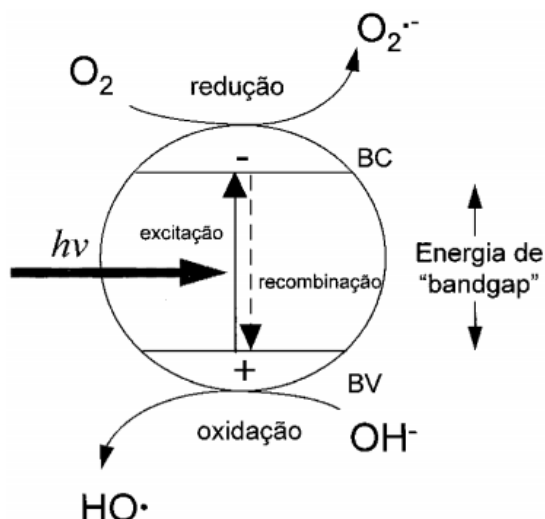


Figura 4 - Esquema representativo da partícula de um semicondutor.
Fonte: Nogueira e Jardim (1998).

De acordo com Ziolli e Jardim (1998), processos de adsorção, excitação, recombinação e captação ocorrem na superfície do fotocatalisador, porém divergências existem tanto com relação às entidades que iniciam a oxidação do composto orgânico como em que fase esta ocorre. Alguns mecanismos são propostos, como o mecanismo de oxidação direta (h^+_{BV}) da lacuna foto gerada na banda de valência e o composto orgânico; mecanismo indireto ($\cdot OH$) onde a oxidação ocorre indiretamente através do radical hidroxila na superfície do semicondutor o qual é gerado pela lacuna trapeada na superfície do semicondutor; o mecanismo envolvendo ambas espécies (h^+_{BV} e $\cdot OH$) e o mecanismo via espécies radicais de oxigênio $O_2\cdot^-$ e $O_2\cdot^{2-}$.

De fato, a contribuição de um ou outro mecanismo, em geral, dependerá de muitos mais fatores tais como das cargas da superfície (pH_{zpc}) e propriedades do substrato tais como pK_a e estrutura. Portanto devido o sistema possuir tantas variáveis que fica difícil a determinação do mecanismo do fotocatalisador nos processos fotocatalíticos de compostos orgânicos existindo, por isso, tantas controvérsias entre os pesquisadores (ZIOILLI; JARDIM, 1998).

Acredita-se que a função do O_2 é mais que meramente um sequestrador de elétrons (e^-) impedindo a recombinação do par e^-/h^+ (ZIOILLI; JARDIM, 1998). O oxigênio é responsável por dar continuidade às reações iniciadas por $\cdot OH$, reagindo com os produtos da oxidação primária e formando peróxidos que levam a CO_2 e H_2O (LU; LINSEBIGLER; YATES, 1995).

Para a foto-redução de uma espécie química, a banda de condução do semicondutor deve ser mais negativa que o potencial de redução das espécies químicas. Por outro lado,

apenas quando o potencial da banda de valência é mais positivo que o potencial de oxidação das espécies químicas, a foto-oxidação pode ocorrer (CHEN; RAY, 2001).

O semicondutor dióxido de titânio (TiO_2) é amplamente estudado devido à sua natureza fotocataliticamente estável, foto-reatividade, não toxicidade, estabilidade à corrosão e dissolução, quimicamente e biologicamente inerte, preço baixo e de fácil produção, não causa riscos para o meio ambiente e seres humanos (NAEEM; OUYANG, 2013, EXPÓSITO et al., 2017). Possui capacidade de gerar pares de elétrons quando iluminados por radiação UV iniciando geração de radicais e oxidação direta de espécies de poluentes orgânicos, permitindo que a mineralização seja alcançada (EXPÓSITO et al., 2017).

Entre os diferentes fabricantes, o TiO_2 fabricado pela Degussa, TiO_2 P-25 (80% anatase e 20% rutilo), é o mais comumente utilizado devido à sua alta fotoatividade quando comparado à de outras origens. Isto se deve à sua alta área superficial, em torno de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ e à sua complexa microestrutura cristalina resultante de seu método de preparação que, promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

2.4 Análise estatística

O planejamento experimental, baseado em fundamentos estatísticos, é uma ferramenta útil para se chegar às condições otimizadas de um processo e avaliar os efeitos e impactos que os fatores têm nas respostas desejadas.

Ao se elaborar um planejamento experimental deve-se levar em consideração todas as variáveis independentes que envolvem o projeto, se houver muitas variáveis a serem estudadas, pode-se adotar o planejamento fatorial fracionado para a análise dos efeitos principais das variáveis sobre as respostas.

A metodologia do planejamento fatorial fracionado possibilita obter as informações do cálculo de efeitos principais, indicando quais variáveis devem ser incluídas no planejamento seguinte e as novas faixas que devem ser estudadas para cada variável. Esse tipo de planejamento é particularmente útil nos estágios iniciais de um trabalho experimental, quando se tem de investigar um número grande de variáveis. Quando adota-se este tipo de metodologia é possível reduzir o número de ensaios, o tempo de execução e o consumo de reagentes nas análises (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

No planejamento fatorial fracionado, a avaliação de significância para a decisão estatística, por meio de estimativa de efeitos, pode ser realizada empregando o teste t

(distribuição de *Student*), através da análise do valor p (probabilidade de significância). Especificamente, o valor p representa a probabilidade de validade do erro envolvido no resultado observado, isto é, como representativo da população (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

A interpretação correta utilizando o valor p envolve os testes de hipótese, que é um método de inferência estatística usando dados de um estudo científico. Para proceder, formula-se uma hipótese estatística com o propósito de rejeitá-la ou invalidá-la. Uma das hipóteses é denominada nula e representada por H_0 , outra hipótese diferente da pré-fixada é denominada hipótese alternativa e normalmente representada por H_1 . Considera-se o erro do tipo I com a probabilidade de rejeitar a hipótese nula quando ela é efetivamente verdadeira (α) e o erro do tipo II com a probabilidade de rejeitar a hipótese alternativa quando ela é efetivamente verdadeira. Uma maneira de concluir o teste de hipótese é comparar o valor p do teste estatístico amostral com o nível de significância α , que denota a probabilidade de erro da hipótese (geralmente adota-se 5 ou 10%). O valor p do teste estatístico amostral é o menor nível de significância para que se rejeite H_0 . Neste sentido, compara-se o valor p com α e, se o valor $p \leq \alpha$ rejeita-se H_0 , caso contrário H_0 é aceito.

Após a realização dos experimentos de triagem, através do planejamento fatorial fracionado, os fatores significativos são selecionados e uma metodologia de análise de superfícies de respostas pode ser executada para otimização do experimento. Neste sentido, otimizar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, isto é, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

A metodologia do planejamento do tipo DCCR (delineamento composto central rotacional) possibilita a realização de condições experimentais onde é possível otimizar mais de uma resposta ao mesmo tempo estabelecendo condições que garante as características desejadas finais. Por meio desta metodologia é possível calcular os efeitos e elaborar um modelo matemático que, se validado estatisticamente, pode ser usado para obtenção da superfície de resposta e por meio desta análise determinar-se as condições otimizadas, conhecendo-se as significâncias estatísticas das respostas (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Realiza-se a avaliação dos efeitos e coeficientes de modelo empregando o teste t , através do valor p , o mesmo é feito para comparar fontes de variação entre si, empregando-se neste caso o teste F (distribuição de *Fisher*).

Na determinação do modelo considera-se os fatores representativos na estimativa de efeitos, e o valor de cada coeficiente do modelo é a metade do valor do efeito correspondente,

exceto para b_0 (média de todas as respostas obtidas), cujo valor é o mesmo do calculado para seu efeito. Desta maneira, o modelo empregado para descrever as respostas é elaborado em função dos efeitos por unidade de variação individual.

O modelo obtido pode não ser exatamente aquele que descreve a região estudada do sistema e, neste caso, não pode ser usado para fazer estimativas para deslocamento e muito menos para extrair conclusões sobre a região ótima. A maneira mais confiável de se avaliar a qualidade do ajuste do modelo é empregando a análise de variância (ANOVA) (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Na ANOVA avalia-se a razão entre as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro que é o valor calculado no teste estatístico ($F_{calculado}$), usado para comparar qual é mais significativo. Pode-se formular uma hipótese nula (H_0) considerando que não há diferença entre as fontes de variação comparadas. Há rejeição da hipótese nula com 5% ou 10% de significância, quando o valor de $F_{calculado}$ se situar fora do intervalo definido pelo $F_{Tabelado}$ (Tabela da Distribuição F de *Snedecor*) ou seja $F_{calculado} \geq F_{Tabelado}$, ou seja, $p \leq \alpha$. Isso equivale a dizer que o valor estatístico amostral observado é significativo no nível definido e as fontes de variação comparadas são diferentes. Outro parâmetro para observar se toda variação em torno da média foi explicada pela regressão, é o valor do coeficiente de variação R^2 , este representa a fração da variação que é explicada pela falta de ajuste do modelo. Quanto mais próximo de 1 o valor do coeficiente estiver, melhor estará o ajuste do modelo às respostas observadas (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo aborda:

- materiais utilizados no tratamento do efluente.
- coleta e caracterização do efluente do curtume Apucarana Leather.
- apresenta a metodologia adotada no processo de tratamento proposto para este efluente.
- descreve os procedimentos realizados na clarificação química e na fotocatalise heterogênea.

3.1 Materiais

Os coagulantes utilizados para os ensaios foram o PG α 21Ca™ em pó do fabricante Nippon Poly-Glu, Co. Ltd. (PGI, 2016) e o Sulfato de Alumínio P.A. (VETEC), preparado em solução 10% com água destilada.

O catalisador utilizado nos ensaios foi o dióxido de titânio de alta pureza (mín. 99%) em forma de pó fino (tipo TiO₂ P-25) da marca Degussa.

3.2 Coleta e Caracterização do efluente de curtume

O volume total de 100 litros do efluente do curtume Apucarana Leather foi coletado em duas ocasiões, em março e em agosto de 2016 (50 litros em cada vez), no tanque de equalização do curtume e armazenado em galões de polipropileno de 5 L mantidos sob refrigeração.

Para a determinação de sólidos sedimentáveis foi realizado o teste no Cone de Imhoff de acordo com a NBR 10561 (ABNT, 1988). Com o resultado obtido decidiu-se por realizar a decantação do efluente para a separação dos sólidos sedimentáveis antes do tratamento físico-químico. Procedeu-se realizando a decantação pelo período de 60 minutos, o sedimentado foi descartado e o decantado armazenado para a caracterização (pH, DQO, cor real, turbidez, cromo total, cromo trivalente e cromo hexavalente) e a realização dos ensaios.

No efluente bruto foi efetuada a caracterização, sendo os parâmetros analisados: cor real (método espectrofotométrico), turbidez (método nefelométrico), DQO (método microprocessado) e pH (método potenciométrico) realizados de acordo com os procedimentos indicados no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). O parâmetro cromo total (método da espectrometria de absorção atômica por chama) foi

determinado de acordo com a NBR 13814 (ABNT, 1997), o parâmetro cromo hexavalente (método colorimétrico da difenilcarbazida) foi determinado de acordo com a NBR 13738 (ABNT, 1996) e o cromo trivalente foi calculado pela diferença do cromo total e cromo hexavalente.

3.3 Tratamento proposto nesta pesquisa

A Figura 5 apresenta o fluxograma dos métodos e procedimentos adotados no processo de pesquisa do tratamento proposto como alternativo aos convencionais aplicados ao efluente de curtume.

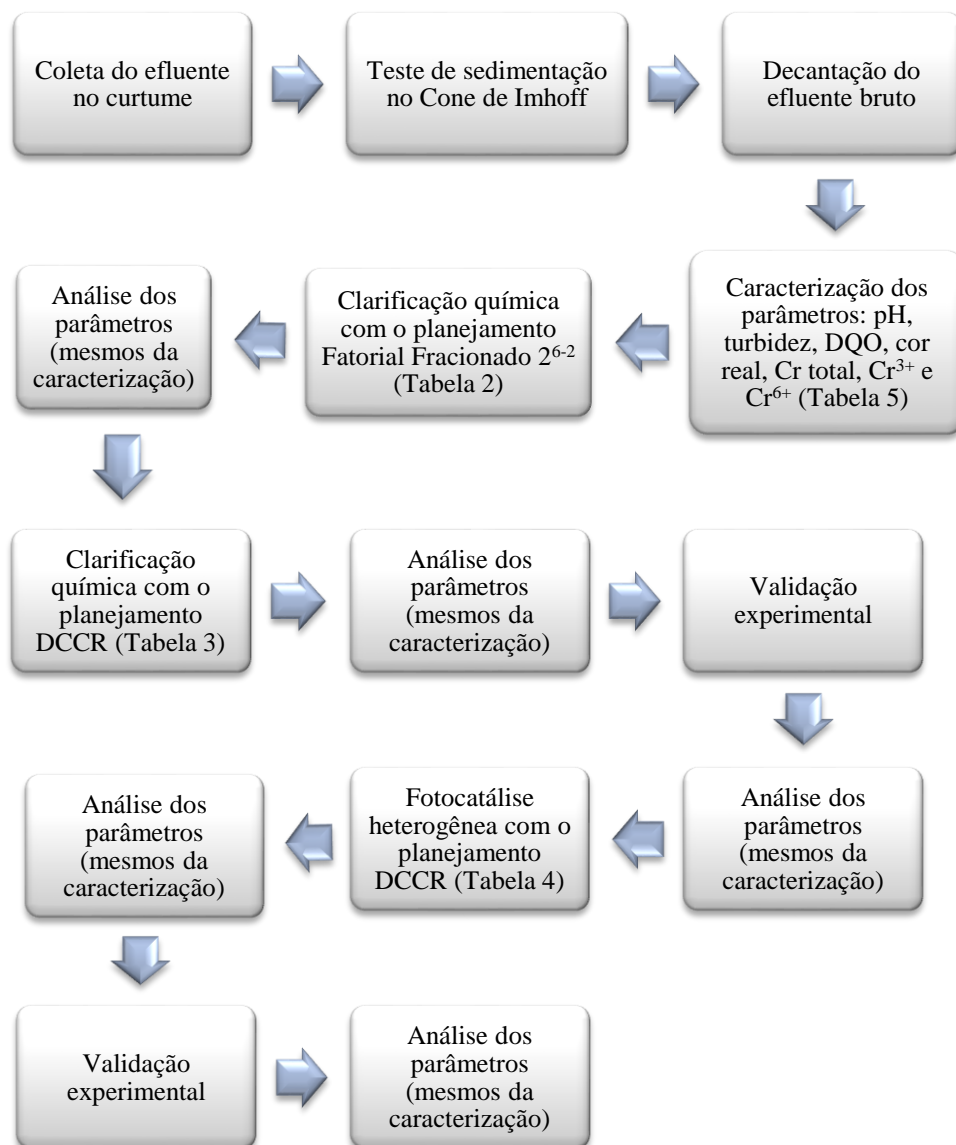


Figura 5 – Fluxograma do procedimento utilizado no tratamento do efluente.

Fonte: Autoria própria.

Após a coleta do efluente no curtume e a realização do teste de sedimentação no Cone de Imhoff, iniciou-se o processo de tratamento com a decantação primária por 60 minutos, a clarificação química pelo processo de coagulação/floculação/decantação utilizando o equipamento de *Jar test* e posteriormente a fotocatalise heterogênea para o polimento do efluente. O processo de tratamento proposto é apresentado resumidamente na Figura 6.

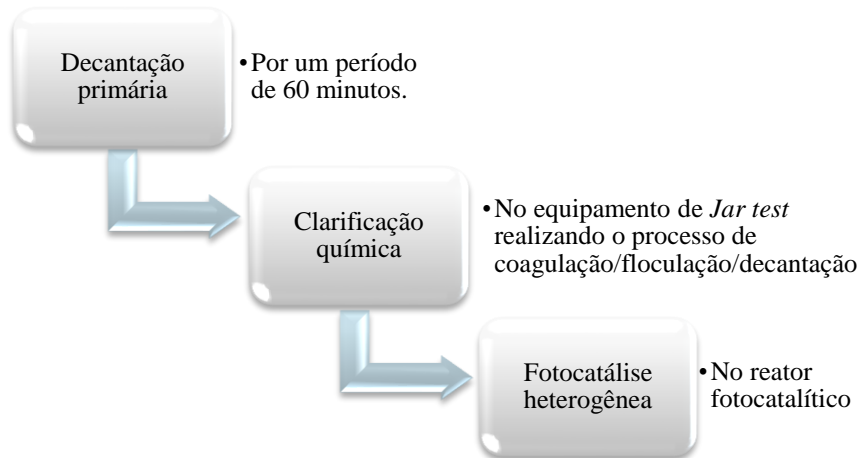


Figura 6 – Fluxograma do processo de tratamento proposto para o efluente de curtume.

Fonte: Autoria própria.

3.3.1 Ensaios de clarificação química no equipamento *Jar test*

A figura 7 apresenta o equipamento de *Jar test* utilizado nos ensaios de clarificação química.



Figura 7 – Equipamento de *Jar test* utilizado no processo de clarificação química.

Fonte: Autoria própria.

Utilizando o *Jar test* realizou-se os ensaios de clarificação química que compreende a etapa de coagulação com a adição do coagulante e agitação rápida, floculação com agitação lenta e posterior decantação que nesta pesquisa foi adotado o tempo de 60 minutos. Foram utilizados béqueres de vidro de 600 mL como jarros, com o volume de 500 mL de efluente em cada ensaio.

Para o estudo da clarificação química, aplicou-se um planejamento experimental inicial considerando as seis variáveis: velocidade de mistura rápida (VMR), tempo de mistura rápida (tMR), velocidade de mistura lenta (VML), tempo de mistura lenta (tML), concentração de coagulante e pH inicial. As faixas de valores adotadas para as variáveis foram determinadas por meio de ensaios preliminares. Devido à quantidade de variáveis e ao objetivo do planejamento inicial, foi adotado um planejamento fatorial fracionado 2^{6-2} , incluindo 4 repetições no ponto central totalizando 20 ensaios por coagulante. A Tabela 2 apresenta os valores adotados em cada nível das variáveis.

Tabela 2 - Valores adotados no delineamento do planejamento fatorial fracionado 2^{6-2} .

| Variáveis | Níveis | | |
|---------------------------------|--------|-----|-----|
| | -1 | 0 | +1 |
| Tempo mistura rápida (s) | 10 | 30 | 50 |
| Velocidade mistura rápida (rpm) | 140 | 170 | 200 |
| Tempo mistura lenta (min) | 5 | 10 | 15 |
| Velocidade mistura lenta (rpm) | 10 | 30 | 50 |
| Coagulante (g L ⁻¹) | 1 | 3 | 5 |
| pH | 7 | 9 | 11 |

Fonte: Autoria própria.

Para avaliação das variáveis estatisticamente significativas, bem como seus valores, foi realizado a estimativa de efeitos, e a partir desta análise foi determinado os valores das variáveis para o próximo planejamento experimental.

O segundo planejamento experimental foi delineado com a finalidade de otimização, para isso foi utilizado o método de Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com quatro experimentos no ponto axial e três replicatas nos pontos centrais, resultando em 11 experimentos realizados em duplicatas. As variáveis adotadas foram: concentração de coagulante e pH. Os valores adotados são descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores utilizados no DCCR da clarificação química.

| Variáveis | Níveis | | | | |
|---------------------------------|--------|-----|------|-----|--------|
| | -1,41 | -1 | 0 | +1 | +1,41 |
| Coagulante (g L ⁻¹) | 0,1385 | 0,2 | 0,35 | 0,5 | 0,5615 |
| pH | 1,5 | 3 | 7,58 | 11 | 13 |

Fonte: Autoria própria.

A avaliação das influências dos valores das variáveis sobre as respostas (remoções) foi realizada utilizando a análise estatística de estimativa de efeitos, a análise de variância (ANOVA), e para algumas respostas, a superfície de resposta e a curva de contorno.

A validação dos resultados foi realizada por meio de um ensaio experimental nas condições otimizadas, os resultados deste experimento foram comparados com os resultados preditos através dos modelos determinados.

3.3.2 Ensaios da fotocatalise heterogênea

A Figura 8 apresenta o reator fotocatalítico utilizado nas reações de fotocatalise heterogênea com radiação UV.

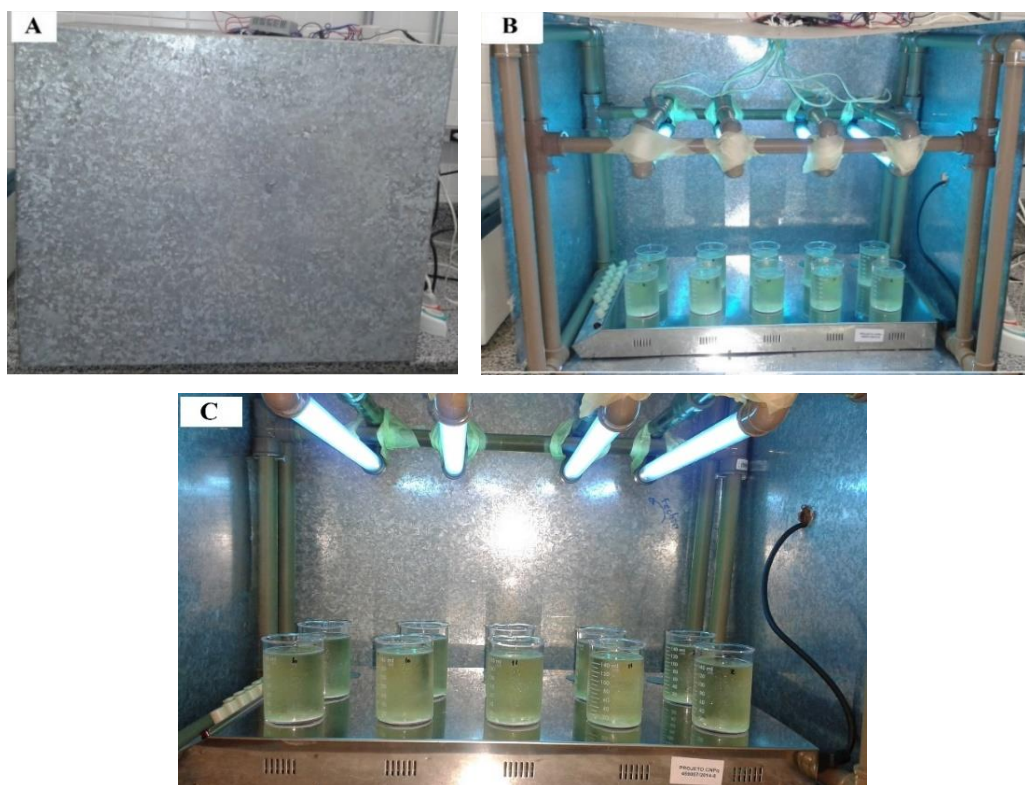


Figura 8 – Reator utilizado no processo de fotocatalise heterogênea. A – vista frontal do reator fechado. B e C vista interna do reator durante o processo fotocatalítico.

Fonte: Autoria própria.

O reator fotocatalítico (Figura 8) foi construído com folhas de aço galvanizado nas medidas 60 cm x 71 cm x 61 cm (A x L x C) e canos de pvc para suporte das quatro lâmpadas ultravioleta com potência de 15 W cada. As reações ocorreram sob agitação utilizando um agitador magnético com quinze pontos individualizados.

Utilizando o reator realizou-se os ensaios de fotocatalise heterogênea do efluente tratado com $\text{PG}\alpha\text{21Ca}$ e sulfato de alumínio para comparação das eficiências. Foram utilizados béqueres de vidro com o volume de 150 mL de efluente em cada ensaio. Após os ensaios, as amostras foram centrifugadas e filtradas para a remoção do catalisador.

Para o estudo do processo de fotocatalise, foi adotado um delineamento do tipo DCCR. Foram consideradas as duas variáveis: concentração de catalisador e tempo de exposição à radiação UV. Os valores adotados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores utilizados no DCCR da fotocatalise heterogênea.

| Variáveis | Níveis | | | | |
|---|--------|----|-----|-----|-------|
| | -1,41 | -1 | 0 | +1 | +1,41 |
| Catalisador (g L^{-1}) | 0,8 | 1 | 1,5 | 2 | 2,2 |
| Tempo (min) | 48 | 60 | 90 | 120 | 133 |

Fonte: Autoria própria.

A avaliação das influências dos valores das variáveis sobre as respostas (remoções) foi realizada utilizando a análise estatística de estimativa de efeitos, a análise de variância (ANOVA), e para algumas respostas, a superfície de resposta e a curva de contorno.

A validação dos resultados foi realizada por meio de um ensaio experimental nas condições otimizadas, os resultados deste experimento foram comparados com os resultados preditos através dos modelos determinados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta o resultado da caracterização do efluente do curtume Apucarana Leather e apresenta e discute as análises estatísticas dos resultados do tratamento de clarificação química e fotocatalise heterogênea.

4.1 Caracterização do efluente bruto

A determinação de sólidos sedimentáveis realizada no Cone de Imhoff resultou em 75 mL L^{-1} , o limite de materiais sedimentáveis determinado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA por meio da Resolução nº 430/2011 para lançamento de efluente em corpos hídricos é de 1 mL L^{-1} , devido à alta quantidade e elevada sedimentabilidade de sólidos foi necessário realizar a decantação por 60 minutos antes da realização dos ensaios.

A Tabela 5 apresenta os valores dos parâmetros da caracterização realizada no efluente bruto decantado.

Tabela 5 – Caracterização do efluente bruto decantado por 60 minutos (média das amostras).

| pH | Turbidez (NTU) | DQO (mg L^{-1}) | Cromo total (mg L^{-1}) | Cromo III (mg L^{-1}) | Cromo VI (mg L^{-1}) |
|------|----------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 7,58 | 153 | 3.584 | 10,72 | 6,10 | 4,62 |

Fonte: Autoria própria.

De acordo com Pacheco e Ferrari (2014), vários compostos químicos podem ser utilizados no processo de beneficiamento do couro, conferindo características como a cor esbranquiçada, turbidez elevada, grande quantidade de sólidos em suspensão, cor verde escura (curtimento ao cromo) ou castanhas (curtimento por taninos), com altas concentrações de DQO e DBO.

A legislação brasileira determina por meio de duas resoluções os limites de contaminantes nos efluentes, a Resolução CONAMA nº 430/2011 dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos, esta determina o pH entre 5 e 9, o cromo hexavalente de até $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e cromo trivalente até $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. A Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente do Estado do Paraná – CEMA 070/2009 dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes líquidos industriais, para efluente de curtume, esta determina o valor da DQO de até 350 mg L^{-1} e cromo total de até $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Devido aos valores determinados pelas legislações constata-se a necessidade de tratamento do efluente antes do seu lançamento no corpo hídrico.

4.2 Planejamento experimental com delineamento fatorial fracionado 2⁶⁻²

A Tabela 6 demonstra a matriz do planejamento com os resultados de remoção de cor, DQO e turbidez para os coagulantes sulfato de alumínio e PG α 21Ca.

Tabela 6 - Matriz do planejamento fatorial fracionada 2⁶⁻² e os resultados para os coagulantes sulfato de alumínio e PG α 21Ca.

| Ensaio | Variáveis | | | | | | Remoção com Sulfato de alumínio (%) | | | Remoção com PG α 21Ca (%) | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|------------|-------------------------------------|-------|----------|----------------------------------|-------|----------|
| | tMR (s) | VMR (rpm) | tML (min) | VML (rpm) | Coag. (g/L) | pH inicial | Cor real | DQO | Turbidez | Cor real | DQO | Turbidez |
| 1 | 10 | 140 | 5 | 10 | 1 | 7 | -4,97 | 84,08 | -36,54 | 55,36 | 80,3 | 12,82 |
| 2 | 10 | 140 | 5 | 50 | 5 | 7 | 46,59 | 70,51 | 44,87 | 66,98 | 68,38 | -28,21 |
| 3 | 10 | 140 | 15 | 10 | 5 | 11 | 45,93 | 71,23 | 96,09 | 48,04 | 69,97 | 26,92 |
| 4 | 10 | 140 | 15 | 50 | 1 | 11 | 66,56 | 73,86 | 94,87 | 59,97 | 73,74 | 94,36 |
| 5 | 10 | 200 | 5 | 10 | 5 | 11 | 71,65 | 73,1 | 16,67 | 57,84 | 72,49 | 7,69 |
| 6 | 10 | 200 | 5 | 50 | 1 | 11 | 65,53 | 82,86 | 89,23 | 69,16 | 72,21 | 20,51 |
| 7 | 10 | 200 | 15 | 10 | 1 | 7 | 23,08 | 70,38 | -9,62 | 41,41 | 70,9 | 89,87 |
| 8 | 10 | 200 | 15 | 50 | 5 | 7 | 58,05 | 73,43 | 7,05 | 75,19 | 73,45 | 11,54 |
| 9 | 50 | 140 | 5 | 10 | 1 | 11 | 26,6 | 74,24 | 71,79 | 74,54 | 73,59 | 8,85 |
| 10 | 50 | 140 | 5 | 50 | 5 | 11 | 66,91 | 73,36 | 97,63 | 70,99 | 75,19 | 92,5 |
| 11 | 50 | 140 | 15 | 10 | 5 | 7 | 74,53 | 71,35 | 25,64 | 67,69 | 73,91 | -28,85 |
| 12 | 50 | 140 | 15 | 50 | 1 | 7 | 59,31 | 74,58 | -3,85 | 65,84 | 74,87 | 75 |
| 13 | 50 | 200 | 5 | 10 | 5 | 7 | 45,45 | 84,96 | -10,9 | 72,39 | 82,86 | 12,82 |
| 14 | 50 | 200 | 5 | 50 | 1 | 7 | 57,57 | 71,73 | -18,59 | 69,93 | 71,93 | 73,72 |
| 15 | 50 | 200 | 15 | 10 | 1 | 11 | 60,53 | 72,98 | 95,26 | 4,64 | 73,57 | 40,38 |
| 16 | 50 | 200 | 15 | 50 | 5 | 11 | 70,22 | 73,48 | 94,36 | 60,05 | 71,55 | 3,21 |
| 17 | 30 | 170 | 10 | 30 | 3 | 9 | 26,71 | 73,1 | 8,97 | 72,76 | 73,11 | 44,87 |
| 18 | 30 | 170 | 10 | 30 | 3 | 9 | 26,26 | 73,08 | 8,97 | 29,8 | 73,46 | 82,05 |
| 19 | 30 | 170 | 10 | 30 | 3 | 9 | 47,79 | 73,1 | 7,69 | 42,36 | 73,52 | 87,56 |
| 20 | 30 | 170 | 10 | 30 | 3 | 9 | 32,21 | 73,14 | 27,56 | 47,9 | 70,48 | 82,05 |

Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Tabela 6 que para a remoção de cor com o coagulante sulfato de alumínio houve variação de -4,97 à 74,53 % e com PG α 21Ca variou de 4,64 à 75,19 %. A remoção de turbidez com o sulfato de alumínio apresentou variação de -36,54 à 97,63 % e com PG α 21Ca foi de -28,85 e 94,36 %. Observa-se que em todos resultados de valor negativo o pH da solução foi de 7, podendo ser um indicativo de que os coagulantes solubilizaram no efluente proporcionando aumento na cor e/ou turbidez.

A remoção de DQO promovida por ambos coagulantes foram equivalentes, o sulfato de alumínio alcançou a faixa de 70,38 à 84,96 % e o PG α 21Ca de 68,38 à 82,86 %.

A Tabela 7 apresenta a análise estatística de estimativa de efeitos gerada para identificar quais variáveis causam efeito significativo sobre as respostas de remoção de cor real, DQO e turbidez.

Tabela 7 - Estimativa de efeitos para o planejamento 2^{6-2} utilizando o coagulante PG α 21Ca

| Fatores | Remoção de cor real | | | | Remoção de DQO | | | | Remoção de turbidez | | | |
|-------------------|---------------------|-------------|--------|---------|----------------|-------------|--------|---------|---------------------|--------------|--------------|--------------|
| | Efeito | Erro padrão | t (12) | p-valor | Efeito | Erro padrão | t (12) | p-valor | Efeito | Erro padrão | t (12) | p-valor |
| Média | 60 | 4,96 | 12,1 | 0 | 73,68 | 0,84 | 87,94 | 0 | 29,71 | 8,53 | 3,48 | 0,005 |
| Curvatura | -23,59 | 22,18 | -1,06 | 0,308 | -2,08 | 3,75 | -0,55 | 0,589 | 88,84 | 38,16 | 2,33 | 0,038 |
| (1) VML | -2,06 | 9,92 | -0,21 | 0,839 | -2,44 | 1,68 | -1,46 | 0,171 | 13,2 | 17,06 | 0,77 | 0,454 |
| (2) tML | 2,29 | 9,92 | 0,23 | 0,821 | -1,47 | 1,68 | -0,88 | 0,398 | 31,71 | 17,06 | 1,86 | 0,088 |
| (3) VMR | 9,24 | 9,92 | 0,93 | 0,37 | 0,28 | 1,68 | 0,17 | 0,87 | 18,54 | 17,06 | 1,09 | 0,299 |
| (4) tMR | 1,51 | 9,92 | 0,15 | 0,881 | 2 | 1,68 | 1,2 | 0,255 | 0,55 | 17,06 | 0,03 | 0,975 |
| (5) [coag] | -6,8 | 9,92 | -0,69 | 0,506 | -0,82 | 1,68 | -0,49 | 0,634 | -48,05 | 17,06 | -2,82 | 0,016 |
| (6) pH | -8,7 | 9,92 | -0,88 | 0,398 | -1,79 | 1,68 | -1,07 | 0,307 | 4,75 | 17,06 | 0,28 | 0,785 |

Fonte: Autoria própria.

Observa-se (Tabela 7) que estatisticamente não houve efeitos significativos das variáveis, 90% de significância ($\alpha = 0,10$) sobre as respostas de remoção de cor e DQO, mas houve efeitos das variáveis tempo de mistura lenta e concentração de coagulante para a remoção de turbidez. O efeito positivo do tML significa que quanto mais tempo a solução fica em mistura lenta, maior será a remoção da turbidez, pois viabiliza o agrupamento das partículas formando flocos densos de tamanhos maiores, acarretando em maior remoção dos sólidos suspensos na decantação.

Já o efeito negativo da concentração de coagulante representa que o coagulante em quantidade maior no meio prejudica a remoção da turbidez, ou seja, ao passar de 1 g L^{-1} para 5 g L^{-1} a turbidez no meio será maior. De acordo com Davis e Masten (2016), isso ocorre quando o excesso de coagulante é adicionado, pois o excedente de íons é adsorvido na superfície da partícula, gerando uma carga líquida positiva e fazendo com que as partículas coloidais voltem a se repelir, este processo é chamado de reestabilização.

Como os demais efeitos não apresentaram significância, dentro das faixas estudadas, podem ser adotadas as condições que forem mais convenientes. No caso da velocidade de mistura lenta, tempo e velocidade de mistura rápida, podem ser adotados valores de menores tempo e velocidades, uma vez que acarretaria em economia de tempo e energia.

A Figura 9 apresenta o gráfico de variação da remoção da turbidez nas 20 condições de ensaio.

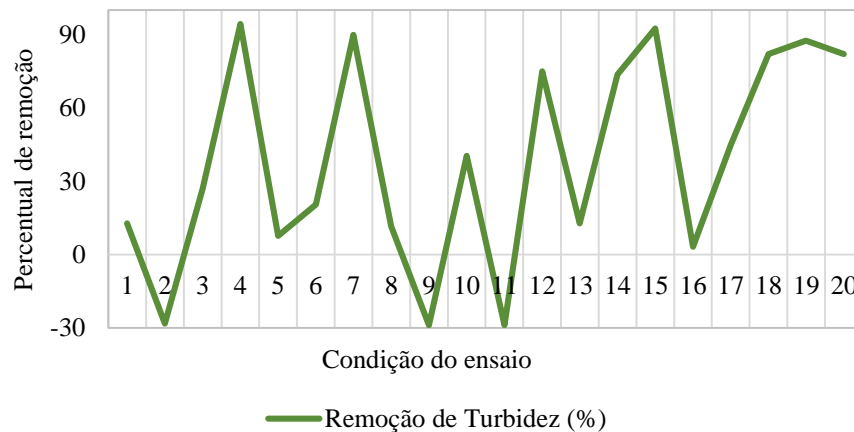


Figura 9 – Gráfico de variação da remoção da turbidez nas 20 condições de ensaio.

Fonte: Autoria própria.

Observa-se no gráfico (Figura 9) que as maiores remoções alcançadas foram nas condições 4, 7, 12 e 15 onde o tML foi de 15 minutos e a concentração de coagulante foi de 1 g L^{-1} , que foram os valores com efeito significativo na remoção de turbidez (Tabela 7).

Com as informações da estimativa de efeitos e as faixas de remoções concluiu-se que as condições: concentração de coagulante de 1 g L^{-1} , pH inicial 11, VMR de 140 rpm por 10 segundos e VML de 50 rpm por 15 minutos, que foram as condições adotadas no ensaio 4, proporcionaram melhores resultados nas respostas de remoção de 59,97 % da cor, 73,74 % da DQO e 94,36 % da turbidez do efluente.

4.3 Planejamento experimental com delineamento DCCR

4.3.1 DCCR da clarificação química

Com as análises estatísticas de estimativa de efeitos para o planejamento 2^{6-2} foi possível selecionar e fixar os ensaios de coagulação/floculação com valores de tMR de 50 s com VMR de 140 rpm, o tML de 5 min com VML de 50 rpm, foram determinados outros valores de concentração do coagulante e de pH inicial (Tabela 3) e avaliados sua influência através de um DCCR (fatorial 2^2 incluindo quatro ensaios nas condições axiais e três repetições no ponto central).

A Tabela 8 demonstra a matriz do planejamento DCCR da clarificação química e os resultados de remoção de cor, turbidez, DQO, cromo total, cromo trivalente e cromo hexavalente utilizando os coagulantes sulfato de alumínio e $\text{PG}\alpha 21\text{Ca}$. A Tabela 9 demonstra

os valores mínimos e máximos dos resultados de remoção apresentados (Tabela 8), essa Tabela possibilita melhor visualização das faixas obtidas.

Tabela 8 - Matriz do planejamento DCCR e os resultados para os coagulantes sulfato de alumínio e PGa21Ca.

| Ensaio | Variáveis | | Remoção de cor real (%) | | Remoção de turbidez (%) | | Remoção de DQO (%) | | Remoção de cromo total (%) | | Remoção de cromo trivalente (%) | | Remoção de cromo hexavalente (%) | |
|--------|-------------|------------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|---------------------|---------|----------------------------|---------|---------------------------------|---------|----------------------------------|---------|
| | Coag. (g/L) | pH inicial | Sulfato de alumínio | PGa21Ca | Sulfato de alumínio | PGa21Ca | Sulfato de alumínio | PGa21Ca | Sulfato de alumínio | PGa21Ca | Sulfato de alumínio | PGa21Ca | Sulfato de alumínio | PGa21Ca |
| 1 | 0,2 | 3 | 38,58 | 42,94 | -17,97 | 7,52 | 32,73 | 37,43 | 45,71 | 66,70 | 47,52 | 62,69 | 43,07 | 72,83 |
| 2 | 0,5 | 3 | 66,87 | 63,15 | -4,90 | 73,20 | 57,08 | 59,02 | 68,11 | 72,52 | 57,79 | 64,09 | 48,63 | 85,35 |
| 3 | 0,2 | 11 | 64,27 | 66,19 | 88,24 | 25,49 | 57,57 | 65,12 | 94,72 | 92,33 | 95,26 | 91,02 | 93,91 | 94,32 |
| 4 | 0,5 | 11 | 66,74 | 72,56 | 81,05 | 67,32 | 62,22 | 60,08 | 96,19 | 94,19 | 96,31 | 95,36 | 96,02 | 92,43 |
| 5 | 0,1385 | 7,58 | 17,36 | 26,25 | 61,44 | 71,24 | 31,65 | 27,84 | 79,65 | 83,08 | 83,73 | 90,71 | 96,95 | 71,57 |
| 6 | 0,5615 | 7,58 | 49,46 | 61,90 | 52,94 | 90,20 | 53,02 | 25,06 | 92,37 | 91,31 | 88,89 | 92,86 | 97,66 | 88,99 |
| 7 | 0,35 | 1,5 | 31,22 | 37,82 | -21,90 | -19,61 | 29,02 | 27,37 | 24,35 | 51,91 | 31,12 | 82,59 | 14,25 | 5,58 |
| 8 | 0,35 | 13 | 64,97 | 61,94 | 97,39 | 92,48 | 25,03 | 31,33 | 96,11 | 92,41 | 95,86 | 92,21 | 96,49 | 92,74 |
| 9 | 0,35 | 7,58 | 55,33 | 48,48 | 44,77 | 39,87 | 21,54 | 33,13 | 66,79 | 69,52 | 47,99 | 72,48 | 95,31 | 65,09 |
| 10 | 0,35 | 7,58 | 55,09 | 46,07 | 42,81 | 35,29 | 22,60 | 32,63 | 68,10 | 68,01 | 49,54 | 64,10 | 96,25 | 73,99 |
| 11 | 0,35 | 7,58 | 52,77 | 46,24 | 44,77 | 39,54 | 25,17 | 32,61 | 68,25 | 70,26 | 49,33 | 65,82 | 96,95 | 77,04 |

Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 – Respostas das faixas de remoções alcançadas com os ensaios de clarificação química.

| | Faixas de remoção (%) | | | | | |
|----------------------------|-----------------------|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | Cor real | Turbidez | DQO | Cromo total | Cromo III | Cromo VI |
| Sulfato de alumínio | 17,36 a 66,87 | -21,90 a 97,39 | 21,54 a 62,22 | 24,35 a 96,19 | 31,12 a 96,31 | 14,25 a 97,66 |
| PGa21Ca | 26,35 a 72,56 | -19,61 a 92,48 | 25,06 a 65,12 | 51,91 a 94,19 | 62,69 a 95,36 | 5,58 a 94,32 |

Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Tabela 9 que nas remoções de cor real, turbidez e DQO as faixas para ambos os coagulantes são muito próximas e em algumas condições foram alcançados altos percentuais de remoção, porém para determinar as melhores condições é necessário realizar a análise estatística em cada resposta.

Na Tabela 10 é apresentada a estimativa de efeitos para as variáveis estudadas na remoção da cor real do efluente.

Tabela 10 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de cor real utilizando o coagulante PG α 21Ca.

| Fatores | Efeito | Erro padrão | t (13) | p-valor |
|---------------------------|--------|-------------|--------|---------|
| Média | 46,872 | 5,499 | 8,523 | 0,00037 |
| [Coagulante] | 20,79 | 6,746 | 3,082 | 0,02741 |
| [Coagulante] ² | 4,343 | 8,049 | 0,54 | 0,61264 |
| (pH inicial) | 15,19 | 6,746 | 2,252 | 0,0741 |
| (pH inicial) ² | 10,183 | 8,049 | 1,265 | 0,26159 |
| [Coagulante] x pH | -6,918 | 9,525 | -0,726 | 0,50023 |

Fonte: Autoria própria.

Avaliando a estimativa dos efeitos para a remoção de cor real observa-se na Tabela 10 que foram significativos a um nível de significância de 90% ($p < 0,10$) os termos lineares da coagulação e do pH, observando-se que seus valores no efeito são positivos, indicando que o pH alto e altas concentrações de coagulante foram melhores na remoção dos sólidos dissolvidos do efluente.

Na Tabela 11 é apresentada a ANOVA para a remoção da cor real do efluente.

Tabela 11 - ANOVA para a remoção de cor real utilizando o coagulante PG α 21Ca.

| Fonte de variação | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Quadrado médio | F _{calculado} | p-valor |
|-------------------|--------------------|--------------------|----------------|------------------------|---------|
| Regressão | 1322,0 | 2 | 661,0 | 8,14 | 0,0118 |
| Resíduos | 649,6 | 8 | 81,2 | | |
| Total | 1971,6 | | | | |

Dados: $F_{\text{Tabelado}} = 3,11$; $R^2 = 0,67$.

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 11, o $F_{\text{calculado}}$ para a regressão (8,14) é significativo por ser maior que o F_{Tabelado} de 3,11 e a porcentagem de variação explicada (R^2) pelo modelo foi boa, com cerca de 67%, portanto pode-se concluir que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais.

Desta forma o modelo codificado determinado a partir dos parâmetros estatisticamente significativos fica caracterizado pela equação 1, sendo x_1 a concentração de coagulante e x_2 pH inicial:

$$\text{Remoção de cor (\%)} = 46,87219 + 10,39482 x_1 + 7,59514 x_2 \quad (1)$$

Na Figura 10 é apresentada a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração de coagulante e pH inicial para a remoção de cor real do efluente.

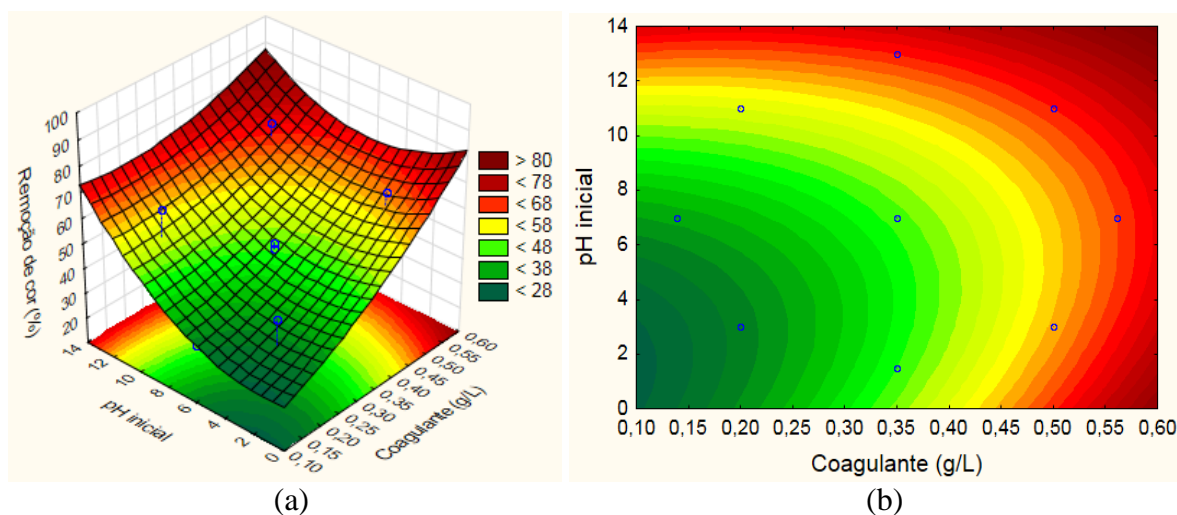


Figura 10 – Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) em função da concentração de PG α 21Ca e pH inicial para a remoção de cor real.

Fonte: Autoria própria.

Por meio da análise da superfície de resposta gerada pelo modelo e na curva de contorno (Figura 10) pode-se verificar que as melhores condições para a remoção de cor na faixa de 78% são de pH menor que 2 com concentração de coagulante acima de 0,55 g L⁻¹ e no pH acima de 11 com concentração de coagulante acima de 0,45 g L⁻¹. Portanto como foi observado na Tabela 9, com as estimativas de efeitos positivas, a remoção de cor real foi maior em altas concentrações de coagulante e pH alcalino, representando serem as condições favoráveis para a remoção de sólidos dissolvidos no efluente.

Na Tabela 12 é apresentada a estimativa de efeitos para as variáveis estudadas na remoção de DQO do efluente.

Tabela 12 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de DQO utilizando o coagulante PG α 21Ca.

| Fatores | Efeito | Erro padrão | t (13) | p-valor |
|---------------------------|---------|-------------|--------|---------|
| Média | 32,68 | 10,508 | 3,11 | 0,02655 |
| [Coagulante] | 6,226 | 12,889 | 0,483 | 0,64946 |
| [Coagulante] ² | 7,584 | 15,379 | 0,493 | 0,64282 |
| (pH inicial) | 5,55 | 12,889 | 0,431 | 0,68469 |
| (pH inicial) ² | 10,503 | 15,379 | 0,683 | 0,525 |
| [Coagulante] x pH | -13,316 | 18,200 | -0,732 | 0,49721 |

Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Tabela 12 que as variáveis não apresentaram efeito significativo sobre a resposta de remoção de DQO, dessa forma conclui-se que não é possível estabelecer um modelo para a resposta remoção de DQO em função dos valores adotados nas variáveis. No entanto este resultado expressa que as variáveis, dentro dos valores adotados (Tabela 3), não apresentaram diferenças significativas na remoção da DQO. Ou seja, que independentemente dos valores das variáveis, dentre os valores adotados, será alcançada uma remoção na faixa de 25% a 65% da DQO (Tabela 9).

Na Tabela 13 é apresentada a estimativa de efeitos para as variáveis estudadas na remoção da turbidez do efluente.

Tabela 13 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção da turbidez utilizando o coagulante PG α 21Ca.

| Fatores | Efeito | Erro padrão | t (13) | p-valor |
|---------------------------|---------|-------------|--------|---------|
| Média | 38,296 | 7,47 | 5,127 | 0,00369 |
| [Coagulante] | 9,733 | 9,163 | 1,062 | 0,3367 |
| [Coagulante] ² | 34,972 | 10,933 | 3,199 | 0,02403 |
| (pH inicial) | 66,589 | 9,163 | 7,268 | 0,00077 |
| (pH inicial) ² | -9,574 | 10,933 | -0,876 | 0,42129 |
| [Coagulante] x pH | -11,928 | 12,939 | -0,922 | 0,39888 |

Fonte: Autoria própria.

Para a resposta de remoção de turbidez, observa-se na Tabela 13, foram significativos ($p < 0,10$) o termo quadrático da coagulação e o termo linear do pH inicial. Observa-se no termo linear do pH inicial que o valor do efeito é positivo e o nível descritivo de 0,00077 demonstra grande significância, concluindo que o pH alcalino influenciou positivamente na remoção dos sólidos suspensos do efluente.

Na Tabela 14 é apresentada a ANOVA para a remoção de turbidez do efluente.

Tabela 14 - ANOVA para a remoção de turbidez utilizando o coagulante PG α 21Ca.

| Fonte de variação | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Quadrado médio | F _{calculado} | p-valor |
|-------------------|--------------------|--------------------|----------------|------------------------|---------|
| Regressão | 9030,8 | 2 | 4515,4 | 10,98 | 0,0051 |
| Resíduos | 3289,9 | 8 | 411,2 | | |
| Total | 12320,8 | | | | |

Dados: F_{Tabelado} = 3,11; R² = 0,73.

Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Tabela 14, o F_{calculado} para a regressão (10,98) é significativo por ser maior que o F_{Tabelado} de 3,11 e a porcentagem de variação explicada (R²) pelo modelo foi boa,

com cerca de 73%, portanto, pode-se concluir que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais. Desta forma o modelo codificado determinado a partir dos parâmetros estatisticamente significativos fica caracterizado pela equação 2, sendo x_1 a concentração de coagulante e x_2 o pH inicial:

$$\text{Remoção de turbidez (\%)} = 38,29605 + 33,29472 x_2 + 17,48619 x_1^2 \quad (2)$$

Na Figura 11 é apresentado a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração de coagulante e pH inicial para a remoção de turbidez do efluente.

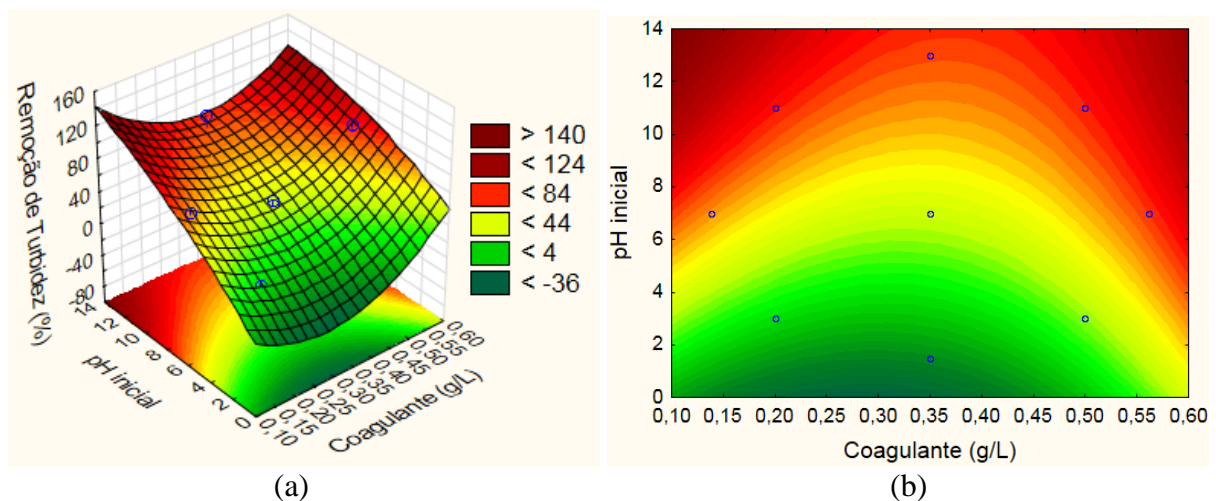


Figura 11 – Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) em função da concentração de coagulante PG α 21Ca e pH inicial para a remoção de turbidez.

Fonte: Autoria própria.

Por meio da superfície de resposta e da curva de contorno geradas pelo modelo (Figura 11), pode-se observar valores de pH diferentes para as concentrações do coagulante, porém para o alcance de remoções abaixo de 124% e acima de 84% observa-se uma faixa ótima em pH acima de 11. Concluindo-se que a condição alcalina é mais favorável para a remoção da turbidez do efluente. De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005) em pH alcalino e a presença de íons na água, ocorrerá a formação de precipitados. Em geral, os flocos obtidos com esse mecanismo, chamado de varredura, são maiores e sedimentam mais facilmente que os flocos obtidos com a coagulação realizada no mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, promovendo assim maior remoção dos sólidos suspensos.

Na Tabela 15 é apresentada a estimativa de efeitos para as variáveis estudadas na remoção de cromo total do efluente.

Tabela 15 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de cromo total utilizando o coagulante PG α 21Ca.

| Fatores | Efeito | Erro padrão | t (13) | p - valor |
|---------------------------|--------|-------------|--------|-----------|
| Média | 69,258 | 5,627 | 12,307 | 0,00006 |
| [Coagulante] | 14,768 | 6,903 | 2,14 | 0,08537 |
| [Coagulante] ² | 18,9 | 8,237 | 2,295 | 0,07024 |
| (pH inicial) | 16,245 | 6,903 | 2,353 | 0,06528 |
| (pH inicial) ² | 3,772 | 8,237 | 0,458 | 0,66617 |
| [Coagulante] x pH | -1,983 | 9,747 | -0,203 | 0,84684 |

Fonte: Autoria própria.

Na resposta de remoção de cromo total (Tabela 15) observa-se que nos termos com efeito significativo com $p < 0,10$ (termos linear e quadrático da concentração de coagulante e termo linear do pH), o valor é positivo indicando que altas concentrações de coagulante e o pH alto influenciaram positivamente na remoção do cromo total do efluente.

Na Tabela 16 é apresentada a ANOVA para a remoção de cromo total do efluente.

Tabela 16 - ANOVA para a remoção de cromo total utilizando o coagulante PG α 21Ca

| Fonte de variação | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Quadrado médio | F _{calculado} | p-valor |
|-------------------|--------------------|--------------------|----------------|------------------------|---------|
| Regressão | 961,1 | 2 | 480,6 | 3,91 | 0,0655 |
| Resíduos | 983,8 | 8 | 123,0 | | |
| Total | 1944,9 | | | | |

Dados: $F_{\text{Tabelado}} = 3,11$; $R^2 = 0,50$.

Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Tabela 16, o $F_{\text{calculado}}$ para a regressão (3,91) é significativo por ser maior que o F_{Tabelado} de 3,11, embora a porcentagem de variação explicada (R^2) pelo modelo não foi boa, com cerca de 50%, portanto considerou-se que o modelo se ajusta aos dados experimentais.

Desta forma o modelo codificado determinado a partir dos parâmetros estatisticamente significativos fica caracterizado pela equação 3, sendo x_1 a concentração de coagulante e x_2 o pH inicial:

$$\text{Remoção de Cr. total (\%)} = 69,25804 + 7,38410 x_1 + 8,12235 x_2 + 9,44989 x_1^2 \quad (3)$$

Na Figura 12 é apresentada a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração de coagulante e pH inicial para a remoção de cromo total do efluente.

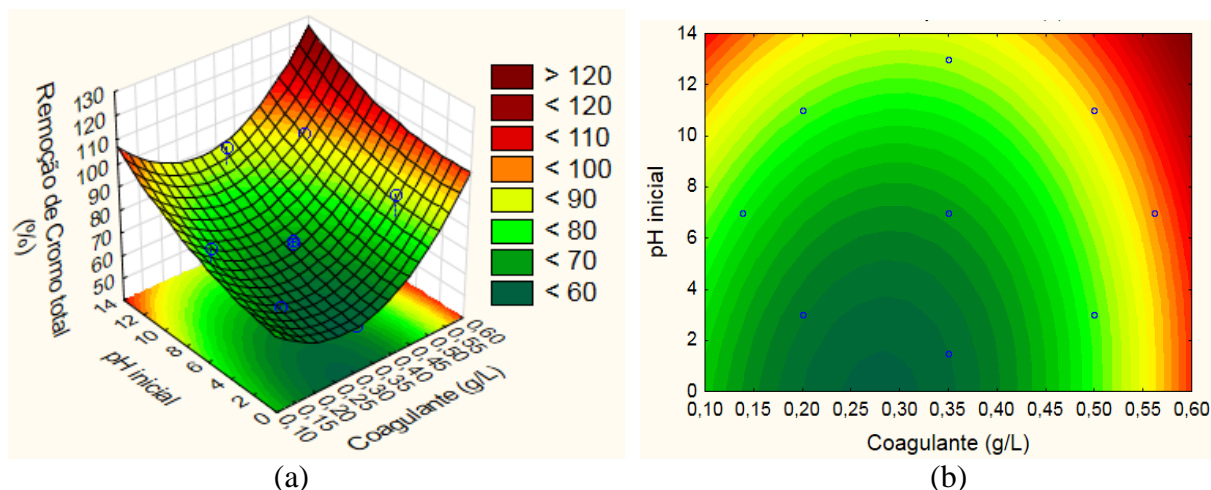


Figura 12 – Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) em função da concentração de PG α 21Ca e pH inicial para a remoção de cromo total.

Fonte: Autoria própria.

Através da superfície de resposta e curva de contorno gerada pelo modelo (Figura 12) verifica-se ser possível remoção de 100 % do cromo total nas condições de concentração do coagulante acima de $0,35 \text{ g L}^{-1}$ e o pH acima de 10. De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005) em condição alcalina e a presença de íons na água, ocorrerá a formação de precipitados de hidróxidos, como pode ser observado no diagrama de especiação do cromo (Figura 2), em geral, os flocos obtidos com esse mecanismo chamado de varredura, são maiores e sedimentam mais facilmente propiciando maior remoção do cromo total do efluente.

Na Tabela 17 são apresentadas as estimativas dos efeitos para as variáveis estudadas na remoção de cromo trivalente do efluente.

Tabela 17 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de cromo trivalente utilizando o coagulante PG α 21Ca.

| Fatores | Efeito | Erro padrão | t (13) | p - valor |
|---------------------------|---------------|--------------|--------------|----------------|
| Média | 67,515 | 6,858 | 9,845 | 0,00018 |
| [Coagulante] | 15,704 | 8,411 | 1,867 | 0,12087 |
| [Coagulante] ² | 18,667 | 10,037 | 1,86 | 0,122 |
| (pH inicial) | 4,838 | 8,411 | 0,575 | 0,59011 |
| (pH inicial) ² | 14,249 | 10,037 | 1,42 | 0,21494 |
| [Coagulante] x pH | 1,471 | 11,878 | 0,124 | 0,90629 |

Fonte: Autoria própria.

Na resposta de remoção de cromo trivalente, observa-se na Tabela 17, que nenhuma variável apresentou efeito significativo, dessa forma pode-se concluir que não é possível estabelecer um modelo para a resposta remoção de cromo trivalente em função dos valores

adotados nas variáveis. No entanto este resultado expressa que as variáveis, dentro dos valores adotados (Tabela 3), não apresentaram diferenças significativas na remoção. Ou seja, que independentemente dos valores das variáveis, dentre os valores adotados, será alcançada uma remoção na faixa de 62% a 95% do cromo trivalente (Tabela 9).

Na Tabela 18 é apresentada a estimativa de efeitos para as variáveis estudadas na remoção de cromo hexavalente do efluente.

Tabela 18 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de cromo hexavalente utilizando o coagulante PG α 21Ca.

| Fatores | Efeito | Erro padrão | t (13) | p - valor |
|---------------------------|---------------|---------------|--------------|----------------|
| Média | 71,955 | 13,151 | 5,471 | 0,00278 |
| [Coagulante] | 13,323 | 16,131 | 0,826 | 0,44644 |
| [Coagulante] ² | 19,217 | 19,248 | 0,998 | 0,36395 |
| (pH inicial) | 33,48 | 16,131 | 2,075 | 0,09259 |
| (pH inicial) ² | -12,092 | 19,248 | -0,628 | 0,55745 |
| [Coagulante] x pH | -7,206 | 22,779 | -0,316 | 0,76453 |

Fonte: Autoria própria.

Na resposta de remoção de cromo hexavalente observa-se na Tabela 18 que foi significativo ($p < 0,10$) o termo linear pH inicial, no entanto na Tabela 19 é apresentada a análise de variância da remoção.

Tabela 19 - ANOVA para a remoção de cromo hexavalente utilizando o coagulante PG α 21Ca.

| Fonte de variação | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Quadrado médio | F _{calculado} | p-valor |
|-------------------|--------------------|--------------------|----------------|------------------------|---------|
| Regressão | 2589,0 | 2 | 1294,5 | 2,84 | 0,1167 |
| Resíduos | 3642,3 | 8 | 455,3 | | |
| Total | 6231,4 | | | | |

Dados: F_{Tabelado} = 3,11; R² = 0,41.

Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Tabela 19 que o F_{calculado} para a regressão (2,84) não é significativo por ser menor que o F Tabelado (3,11) e a porcentagem de variação explicada (R²) pelo modelo foi baixa com cerca de 41%, portanto pode-se concluir que não é possível estabelecer um modelo para a resposta remoção de cromo hexavalente em função dos valores adotados para as variáveis. Embora a probabilidade de significância do pH inicial tenha sido menor de 0,10 (Tabela 18), de acordo com a análise de variância, o pH não foi determinante para a remoção. No entanto este resultado expressa que as variáveis, dentro dos valores adotados (Tabela 3), não apresentaram diferenças significativas na remoção. Ou seja, que independentemente dos

valores das variáveis, dentre os valores adotados, será alcançada uma remoção na faixa ampla de 5% a 94% de cromo hexavalente (Tabela 9).

4.3.1.1 Validação experimental

A partir das análises de efeitos e das superfícies de respostas foi possível determinar as condições de coagulação que se obtém uma porcentagem de remoção de cor, turbidez e cromo total maiores de 68%. Tais condições são apresentadas na Tabela 20.

Tabela 20 – Condições de coagulação onde se obtém maior porcentagem de remoção.

| Variável | Cor | DQO | Turbidez | Cromo total | Cromo III | Cromo VI |
|----------------------------|---------------------------------|-------------|----------------|------------------------------|-------------|-------------|
| Concentração de coagulante | +1,41 (0,56 g L ⁻¹) | indiferente | -1,41 ou +1,41 | +1 (0,50 g L ⁻¹) | indiferente | indiferente |
| pH inicial | +1,41 (13) | indiferente | +1 (11) | +1 (11) | indiferente | indiferente |

Fonte: A autoria própria.

Conforme pode ser observado na Tabela 20, as melhores condições de remoção foram utilizando o pH 11 com a concentração de coagulante em 0,5 g L⁻¹, que foi determinada considerando o efeito positivo de altas concentrações nas respostas estudadas.

A validação dos resultados foi realizada por meio de um ensaio experimental nas condições definidas no primeiro delineamento (tMR de 50 s com VMR de 140 rpm, tML de 5 min com VML de 50 rpm com decantação de 60 minutos) e na condição otimizada no DCCR (concentração de coagulante de 0,5 g L⁻¹ e pH 11). A Tabela 21 apresenta os resultados experimentais e os preditos pelos modelos.

Tabela 21 - Resultados experimentais e predito obtidos nas condições otimizadas da clarificação química.

| Parâmetros | Resultados Experimentais (% de remoção) | Resultados preditos pelos modelos | | Desvio padrão dos resultados |
|-------------|---|-----------------------------------|--------------------|------------------------------|
| | | (% de remoção) | R ² (%) | |
| Cor real | 75 | 64 | 67 | 7,1983 |
| DQO | 61 | N.D. | - | - |
| Turbidez | 77 | 89 | 73 | 8,3155 |
| Cromo total | 94 | 94 | 50 | 0,0141 |
| Cromo III | 95 | N.D. | - | - |
| Cromo VI | 92 | N.D. | - | - |

N.D. – modelo não determinado.

Fonte: A autoria própria.

Verifica-se na Tabela 21 que experimentalmente a remoção de cor real e cromo total ficaram próximas dos valores preditos pelos modelos, embora a remoção de turbidez do

resultado experimental ficou um pouco abaixo do valor predito, a remoção encontra-se dentro da faixa desejada de 68% a 100%. A turbidez residual pode ser observada na Figura 13 que apresenta uma fotografia da coagulação realizada nas condições otimizadas.

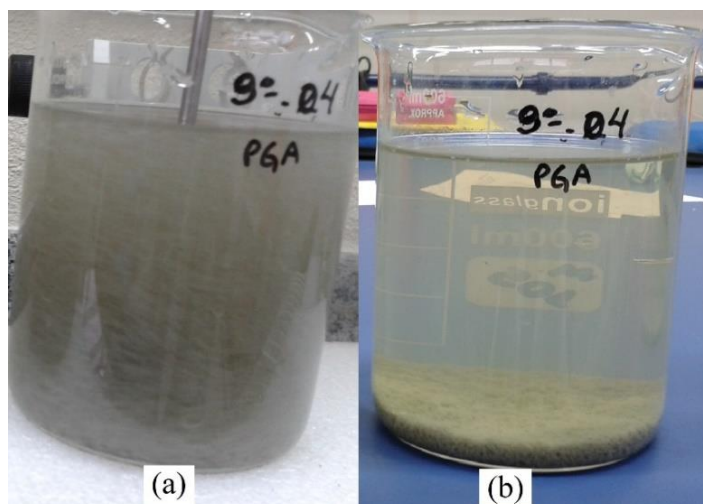


Figura 13 – Efluente de curtume durante a coagulação (a), efluente após a decantação por 60 minutos.
Fonte: Autoria própria.

4.3.1.2. Resultados das clarificações químicas

A Tabela 22 apresenta os resultados da coagulação com o sulfato de alumínio, com o $PG\alpha 21Ca$ e os valores determinados pelas legislações brasileiras vigentes. No Brasil a Resolução CONAMA n° 430/2011 dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos e a Resolução CEMA 070/2009 dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes líquidos industriais, inclusive de curtumes.

Tabela 22 - Resultados das clarificações químicas.

| Parâmetros | Efluente bruto | Clarificação química com sulfato de alumínio | | Clarificação química com $PG\alpha 21Ca$ | | Legislações brasileiras | |
|-------------|----------------|--|-------------|--|-------------|-------------------------|------------------------|
| | | Resultado final | Remoção (%) | Resultado final | Remoção (%) | Resolução CONAMA 430/11 | Resolução CEMA 70/09 |
| Cor real | - | - | 66 | - | 75 | - | - |
| pH | 7,58 | 9,79 | - | 10,35 | - | 5 a 9 | - |
| DQO | 3584 | 1354 mg L ⁻¹ | 62 | 1378 mg L ⁻¹ | 61 | - | 350 mg L ⁻¹ |
| Turbidez | 153 | 29 NTU | 81 | 34,7 NTU | 77 | - | - |
| Cromo total | 10,72 | 0,41 mg L ⁻¹ | 96 | 0,62 mg L ⁻¹ | 94 | - | 0,5 mg L ⁻¹ |
| Cromo III | 6,46 | 0,17 mg L ⁻¹ | 97 | 0,30 mg L ⁻¹ | 95 | 1 mg L ⁻¹ | - |
| Cromo VI | 4,26 | 0,24 mg L ⁻¹ | 94 | 0,32 mg L ⁻¹ | 92 | 0,1 mg L ⁻¹ | - |

Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Tabela 22 que, no geral, as remoções alcançadas pelo PG α 21Ca são equiparáveis com o sulfato de alumínio. O desempenho satisfatório do coagulante PG α 21Ca na remoção de cor e turbidez está associada com as funções de seus componentes, isto é, a fração inorgânica neutraliza as cargas coloidais, devido à presença de cátions Ca^{2+} e Al^{3+} , e o ácido- γ -poliglutâmico atua como um quelante, formando pontes entre as partículas pequenas. No entanto, a capacidade para formar alumínio residual na água tratada com PG α 21Ca pode ser considerada baixa, uma vez que o ácido- γ -poliglutâmico pode ligar-se a vários íons metálicos, tais como Al^{3+} (CAMPOS et al., 2016).

Campos et al. (2016) também obtiveram resultados significativos na remoção de cor aparente e turbidez em amostras de estação de tratamento de água utilizando o PG α 21Ca, especialmente em relação ao coagulante sulfato de alumínio. Contudo a maior vantagem do coagulante PG α 21Ca, em relação ao sulfato de alumínio, é sua baixa toxicidade devido a sua composição.

A eficiência de um sistema de tratamento não deve ser avaliada somente pelas faixas percentuais de remoções alcançadas, pois, se as concentrações forem muito altas e mesmo com alta porcentagem de remoção, o valor final da concentração do contaminante pode estar acima dos valores máximos permitidos pela legislação. Para elucidar essa afirmação, observa-se na Tabela 22 que as concentrações finais de DQO, cromo total e cromo hexavalente no efluente tratado com PG α 21Ca, ficaram acima dos valores máximos permitidos pelas legislações vigentes, mesmo alcançando altas porcentagens de remoção, principalmente de cromo. Havendo dessa forma, a necessidade de adotar um tratamento complementar para a adequação dessas concentrações. Neste caso, o tratamento por fotocatalise heterogênea foi adotado com a finalidade de atingir este objetivo.

4.3.2 DCCR da fotocatalise heterogênea

No delineamento DCCR da fotocatalise heterogênea foram consideradas as variáveis: concentração de catalisador e tempo de exposição à radiação UV. Os valores adotados são apresentados na Tabela 4.

A Tabela 23 apresenta a matriz do planejamento DCCR com os valores adotados nos ensaios e os resultados de remoções obtidas pela fotocatalise heterogênea com TiO_2 nos efluentes coagulados com sulfato de alumínio e PG α 21Ca.

A Tabela 24 demonstra os valores mínimos e máximos dos resultados de remoção apresentados (Tabela 23), essa Tabela possibilita melhor visualização das faixas obtidas.

Tabela 23 - Matriz do planejamento DCCR e os resultados de remoções obtidas pela fotocatalise heterogênea com TiO₂ nos efluentes coagulados com sulfato de alumínio e PGα21Ca.

| Ensaio | Variáveis | | Remoção de cor real (%) | | Remoção de turbidez (%) | | Remoção de DQO (%) | | Remoção de cromo total (%) | | Remoção de cromo trivalente (%) | | Remoção de cromo hexavalente (%) | |
|--------|--------------|-------------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|---------------------|---------|----------------------------|---------|---------------------------------|---------|----------------------------------|---------|
| | Catal. (g/L) | Tempo (min) | Sulfato de alumínio | PGa21Ca | Sulfato de alumínio | PGa21Ca | Sulfato de alumínio | PGa21Ca | Sulfato de alumínio | PGa21Ca | Sulfato de alumínio | PGa21Ca | Sulfato de alumínio | PGa21Ca |
| 1 | 1 | 60 | 20,27 | -1,88 | 79,36 | 28,39 | 42,19 | 70,19 | 74,26 | 73,37 | 96,18 | 81,93 | 14,29 | 48,21 |
| 2 | 1 | 120 | -33,67 | 27,78 | 17,73 | 73,13 | 64,06 | 64,63 | 77,80 | 73,79 | 98,03 | 84,92 | 22,45 | 41,07 |
| 3 | 2 | 60 | -5,68 | -3,65 | 54,07 | 33,21 | 71,92 | 70,68 | 76,28 | 77,06 | 96,71 | 85,06 | 20,41 | 53,57 |
| 4 | 2 | 120 | -40,54 | 29,49 | -4,36 | 75,89 | 71,14 | 78,05 | 77,21 | 77,43 | 96,48 | 91,02 | 24,49 | 37,50 |
| 5 | 0,8 | 90 | 6,90 | 3,15 | 58,72 | 42,95 | 68,78 | 74,79 | 70,19 | 70,01 | 90,63 | 77,43 | 14,29 | 48,21 |
| 6 | 2,2 | 90 | 9,67 | -1,82 | 55,52 | 31,34 | 62,10 | 65,47 | 74,83 | 75,78 | 97,71 | 86,98 | 12,24 | 42,86 |
| 7 | 1,5 | 48 | 19,87 | 11,61 | 71,80 | 29,00 | 73,36 | 80,84 | 70,56 | 74,45 | 85,16 | 85,26 | 30,61 | 42,68 |
| 8 | 1,5 | 133 | -21,25 | 27,70 | 4,07 | 76,79 | 69,43 | 71,28 | 74,26 | 75,14 | 96,94 | 81,87 | 12,24 | 55,36 |
| 9 | 1,5 | 90 | -13,43 | 47,13 | 57,85 | 87,77 | 67,60 | 73,58 | 74,60 | 72,32 | 95,91 | 79,30 | 16,33 | 51,79 |
| 10 | 1,5 | 90 | -14,56 | 37,79 | 30,23 | 80,36 | 68,26 | 72,73 | 71,44 | 74,66 | 92,33 | 81,23 | 14,29 | 55,36 |
| 11 | 1,5 | 90 | -10,49 | 32,55 | 31,69 | 72,05 | 66,95 | 73,46 | 71,45 | 74,58 | 92,35 | 82,34 | 14,29 | 51,79 |

Fonte: Autoria própria.

Tabela 24 – Faixas de remoções alcançadas com os ensaios de fotocatalise heterogênea com TiO₂ nos efluentes coagulados com sulfato de alumínio e PGα21Ca.

| | Faixas de remoção (%) | | | | | |
|----------------------------|-----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | Cor real | Turbidez | DQO | Cromo total | Cromo III | Cromo VI |
| Sulfato de alumínio | -40,54 a 20,27 | -4,36 a 79,36 | 42,19 a 73,36 | 70,19 a 77,80 | 85,16 a 98,03 | 12,24 a 30,61 |
| PGα21Ca | -3,65 a 47,13 | 19,64 a 87,77 | 64,63 a 80,84 | 70,01 a 77,43 | 77,43 a 91,02 | 37,50 a 55,36 |

Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Tabela 24 que nas remoções de cromo total e cromo trivalente as faixas para ambos os efluentes tratados são muito próximas e nos demais parâmetros o efluente coagulado com $\text{PG}\alpha\text{21Ca}$ alcançou maiores percentuais de remoção, porém para determinar as melhores condições de ensaio é necessário realizar a análise estatística em cada resposta.

Na Tabela 25 é apresentado a estimativa de efeitos para as variáveis estudadas na remoção da cor real do efluente.

Tabela 25 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de cor real no efluente tratado por coagulação com $\text{PG}\alpha\text{21Ca}$ e fotocatalise heterogênea com TiO_2 .

| Fatores | Efeito | Erro padrão | t (13) | p - valor |
|----------------------------------|---------|-------------|--------|-----------|
| Média | 39,144 | 4,702 | 8,326 | 0,00041 |
| [Catalisador] | -1,770 | 5,767 | -0,307 | 0,77129 |
| [Catalisador]² | -37,224 | 6,881 | -5,409 | 0,00292 |
| (tempo) | 21,435 | 5,767 | 3,717 | 0,01376 |
| (tempo)² | -18,127 | 6,881 | -2,634 | 0,04630 |
| [Catalisador] x tempo | 1,736 | 8,143 | 0,213 | 0,83960 |

Fonte: Autoria própria.

Para a resposta de remoção de cor real, observa-se na Tabela 25 que foram significativos ($p < 0,10$) o termo quadrático do catalisador, o termo linear e quadrático do tempo. No entanto na Tabela 26 é apresentada a análise de variância da remoção.

Tabela 26 - ANOVA para a remoção de cor real no efluente tratado por coagulação com $\text{PG}\alpha\text{21Ca}$ e fotocatalise heterogênea com TiO_2 .

| Fonte de variação | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Quadrado médio | $F_{\text{calculado}}$ | p-valor |
|-------------------|--------------------|--------------------|----------------|------------------------|---------|
| Regressão | 922,4 | 2 | 461,2 | 1,57 | 0,2667 |
| Resíduos | 2356,2 | 8 | 294,5 | | |
| Total | 3278,6 | | | | |

Dados: $F_{\text{Tabelado}} = 3,11$; $R^2 = 0,28$.

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 26 o $F_{\text{calculado}}$ para a regressão (1,57) não é significativo por ser menor que o F_{Tabelado} (3,11) e a porcentagem de variação explicada (R^2) pelo modelo não foi boa, com cerca de 28%, este valor representa o quanto o modelo consegue explicar os valores observados, sendo que, quanto maior o R^2 , mais explicativo é o modelo e melhor ele se ajusta à amostra, portanto pode-se concluir que não é possível estabelecer um bom modelo para a resposta remoção de cor real em função dos valores adotados nas variáveis. Sendo assim os

valores das variáveis não foram determinantes para a remoção. Ou seja, independentemente dos valores das variáveis, dentre os valores adotados, será alcançada uma remoção na faixa ampla de -3% a 47% de cor real (Tabela 24).

A remoção de cor obtida, mesmo que baixa, indica a ocorrência de uma reação de foto degradação proporcionada pela fotocatalise heterogênea. Os sólidos dissolvidos podem ser substâncias orgânicas que foram mineralizados pela ação do fotocatalisador ativado pela radiação UV, e substâncias inorgânicas que foram adsorvidas ao fotocatalisador sendo posteriormente remido na etapa de separação, que neste caso foi por centrifugação.

Na Tabela 27 são apresentadas as estimativas dos efeitos para as variáveis estudadas na remoção de DQO do efluente.

Tabela 27 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de DQO no efluente tratado por coagulação com $\text{PG}\alpha 21\text{Ca}$ e fotocatalise heterogênea com TiO_2 .

| Fatores | Efeito | Erro padrão | t (13) | p - valor |
|----------------------------|---------------|--------------|---------------|----------------|
| Média | 54,288 | 4,864 | 11,162 | 0,00010 |
| [Catalisador] | 0,321 | 5,966 | 0,054 | 0,95921 |
| [Catalisador] ² | -7,009 | 7,119 | -0,985 | 0,37003 |
| (tempo) | -4,808 | 5,966 | -0,806 | 0,45690 |
| (tempo) ² | 2,796 | 7,119 | 0,393 | 0,71065 |
| [Catalisador] x tempo | 10,643 | 8,425 | 1,263 | 0,26219 |

Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Tabela 27 que as variáveis não apresentaram efeito significativo sobre a resposta de remoção de DQO, dessa forma conclui-se que não é possível estabelecer um modelo para a resposta remoção de DQO em função dos valores adotados nas variáveis. No entanto este resultado expressa que as variáveis, dentro dos valores adotados (Tabela 4), não apresentaram diferenças significativas na remoção. Ou seja, independentemente dos valores das variáveis, dentre os valores adotados, será alcançada uma remoção na faixa de 64% a 80% da DQO (Tabela 24).

A DQO é um parâmetro que define a quantidade de oxigênio consumido na oxidação química da matéria orgânica existente na água, sendo assim, com os resultados de remoção obtidos, conclui-se que a fotocatalise heterogênea proporcionou a degradação de parte da matéria orgânica presente no efluente.

Na Tabela 28 são apresentadas as estimativas dos efeitos para as variáveis estudadas na remoção da turbidez do efluente.

Tabela 28 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de turbidez no efluente tratado por coagulação com $PG\alpha 21Ca$ e fotocatalise heterogênea com TiO_2 .

| Fatores | Efeito | Erro padrão | t (13) | p - valor |
|----------------------------------|---------|-------------|--------|-----------|
| Média | 83,745 | 4,558 | 18,372 | 0,00001 |
| [Catalisador] | -1,905 | 5,591 | -0,341 | 0,74711 |
| [Catalisador]² | -32,191 | 6,671 | -4,825 | 0,00478 |
| (tempo) | 35,521 | 5,591 | 6,353 | 0,00143 |
| (tempo)² | -23,184 | 6,671 | -3,475 | 0,01775 |
| [Catalisador] x tempo | -0,901 | 7,895 | -0,114 | 0,91357 |

Fonte: Autoria própria.

Na resposta de remoção de turbidez observa-se na Tabela 28 que foram significativos ($p < 0,10$) o termo quadrático do catalisador, o termo linear e quadrático do tempo. Na Tabela 29 é apresentada a ANOVA para a remoção de turbidez do efluente.

Tabela 29 - ANOVA para a remoção de turbidez no efluente tratado por coagulação com $PG\alpha 21Ca$ e fotocatalise heterogênea com TiO_2 .

| Fonte de variação | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Quadrado médio | F _{calculado} | p-valor |
|-------------------|--------------------|--------------------|----------------|------------------------|---------|
| Regressão | 2523,2 | 2 | 1261,6 | 4,91 | 0,0406 |
| Resíduos | 2055,3 | 8 | 256,9 | | |
| Total | 4578,5 | | | | |

Dados: $F_{Tabelado} = 3,11$; $R^2 = 0,56$.

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 29 o $F_{calculado}$ para a regressão (4,91) é significativo por ser maior que o $F_{Tabelado}$ de 3,11 e a porcentagem de variação explicada (R^2) pelo modelo é considerável, com cerca de 56 %, portanto considerou-se que o modelo se ajusta aos dados experimentais.

Desta forma o modelo codificado determinado a partir dos parâmetros estatisticamente significativos fica caracterizado pela equação 4, sendo x_1 a concentração de catalisador e x_2 o tempo.

$$\text{Remoção de turbidez (\%)} = 83,7445 + 17,7605 x_2 - 16,0955 x_1^2 - 11,5919 x_2^2 \quad (4)$$

Na Figura 14 é apresentada a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração de catalisador e tempo para a remoção de turbidez do efluente.

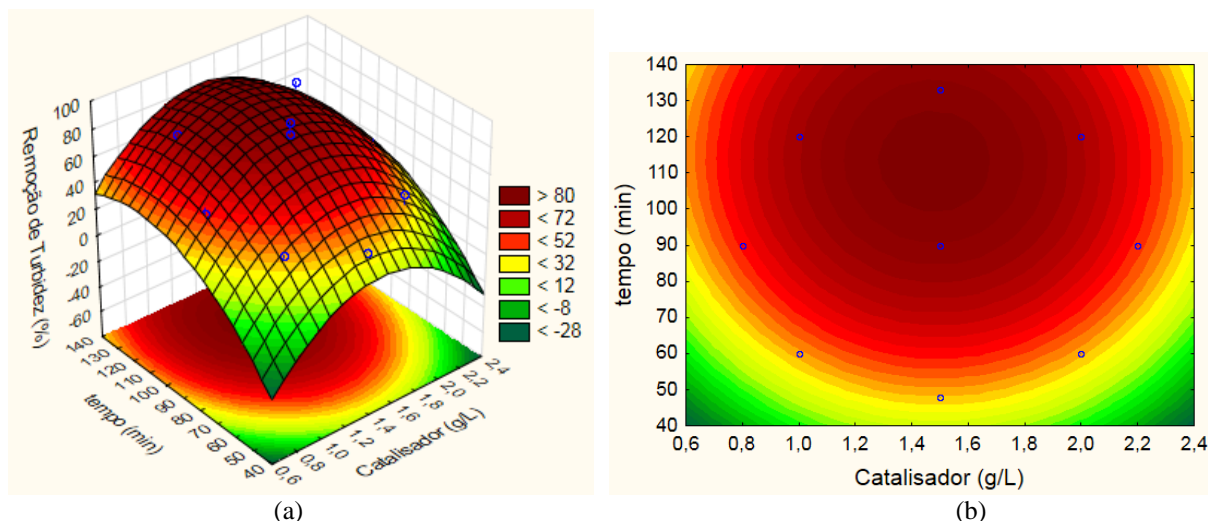


Figura 14 – Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) em função da concentração de catalisador e tempo para a remoção da turbidez no efluente tratado por coagulação com $\text{PG}\alpha 21\text{Ca}$ e fotocatalise heterogênea.

Fonte: Autoria própria.

Por meio da superfície de resposta gerada pelo modelo (Figura 14) pode-se obter as melhores condições de concentração de catalisador e tempo para a remoção da turbidez, verifica-se nas curvas de contorno que as condições com a concentração de catalisador entre $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e $2,0 \text{ g L}^{-1}$ com o tempo de 90 minutos são eficientes para a remoção acima de 72% da turbidez do efluente. Observa-se na superfície de resposta que as maiores remoções são obtidas na condição do ponto central e com maiores tempos de exposição à radiação UV. Sendo assim, dentro das faixas estudadas, os maiores tempos de exposição do catalisador à radiação UV proporcionaram ao efluente melhor degradação de parte da matéria orgânica presente nos sólidos suspensos.

Na Tabela 30 é apresentada a estimativa de efeitos para as variáveis estudadas na remoção de cromo total do efluente.

Tabela 30 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de cromo total no efluente tratado por coagulação com $\text{PG}\alpha 21\text{Ca}$ e fotocatalise heterogênea com TiO_2 .

| Fatores | Efeito | Erro padrão | t (13) | p - valor |
|----------------------------|--------|-------------|--------|-----------|
| Média | 73,846 | 0,754 | 97,974 | 0,00000 |
| [Catalisador] | 3,878 | 0,925 | 4,195 | 0,00853 |
| [Catalisador] ² | -0,169 | 1,103 | -0,153 | 0,88430 |
| (tempo) | 0,439 | 0,925 | 0,475 | 0,65469 |
| (tempo) ² | 1,742 | 1,103 | 1,579 | 0,17507 |
| [Catalisador] x tempo | -0,025 | 1,306 | -0,019 | 0,98574 |

Fonte: Autoria própria.

Na resposta de remoção de cromo total observa-se na Tabela 30 que foi significativo ($p < 0,10$) o termo linear do catalisador, o efeito de valor positivo representa que aumentando-se a concentração de catalisador também se aumenta-se a remoção do cromo total do efluente. Na Tabela 31 é apresentada a ANOVA para a remoção de cromo total.

Tabela 31 - ANOVA para a remoção de cromo total no efluente tratado por coagulação com $PG\alpha 21Ca$ e fotocatalise heterogênea com TiO_2 .

| Fonte de variação | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Quadrado médio | $F_{calculado}$ | p-valor |
|-------------------|--------------------|--------------------|----------------|-----------------|---------|
| Regressão | 30,4 | 2 | 15,2 | 9,02 | 0,0089 |
| Resíduos | 13,5 | 8 | 1,7 | | |
| Total | 43,9 | | | | |

Dados: $F_{Tabelado} = 3,11$; $R^2 = 0,70$.

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 31, o $F_{calculado}$ para a regressão (9,02) é significativo por ser maior do que o $F_{Tabelado}$ de 3,11 e a porcentagem de variação explicada (R^2) pelo modelo é boa, com cerca de 70%, portanto considerou-se que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais.

Desta forma o modelo codificado determinado a partir dos parâmetros estatisticamente significativos fica caracterizado pela equação 5, no qual x_1 é a concentração de catalisador:

$$\text{Remoção de cromo total (\%)} = 73,84639 + 1,93924 x_1 \quad (5)$$

Na Figura 15 é apresentada a superfície de resposta e a curva de contorno em função da concentração de catalisador e tempo para a remoção de cromo total do efluente.

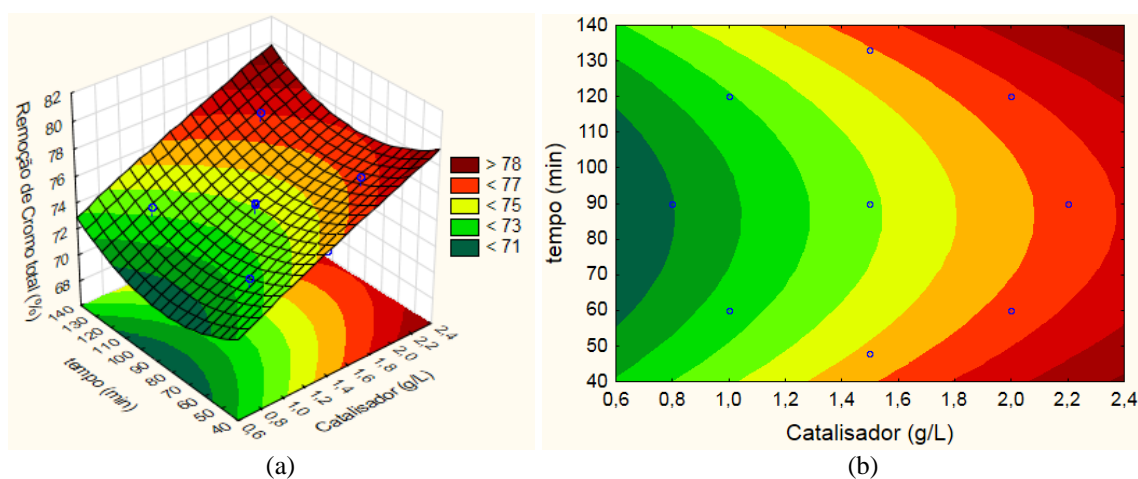


Figura 15 – Superfície de resposta (a) e curva de contorno (b) em função da concentração de catalisador e tempo para a remoção de cromo total no efluente tratado por coagulação com $PG\alpha 21Ca$ e fotocatalise heterogênea.

Fonte: Autoria própria.

Por meio da superfície de resposta gerada pelo modelo (Figura 15) pode-se obter as melhores condições de concentração de catalisador e tempo para a remoção de cromo total, verifica-se nas curvas de contorno que as condições com o tempo menor de 48 min e concentração de catalisador acima de $2,1 \text{ g L}^{-1}$ assim como o tempo maior de 120 min e concentração de catalisador acima de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ influenciam da remoção acima de 78% de cromo total.

Portanto observa-se na estimativa de efeitos (Tabela 30) que maiores concentrações de catalisador favorecem a remoção de cromo, podendo ter ocorrido por adsorção ao catalisador, sendo posteriormente removido na etapa de separação por centrifugação.

Na Tabela 32 é apresentada a estimativa de efeitos para as variáveis estudadas na remoção de cromo trivalente do efluente.

Tabela 32 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de cromo trivalente no efluente tratado por coagulação com $\text{PG}\alpha 21\text{Ca}$ e fotocatalise heterogênea com TiO_2 .

| Fatores | Efeito | Erro padrão | t (13) | p - valor |
|----------------------------------|--------|-------------|--------|-----------|
| Média | 80,946 | 1,763 | 45,926 | 0,00000 |
| [Catalisador] | 5,691 | 2,162 | 2,632 | 0,04641 |
| [Catalisador]² | 2,693 | 2,580 | 1,044 | 0,34441 |
| (tempo) | 1,044 | 2,162 | 0,483 | 0,64947 |
| (tempo)² | 4,062 | 2,580 | 1,575 | 0,17615 |
| [Catalisador] x tempo | 1,487 | 3,053 | 0,487 | 0,64691 |

Fonte: Autoria própria.

Na resposta de remoção de cromo trivalente observa-se na Tabela 32 que foi significativo ($p < 0,10$) o termo linear do catalisador, o efeito de valor positivo representa que aumentando-se a concentração de catalisador também aumenta-se a remoção do cromo trivalente do efluente. Na Tabela 33 é apresentada a ANOVA para a remoção de cromo trivalente.

Tabela 33 - ANOVA para a remoção de cromo trivalente no efluente tratado por coagulação com $\text{PG}\alpha 21\text{Ca}$ e fotocatalise heterogênea com TiO_2 .

| Fonte de variação | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Quadrado médio | F _{calculado} | p-valor |
|-------------------|--------------------|--------------------|----------------|------------------------|---------|
| Regressão | 66,8 | 2 | 33,4 | 3,54 | 0,0792 |
| Resíduos | 75,4 | 8 | 9,4 | | |
| Total | 142,2 | | | | |

Dados: $F_{\text{Tabelado}} = 3,11$; $R^2 = 0,47$.

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 33 o $F_{\text{calculado}}$ para a regressão (3,54) é pouco significativo por ser pouco maior que o F_{Tabelado} de 3,11 e a porcentagem de variação explicada (R^2) pelo modelo não pode ser considerável por ser baixa, com cerca de 47%, sendo assim o modelo não se ajusta à amostra, portanto não é possível estabelecer um bom modelo para a resposta remoção de cor real em função dos valores adotados nas variáveis. Dessa forma os valores das variáveis não foram determinantes para a remoção de cromo trivalente. Ou seja, independentemente dos valores das variáveis, dentre os valores adotados, será alcançada uma remoção na faixa ampla de 77% a 91% de cromo trivalente (Tabela 24).

Na Tabela 34 é apresentada a estimativa de efeitos para as variáveis estudadas na remoção de cromo hexavalente do efluente.

Tabela 34 - Estimativa de efeitos para a resposta remoção de cromo hexavalente no efluente tratado por coagulação com $\text{PG}\alpha 21\text{Ca}$ e fotocatalise heterogênea com TiO_2 .

| Fatores | Efeito | Erro padrão | t (13) | p - valor |
|----------------------------------|---------------|--------------|---------------|----------------|
| Média | 52,985 | 4,002 | 13,240 | 0,00004 |
| [Catalisador] | -1,446 | 4,909 | -0,295 | 0,78011 |
| [Catalisador]² | -8,577 | 5,857 | -1,464 | 0,20300 |
| (tempo) | -1,338 | 4,909 | -0,273 | 0,79602 |
| (tempo)² | -5,074 | 5,857 | -0,866 | 0,42597 |
| [Catalisador] x tempo | -4,464 | 6,931 | -0,644 | 0,54791 |

Fonte: Autoria própria.

Na resposta de remoção de cromo hexavalente, observa-se na Tabela 34, que nenhuma variável apresentou efeito significativo, dessa forma pode-se concluir que não é possível estabelecer um modelo para a resposta remoção de cromo hexavalente em função dos valores adotados nas variáveis. No entanto este resultado expressa que as variáveis, dentro dos valores adotados (Tabela 4), não apresentaram diferenças significativas na remoção. Ou seja, que independentemente dos valores das variáveis, dentre os valores adotados, será alcançada uma remoção na faixa de 37% a 55% do cromo hexavalente (Tabela 24).

4.3.2.1 Validação experimental

A partir das análises das superfícies de respostas foi possível determinar as condições de fotocatalise heterogênea que se obtém uma porcentagem de remoção de turbidez, cromo total e cromo trivalente maior de 72%. Tais condições são apresentadas na Tabela 35.

Tabela 35 – Condições de fotocatalise heterogênea para se obter maiores porcentagens de remoção utilizando o efluente coagulado com o PG α 21Ca.

| Variável | Cor | DQO | Turbidez | Cromo total | Cromo III | Cromo VI |
|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------|-------------|
| Concentração de catalisador | indiferente | indiferente | 0 (1,5 g/L) | + 1 (2,0 g/L) | indiferente | indiferente |
| tempo | indiferente | indiferente | 0 (90 min) | -1,41 ou +1 | indiferente | indiferente |

Fonte: Autoria própria.

Conforme pode ser observado (Tabela 35), as condições ótimas de remoção são distintas, porém as condições nos pontos centrais de catalisador com concentração de 1,5 g L⁻¹ e tempo de 90 minutos foi adotado para se obter maiores remoções na turbidez, levando em consideração que a remoção de cromo total não é prejudicada pois adotando esta condição a remoção permanecerá na faixa de 75% como pode ser observado em sua curva de contorno (Figura 15).

A validação dos resultados foi realizada por meio de um ensaio experimental nestas condições, os resultados das remoções são apresentados na Tabela 36, onde demonstra também os resultados preditos através dos modelos determinados.

Tabela 36 - Resultados experimentais e preditos obtidos nas condições otimizadas da fotocatalise heterogênea.

| Parâmetros | Resultados Experimentais | Resultados preditos pelos modelos | | Desvio padrão dos resultados |
|--------------------|--------------------------|-----------------------------------|--------------------|------------------------------|
| | (% de remoção) | (% de remoção) | R ² (%) | |
| Cor | 47 | N.D. | - | - |
| DQO | 75 | N.D. | - | - |
| Turbidez | 80 | 83 | 56 | 2,8496 |
| Cromo total | 72 | 73 | 70 | 1,0818 |
| Cromo III | 79 | N.D. | - | - |
| Cromo VI | 50 | N.D. | - | - |

N.D. – modelo não determinado

Fonte: Autoria própria

Verifica-se (Tabela 36) que experimentalmente a remoção de turbidez e cromo total foram próximas dos valores preditos pelos modelos. Esse resultado sugere que a estratégia sequencial de delineamento, utilizada para otimizar as respostas simultaneamente, foi eficiente.

4.3.2.2 Resultados da fotocatalise heterogênea

Na Tabela 37 é apresentado os resultados finais e a remoção alcançada pela fotocatalise heterogênea com TiO₂ no efluente clarificado anteriormente com PG α 21Ca.

Tabela 37 – Resultados da fotocatalise heterogênea.

| Parâmetros | Clarificação química com PG α 21Ca | Fotocatalise heterogênea com TiO ₂ | |
|-------------|---|---|-------------|
| | | Resultado final | Remoção (%) |
| Cor real | - | - | 47 |
| pH | 10,35 | 10,18 | - |
| DQO | 1378 mg L ⁻¹ | 347 mg L ⁻¹ | 75 |
| Turbidez | 34,7 NTU | 6,9 NTU | 80 |
| Cromo total | 1,52 mg L ⁻¹ | 0,42 mg L ⁻¹ | 72 |
| Cromo III | 1,13 mg L ⁻¹ | 0,23 mg L ⁻¹ | 79 |
| Cromo VI | 0,38 mg L ⁻¹ | 0,19 mg L ⁻¹ | 50 |

Fonte: Autoria própria

Na Tabela 37 a remoção de DQO e turbidez indicam que a fotocatalise heterogênea sob radiação UV foi eficiente na mineralização de efluentes de curtume com o tempo de exposição relativamente baixo de 90 minutos, o tempo é um fator importante pra a remoção de turbidez, como foi apresentado nas estimativas de efeitos (Tabela 28) e na curva de contorno (Figura 14). Pois o tempo adequado de contato do fotocatalisador com o efluente, proporciona melhor degradação da matéria orgânica.

A degradação dos compostos orgânicos pode ter ocorrido com a adsorção de íons à superfície do TiO₂ que permite a captura de elétrons da banda de condução do fotocatalisador, quando este se polariza ao receber fótons. Com isso, o elétron na banda de condução não retorna para a banda de valência, permitindo a captação de elétron da hidroxila (OH⁻) pela banda de valência, formando o radical hidroxila (•OH) que é responsável pela mineralização da matéria orgânica, reduzindo assim os valores de cor, DQO e turbidez.

A utilização da radiação UV é crucial para a ativação do catalisador TiO₂, a utilização de lâmpadas UV de 15 W mostrou-se eficiente. Souza (2010) comprovou que o aumento da intensidade de radiação UV para 75 W proporciona pequeno aumento na eficiência no tratamento de vinhaça, sendo mais vantajoso utilizar a potência de 15 W, com menor consumo energético.

4.4 Resultados finais do tratamento completo com clarificação química e fotocatalise heterogênea

As condições otimizadas do tratamento de efluente de curtume utilizando o coagulante PG α 21Ca foi de coagulação com tMR de 50 s com VMR de 140 rpm, floculação

com tML de 5 min com VML de 50 rpm e decantação de 60 minutos, com a concentração de coagulante de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e pH 11. Na fotocatalise heterogênea foi utilizada o catalisador TiO_2 na concentração de $1,5 \text{ g L}^{-1}$ no tempo de 90 minutos.

Na Tabela 38 é apresentado o resultado final do processo completo do tratamento aplicado e os valores permitidos pelas legislações brasileiras.

Tabela 38 - Resultados finais e valores permitidos pelas legislações brasileiras.

| Parâmetros | Efluente bruto | Efluente com tratamento completo | | Legislações brasileiras | |
|--------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | Concentração final | Remoção total (%) | Resolução CONAMA 430/11 | Resolução CEMA 70/09 |
| Cor real | - | - | 87 | - | - |
| pH | 7,58 | 10,18 | - | 5 a 9 | - |
| DQO | 3584 mg L^{-1} | 347 mg L^{-1} | 90 | - | 350 mg L^{-1} |
| Turbidez | 153 NTU | 6,9 NTU | 95 | - | - |
| Cromo total | $10,72 \text{ mg L}^{-1}$ | $0,42 \text{ mg L}^{-1}$ | 96 | - | $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ |
| Cromo III | $6,46 \text{ mg L}^{-1}$ | $0,23 \text{ mg L}^{-1}$ | 96 | 1 mg L^{-1} | - |
| Cromo VI | $4,26 \text{ mg L}^{-1}$ | $0,19 \text{ mg L}^{-1}$ | 95 | $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ | - |

Fonte: Autoria própria.

Observa-se (Tabela 38) que os valores dos parâmetros DQO, cromo total e cromo trivalente foram satisfatórios ficando abaixo do valor máximo permitido pelas legislações, porém o pH e cromo hexavalente não atenderam aos valores estabelecidos. Desta forma, para adequação do efluente para descarte o pH deve ser corrigido. Para adequação da concentração de cromo hexavalente, podem ser estudadas novas faixas dos parâmetros utilizados na fotocatalise heterogênea, que podem promover maior remoção deste metal, bem como utilizar um catalisador combinado como o compósito de TiO_2/Fe^0 utilizado na pesquisa de Diao et al. 2017, que obteve remoção de 97% do cromo hexavalente de uma solução com concentração conhecida; ou o compósito de caulinita Ti-Fe ($\text{Ti}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$) que os autores Fida, Guo e Zhang (2015) utilizaram em sua pesquisa e alcançaram a remoção de 87% do cromo hexavalente.

Na Figura 16 apresenta-se uma fotografia das amostras tratadas a fim de propiciar uma melhor visualização dos resultados experimentais, evidenciando assim a eficiência dos tratamentos adotados.

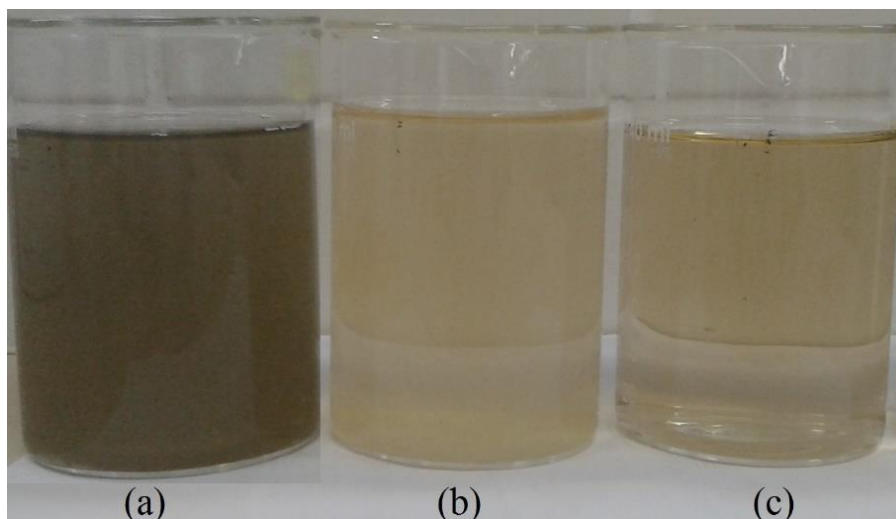


Figura 16 – Efluente de curtume após decantação por 60 minutos (a), efluente após clarificação química com o $\text{PG}\alpha\text{21Ca}$ (b) e efluente após a fotocatalise heterogênea com TiO_2 (c).

Fonte: Autoria própria.

Observa-se na Figura 16 que visualmente grande parte da cor e turbidez foi removida no tratamento de clarificação química utilizando o $\text{PG}\alpha\text{21Ca}$, porém a fotocatalise heterogênea visivelmente removeu pequena parte da cor, mas removeu a maior parte turbidez residual do tratamento anterior.

O $\text{PG}\alpha\text{21Ca}$ é um coagulante híbrido compostos por uma parte orgânica e outra inorgânica, que ao ser adicionado ao efluente proporciona a desestabilização das partículas coloidais em suspensão com a redução das forças repulsivas, desse modo diminuindo a barreira de energia e permitindo a agregação das partículas. A porção inorgânica do coagulante, quando adicionado à água, se dissociam de seus íons, que são hidrolisados (o pH alcalino favorece a hidrólise) e formam vários complexos solúveis com altas cargas positivas, assim adsorvendo na superfície dos coloides negativos.

O pH de uma solução tem influência determinante na ação dos agentes coagulantes, existindo coagulantes que tem ação mais acentuada ou nenhuma ação em diferentes valores de pH (JUNIOR; STRÖHER; BARROS, 2012).

O fabricante do coagulante $\text{PG}\alpha\text{21Ca}$ afirma que este pode ser usado para água de pH 4 até 12. Esta afirmação foi confirmada pelas pesquisas com efluente de sago em pH 4 (ALPHONSO; NYOEL, 2011), solução de caulim em pH 7 (PAN; SHI; ZHANG, 2009), vinhaça no pH 2,5 a 3,5 (CARVAJAL-ZARRABAL et al, 2012) e água bruta da Estação de Tratamento de Água do Salto de Pirapora no pH 7 (CAMPOS et al., 2016). Verifica-se a variedade de pH em que o $\text{PG}\alpha\text{21Ca}$ pode atuar, nesta pesquisa comprovou-se sua eficiência em meio alcalino com pH 11 na remoção de contaminantes do efluente de curtume.

Para alteração do pH foi utilizado o hidróxido de sódio. Os hidróxidos têm a capacidade de liberar hidroxila OH^- no meio aquoso agindo como catalisador em reações de hidrólises de uma série de compostos orgânicos (abundante no efluente de curtume), além disso na presença de metais favorece a formação de hidróxidos, como neste tipo de tratamento de $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Observa-se que nas faixas de pH estudadas entre 1,5 e 13, o pH 11 foi o que proporcionou maiores eficiências de remoções dos contaminantes do efluente de curtume. O pH é um fator importante em uma solução complexa como este tipo de efluente que carrega macromoléculas diversas e íons metálicos. De acordo com Inbaraj et al. (2009) o pH pode afetar a dissociação de grupos de troca catiônica, mudanças conformacionais na estrutura molecular, estabilidade de complexos metálicos e especiação de metais. Quando um coloide está em meio básico (excesso de ânions), as micelas adquirem carga elétrica negativa favorecendo a ligação com os cátions do coagulante e a remoção destas substâncias.

Segundo Souza (2010) a aplicação direta da fotocatalise heterogênea ao efluente com alta DQO não é viável, pois em efluentes com grande quantidade de matéria orgânica a adsorção se torna muito alta ocorrendo uma diminuição da ativação do catalisador pela luz (já que a intensidade de luz e o tempo de iluminação são constantes), e conseqüentemente se formam menos radicais hidroxilas. Assim a fotodegradação dos poluentes adsorvidos sofreria um decréscimo, chegando, em casos de elevada adsorção, a interrupção da foto-reação. Sendo a clarificação química com o coagulante $\text{PG}\alpha 21\text{Ca}$ um pré-tratamento recomendado, pois diminui a quantidade de sólidos suspensos e dissolvidos facilitando a penetração da radiação UV.

5 CONCLUSÃO

As condições otimizadas dos processo de tratamento proposto foi determinada. Na clarificação química a VMR de 140 rpm com tempo de 50 s, a VML de 50 rpm com tempo de 5 min, a concentração de coagulante de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ e pH 11 com decantação de 60 minutos. Na fotocatalise heterogênea foi determinada a concentração de catalisador de $1,5 \text{ g L}^{-1}$ e tempo de exposição a radiação UV de 90 minutos.

O coagulante PG α 21Ca por meio desta pesquisa mostrou-se eficiente no tratamento de efluente de curtume na remoção de cor real, turbidez, DQO e cromo total. A eficiência deste coagulante foi equiparada ao coagulante sulfato de alumínio, isso se deve a presença deste sal em sua formulação, porém em baixa concentração. No entanto, apresenta como vantagem a baixa capacidade para formar alumínio residual na água tratada, uma vez que o ácido- γ -poliglutâmico pode ligar-se a vários íons metálicos, tais como Al^{3+} . Portanto, torna-se viável a utilização do PG α 21Ca nos tratamentos de efluente com a vantagem de conter uma parte orgânica biodegradável e possuir em sua composição o ácido- γ -poliglutâmico, que é um polímero aniônico capaz de formar interações entre as partículas coaguladas e assim criar flocos maiores.

O processo de fotocatalise heterogênea contribuiu ainda mais com a remoção da turbidez, DQO e cromo trivalente residuais do processo de clarificação química, auxiliando na adequação dos parâmetros aos padrões de lançamento do efluente. O processo fotocatalítico tem a grande vantagem de degradar a matéria orgânica presente no meio, não havendo a transferência do poluente para outra fase. Em consequência disso, o processo combinado, clarificação química com PG α 21Ca seguida por fotocatalise heterogênea, é uma alternativa para tratar efluentes da indústria de curtume.

O tratamento proposto com decantação por 60 minutos, clarificação química com coagulante PG α 21Ca e fotocatalise heterogênea com catalisador TiO_2 demonstrou eficiência na remoção de 87% da cor real, 92% da DQO, 91% da turbidez, 97 % do cromo total, 98% de cromo trivalente e 94% do cromo hexavalente, embora a concentração final deste último ($0,19 \text{ mg L}^{-1}$) tenha ficado acima do valor máximo estabelecido pela legislação que é de até $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Para aumentar a remoção do cromo hexavalente recomenda-se ser estudadas novas faixas dos parâmetros utilizados na fotocatalise heterogênea, ou utilizar um catalisador de TiO_2 em compósito ou até mesmo adotar outra tecnologia de tratamento complementar à fotocatalise heterogênea.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABER, S.; SALARI, D.; PARSA, M.R. Employing the Taguchi method to obtain the optimum conditions of coagulation–flocculation process in tannery wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 127–134, 2010.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10561**: Águas - Determinação de resíduo sedimentável (sólidos sedimentáveis) - Método do cone de Imhoff. Rio de Janeiro, 1988.

_____. **NBR 13738**: Águas - Determinação de cromo hexavalente - Método colorimétrico da difenilcarbazida. Rio de Janeiro, 1996.

_____. **NBR 13814**: Águas - Determinação de cromo - Método da espectrometria de absorção atômica por chama. Rio de Janeiro, 1997.

ALPHONSO, P.; NYOEL, A. A. **Utilizing polyglutamic acid in treatment of sago effluent**. Project Report. Faculty of Resource Science and Technology. 2011. Disponível em <http://ir.unimas.my/5350/>. Acesso em 25 jun 2016.

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. American Public Health Association, ed. 21, 2005.

AQUIM, P. M. **Gestão em Curtumes: Uso Integrado e Eficiente da Água**. 159 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

ARULKUMAR, M.; THIRUMALAI, K.; SATHISHKUMAR, P.; PALVANNAN, T. Rapid removal of chromium from aqueous solution using novel prawn shell activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 185, p. 178-186, 2012.

BARCELO, J.; POSCHENRIEDER, C. Fast root growth responses, root exudates, and internal detoxification as clues to the mechanisms of aluminium toxicity and resistance: a review. **Environmental and Experimental Botany**, v. 48, n. 1, p. 75-92, 2002.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GÓMEZ-MUÑOZ, M. C. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 3, p. 1019-1025, 2010.

CALHEIROS, C. S.; QUITÉRIO, P. V.; SILVA, G.; CRISPIM, L. F.; BRIX, H.; MOURA, S. C.; CASTRO, P. M. Use of constructed wetland systems with Arundo and Sarcocornia for polishing high salinity tannery wastewater. **Journal of environmental management**, v. 95, n. 1, p. 66-71, 2012.

CAMACHO, F. P.; SOUSA, V. S.; BERGAMASCO, R.; TEIXEIRA, M. R. The use of Moringa oleifera as a natural coagulant in surface water treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 226-237, 2017.

CAMPOS, V.; FERNANDES, A. R.; MEDEIROS, T. A.; ANDRADE, E. L. Physicochemical characterization and evaluation of PGA bioflocculant in coagulation-flocculation and

sedimentation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 3753-3760, 2016.

CARVAJAL-ZARRABAL, O.; NOLASCO-HIPÓLITO, C.; BARRADAS-DERMITZ, D. M.; HAYWARD-JONES, P. M.; AGUILAR-USCANGA, M. G.; BUJANG, K. Treatment of vinasse from tequila production using polyglutamic acid. **Journal of Environmental Management**, v. 95, p. 66-70, 2012.

CHACÓN, J. M.; LEAL, M. T.; SÁNCHEZ, M.; BANDALA, E. R. Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process. **Dyes and pigments**, v. 69, n. 3, p. 144-150, 2006.

CHEN, D.; RAY, A. K. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 4, p. 1561-1570, 2001.

CICB – CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL. **O couro e o curtume brasileiro**. 2016. Disponível em http://www.cicb.org.br/?page_id=6369. Acesso em 20 jan 2017.

CLAAS, I. C; MAIA, R. A. M. **Manual básico de resíduos industriais de couro**. 1. ed. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Publicada no DOU nº 92, de 16/05/2011, pág. 89. Conselho Nacional do Meio. Ministério do Meio Ambiente. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>. Acesso em 13 nov 2016.

DALCIN, M. G.; PIRETE, M. M.; LEMOS, D. A.; RIBEIRO, E. J.; CARDOSO, V. L.; DE RESENDE, M. M. Evaluation of hexavalent chromium removal in a continuous biological filter with the use of central composite design (CCD). **Journal of environmental management**, v. 92, n. 4, p. 1165-1173, 2011.

DAVIS, M. L.; MASTEN, S. J. **Princípios de Engenharia Ambiental**. 3. ed. Porto Alegre: Amgh, 2016.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed, v.1. São Carlos: RIMA, 2005.

DIAO, Z. H.; XU, X. R.; JIANG, D.; LIU, J. J.; KONG, L. J.; LI, G.; WU, Q. H. Simultaneous photocatalytic Cr (VI) reduction and ciprofloxacin oxidation over TiO₂/Fe⁰ composite under aerobic conditions: Performance, durability, pathway and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 315, p.167-176, 2017.

DONG, S.; CUI, Y.; WANG, Y.; LI, Y.; HU, L.; SUN, J.; SUN, J. Designing three-dimensional acicular sheaf shaped BiVO₄/reduced graphene oxide composites for efficient sunlight-driven photocatalytic degradation of dye wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 249, p. 102-110, 2014.

EL-SHERIF, I. Y.; TOLANI, S.; OFOSU, K.; MOHAMED, O. A.; WANEKAYA, A. K. Polymeric nanofibers for the removal of Cr (III) from tannery waste water. **Journal of environmental management**, v. 129, p. 410-413, 2013.

ELABBAS, S.; MANDI, L.; BERREKHIS, F.; PONS, M. N.; LECLERC, J. P.; OUAZZANI, N. Removal of Cr (III) from chrome tanning wastewater by adsorption using two natural carbonaceous materials: Eggshell and powdered marble. **Journal of environmental management**, v. 166, p. 589-595, 2016.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; FORNARI, M. M. T.; MÓDENES, A. N.; PALÁCIO, S. M.; JUNIOR, F. G. S.; SZYMANSKI, N.; KROUMOV, A. D.; TRIGUEROS, D. E. G. Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. **Chemical engineering journal**, v. 151, n. 1, p. 59-65, 2009.

EXPÓSITO, A. J.; PATTERSON, D. A.; MANSOR, W. S. W.; MONTEAGUDO, J. M.; EMANUELSSON, E.; SANMARTÍN, I.; DURÁN, A. Antipyrine removal by TiO₂ photocatalysis based on spinning disc reactor technology. **Journal of Environmental Management**, v. 187, p. 504-512, 2017.

FABBRICINO, M.; NAVIGLIO, B.; TORTORA, G.; D'ANTONIO, L. An environmental friendly cycle for Cr (III) removal and recovery from tannery wastewater. **Journal of environmental management**, v. 117, p. 1-6, 2013.

FIDA, H.; GUO, S.; ZHANG, G. Preparation and characterization of bifunctional Ti-Fe kaolinite composite for Cr (VI) removal. **Journal of colloid and interface science**, v. 442, p. 30-38, 2015.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GOMEZ-GARCIA, M. A. The removal of the trivalent chromium from the leather tannery wastewater: the optimisation of the electrocoagulation process parameters. **Water science and technology**, v. 63, n. 3, p. 385-394, 2011.

GIMENO, O.; GARCIA-ARAYA, J. F.; BELTRAN, F. J.; RIVAS, F. J.; ESPEJO, A. Removal of emerging contaminants from a primary effluent of municipal wastewater by means of sequential biological degradation-solar photocatalytic oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 12-20, 2016.

GOMES, S.; CAVACO, S. A.; QUINA, M. J.; GANDO-FERREIRA, L. M. Nanofiltration process for separating Cr (III) from acid solutions: experimental and modelling analysis. **Desalination**, v. 254, n. 1, p. 80-89, 2010.

GUO, X.; ZHANG, F.; PENG, Q.; XU, S.; LEI, X.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Layered double hydroxide/eggshell membrane: An inorganic biocomposite membrane as an efficient adsorbent for Cr (VI) removal. **Chemical engineering journal**, v. 166, n. 1, p. 81-87, 2011.

HAYDAR, S.; AZIZ, J. A. Coagulation-flocculation studies of tannery wastewater using combination of alum with cationic and anionic polymers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2, p. 1035-1040, 2009.

HOUSHYAR, Z.; KHOSHFETRAT, A. B.; FATEHIFAR, E. Influence of ozonation process on characteristics of pre-alkalized tannery effluents. **Chemical engineering journal**, v. 191, p. 59-65, 2012.

INBARAJ, B. S.; WANG, J. S.; LU, J. F.; SIAO, F. Y.; CHEN, B. H. Adsorption of toxic mercury (II) by an extracellular biopolymer poly (γ -glutamic acid). **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 200-207, 2009.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford. 1997. Disponível em <http://goldbook.iupac.org/PT07446.html>. Acesso em 20 jan 2017.

JUNIOR, O. M. C.; STRÖHER, A. P.; BARROS, M. A. S. D. Tratamento de efluente da indústria têxtil por coagulação e floculação utilizando coagulantes naturais. **Journal of Exact Sciences**, v. 18, n. 1, 2012.

KUMAR, A. S. K.; KAKAN, S. S.; RAJESH, N. A novel amine impregnated graphene oxide adsorbent for the removal of hexavalent chromium. **Chemical engineering journal**, v. 230, p. 328-337, 2013.

LIBER, K.; WEBER, L.; LEVESQUE, C. Sublethal toxicity of two wastewater treatment polymers to lake trout fry (*Salvelinus namaycush*). **Chemosphere**, v. 61, n. 8, p. 1123-1133, 2005.

LOFRANO, G.; BELGIORNO, V.; GALLO, M.; RAIMO, A.; MERIC, S. Toxicity reduction in leather tanning wastewater by improved coagulation flocculation process. **Global Nest J**, v. 8, n. 2, p. 151-158, 2006.

LOFRANO, G.; MERIC, S.; ZENGİN, G. E.; ORHON, D. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. **Science of the Total Environment**, v. 461-462, p. 265-281, 2013.

LU, G.; LINSEBIGLER, A.; YATES JR, J. T. The adsorption and photodesorption of oxygen on the TiO₂ (110) surface. **The Journal of chemical physics**, v. 102, n. 11, p. 4657-4662, 1995.

LUKIW, W. J. Aluminum and gene transcription in the mammalian central nervous system – implications for Alzheimer's Disease, in: C. Exley (Ed.), **Aluminum and Alzheimer's Disease: The Science That Describes the Link**, Elsevier Publishers, London, p. 147–168, 2001.

MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 159, n. 2, p. 189-197, 2010.

MCCLATCHEY, W.; MANNER, H. I.; ELEVITCH, C. R. *Metroxylon amicarum*, *M. paulcoxii*, *M. sagu*, *M. salomonense*, *M. vitiense*, and *M. warburgii* (sago palm). 2006. Disponível em <http://www.agroforestry.net/images/pdfs/Metroxylon-sagopalm.pdf>. Acesso em 02 ago 2016.

MEHRJOUEI, M.; MÜLLER, S.; MÖLLER, D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 209-219, 2015.

MERAZ, K. A. S.; VARGAS, S. M. P.; MALDONADO, J. T. L.; BRAVO, J. M. C.; GUZMAN, M. T. O.; MALDONADO, E. A. L. Eco-friendly innovation for nejayote coagulation–flocculation process using chitosan: Evaluation through zeta potential measurements. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 536-542, 2016.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H.; MANENTI, D. R. Performance evaluation of an integrated photo-Fenton Electrocoagulation process applied to pollutant removal from tannery effluent in batch system. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 1-9, 2012.

MUSTAFA, S.; SHAH, K. H.; NAEEM, A.; WASEEM, M.; TAHIR, M. Chromium (III) removal by weak acid exchanger Amberlite IRC-50 (Na). **Journal of hazardous materials**, v. 160, n. 1, p. 1-5, 2008.

NAEEM, K.; OUYANG, F. Influence of supports on photocatalytic degradation of phenol and 4-chlorophenol in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 2, p. 399-404, 2013.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

OLADOJA, N. A. Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations. **Journal of Water Process Engineering**, v. 6, p. 174-192, 2015.

PACHECO, J. W. F.; FERRARI, W. A. **Guia Técnico Ambiental de Curtumes**. 2. ed. v. 1. CETESB, São Paulo, 2014.

PAN, Y.; SHI, B.; ZHANG, Y. Research on flocculation property of bioflocculant PG α 21Ca. **Modern Applied Science**, v. 3, n. 6, p. 106, 2009.

PGI - Poly Glu International Co. Ltd. **PG α 21Ca coagulants polyglutamate**. Osaka, Japão. 2016. Disponível em http://www.polyglu.net/polyglu_e/index.html. Acesso em 04 jan 2017.

POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. NACE International. Houston, Texas, USA. 1974.

RELIGA, P.; KOWALIK, A.; GIERYCZ, P. Application of nanofiltration for chromium concentration in the tannery wastewater. **Journal of hazardous materials**, v. 186, n. 1, p. 288-292, 2011.

RIZZO, L.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; BELGIORNO, V. Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes. **Separation and Purification Technology**, v. 63, n. 3, p. 648-653, 2008.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 3 ed. Campinas, São Paulo. 2014. 357 p.

SAHU, S. K.; MESHARAM, P.; PANDEY, B. D.; KUMAR, V.; MANKHAND, T. R. Removal of chromium (III) by cation exchange resin, Indion 790 for tannery waste treatment. **Hydrometallurgy**, v. 99, n. 3, p. 170-174, 2009.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GONZÁLEZ-VELASCO, M.; BELTRÁN-HEREDIA, J. Surface water treatment with tannin-based coagulants from Quebracho (*Schinopsis balansae*). **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 3, p. 851-858, 2010.

SARKAR, S.; DAS, R.; CHOI, H.; BHATTACHARJEE, C. Involvement of process parameters and various modes of application of TiO₂ nanoparticles in heterogeneous photocatalysis of pharmaceutical wastes – a short review. **RSC Advances**, v. 4, n. 100, p. 57250-57266, 2014.

SEKI, H.; MARUYAMA, H.; SHOJI, Y. Flocculation of diatomite by a soy protein-based bioflocculant. **Biochemical Engineering Journal**, v. 51, n. 1, p. 14-18, 2010.

SHIH, L.; VAN, Y. The production of poly-(γ -glutamic acid) from microorganisms and its various applications. **Bioresource Technology**, v. 79, n. 3, p. 207-225, 2001.

SONG, Z.; WILLIAMS, C. J.; EDYVEAN, R. G. J. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. **Desalination**, v. 164, n. 3, p. 249-259, 2004.

SOUZA, R. P. **Redução da toxicidade da vinhaça: tratamento combinado coagulação/floculação/fotocatálise heterogênea**. 168 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, 2010.

SUNG, M. H.; PARK, C.; KIM, C. J.; POO, H.; SODA, K.; ASHIUCHI, M. Natural and edible biopolymer poly- γ -glutamic acid: synthesis, production, and applications. **The Chemical Record**, v. 5, n. 6, p. 352-366, 2005.

SURI, R. P.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; PERRAM, D. L.; MULLINS, M. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. **Water Environment Research**, v. 65, n. 5, p. 665-673, 1993.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para Cálculos de Planejamentos Experimentais, um Tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, pp. 338-350, 2006.

THYSSEN, J. P.; STRANDESEN, M.; POULSEN, P. B.; MENNÉ, T.; JOHANSEN, J. D. Chromium in leather footwear - risk assessment of chromium allergy and dermatitis. **Contact Dermatitis**, v. 66, p. 279-285, 2012.

UĞURLU, M.; KARAOĞLU, M. H. TiO₂ supported on sepiolite: preparation, structural and thermal characterization and catalytic behaviour in photocatalytic treatment of phenol and lignin from olive mill wastewater. **Chemical engineering journal**, v. 166, n. 3, p. 859-867, 2011.

WANG, Y.; LI, W.; IRINI, A.; SU, C. Removal of organic pollutants in tannery wastewater from wet-blue fur processing by integrated Anoxic/Oxic (A/O) and Fenton: Process optimization. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 22-29, 2014.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2 . **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.