



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**  
**UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA  
DE COCO UTILIZANDO OS PROCESSOS DE FENTON E ELETROQUÍMICO**

**LÚCIO DE MOURA GOMES**

**ORIENTADORA: PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. CARMEM LÚCIA DE PAIVA E SILVA ZANTA**

Maceió

2012

**LÚCIO DE MOURA GOMES**

**TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA  
DE COCO UTILIZANDO OS PROCESSOS DE FENTON E ELETROQUÍMICO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação da Professora Dr<sup>a</sup>. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Maceió

2012

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico Bibliotecária**  
**Bibliotecária: Helena Cristina Pimentel do Vale**

G633t Gomes, Lúcio Moura.  
Tratamento de efluentes da indústria de coco utilizando os processos de fenton e eletroquímico / Lúcio de Moura Gomes. – 2012.  
71 f. : il., tabs. e grafs.

Orientadora: Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia, Maceió. 2012.

Bibliografia: f: 67-71.

1. Tratamento de efluentes. 2. Leite de coco. 3. Processo eletroquímico. 4. Reação de fenton. 5. Resíduos industriais. I. Título.

CDU: 628.54

Lúcio de Moura Gomes

TRATAMENTO DE EFLUENTES DE INDÚSTRIA DE COCO UTILIZANDO OS  
PROCESSOS DE FENTON E ELETROQUÍMICO

Dissertação apresentada à Universidade  
Federal de Alagoas, como requisito para a  
obtenção do Título de Mestre em Engenharia  
Química

Aprovada em: Maceió, 25 de maio de 2012.

BANCA EXAMINADORA

*Carmem Lúcia Zanta*

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta  
(PPGEQ/UFAL - Orientadora)

*Wagner Roberto de Oliveira Pimentel*

Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel  
(PPGEQ/UFAL)

*Carlos Alberto Martinez Huitl*

Prof. Dr. Carlos Alberto Martinez Huitl  
(UFRN – Membro Externo)

*Abel Coelho*

Prof. Dr. Abel Coelho da Silva Neto  
(IFAL/Palmeira dos Índios - Membro Externo)

## AGRADECIMENTOS

*Ao Meu Senhor Jesus Cristo, por me guiar pelo caminho certo e estar sempre do meu lado iluminando minha vida;*

*Aos meus pais, José Anacleto Gomes Filho e Maria Luci de Moura Gomes, aos meus irmãos e sobrinhos pelo incentivo constante;*

*Em especial, à minha namorada, Nataly Miranda do Nascimento, pela paciência, companheirismo e amor incondicional;*

*À Professora Dr<sup>a</sup>. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta em especial, pelo apoio e orientação;*

*Ao Professor Wagner Roberto pelo apoio e disposição presente;*

*A todos que fazem parte do laboratório de eletroquímica, Leandro, Rusa, Jéssica, Sheyla, Wanessa, Glayce e Jailson pelas contribuições e pelo ambiente de amizade;*

*Aos meus amigos, Fred, Adilson e Andrea;*

*Agradeço também à CAPES pelo apoio financeiro.*

**“Se o senhor não edificar a casa, em vão trabalham os que a edificam; se o Senhor não guardar a cidade, em vão vigia a sentinela. Inútil vos será levantar de madrugada, repousar tarde, comer o pão de dores, pois assim dá Ele aos seus amados o sono.”**

*Salmo 127: 1-2*

## RESUMO

A indústria alimentícia é hoje uma das atividades que mais crescem em todo o planeta, devido à grande demanda por alimentos, o que acaba gerando uma grande quantidade de resíduos sólidos, líquidos e gasosos que podem contaminar/poluir a água e o solo. Uma das indústrias alimentícias que gera uma quantidade significativa de resíduos é a indústria de processamento de coco. Visando minimizar o impacto ambiental é necessário utilizar algumas técnicas de tratamento desses efluentes que sejam eficientes e economicamente viáveis. Dentre essas técnicas atualmente estudadas, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm recebido considerável atenção, devido à alta eficiência no tratamento de efluentes e o baixo custo operacional. Entre os POAs, a aplicação da reação de Fenton e o processo Eletroquímico tem se destacado. Essas técnicas apresentam baixa toxicidade e alta eficiência para a mineralização da maioria dos compostos orgânicos poluentes. No entanto devido a complexidade de alguns efluentes, a aplicação de uma única técnica não é suficiente para adequar o efluente para descarte, por isso, a associação da tecnologia eletroquímica à reação de Fenton torna o processo ainda mais promissor. O objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicação da reação de Fenton e do processo eletroquímico no tratamento de efluente gerado pela indústria do coco, aplicando os processos individuais e associados. Neste estudo foi tratado um efluente sintético composto de uma mistura de leite de coco / água, onde avaliou-se a influência da concentração dos reagentes de Fenton; o material catódico empregado; a densidade de corrente aplicada; e a aplicação das tecnologias individuais, associadas (uma seguida da outra) e ambas realizadas simultaneamente. Os resultados comprovaram a eficiência das tecnologias individuais no tratamento do efluente, tendo sido obtida as reduções de 99%, 88% e 86% para a Turbidez, DQO e COT, respectivamente, para a reação de Fenton seguida de sedimentação; e de 93% e 75% para a Turbidez e DQO, respectivamente, para o processo eletroquímico empregando ADE como cátodo e anodo. Já as tecnologias associadas apresentaram as reduções de 96%, 86%, e 82% para a Turbidez, DQO e COT, respectivamente para o sistema ADE/Filtro + Fenton. Portanto, os resultados indicam que tanto as tecnologias individuais e as associadas são bastante eficientes no tratamento do efluente da indústria de beneficiamento de coco.

---

**PALAVRAS-CHAVE:** Leite de coco. Tratamento de Efluente. Reação de Fenton. Processo Eletroquímico.

## ABSTRACT

Nowadays, the food industry is one of activities that fastest growing on the planet due to the demand for food, which ends up generating a lot of waste solids, liquids and gases that can contaminate / pollute water and soil. One of the food industry which generates a significant amount of waste is the coconut processing industry. In order to minimize the environmental impact is necessary to use some techniques in treatment of this wastewater that are efficient and economically viable. Between these techniques currently being studied, Advanced Oxidation Processes (AOPs) have received considerable attention due to the high efficiency in wastewater treatment and low operating cost. Among the AOPs, the application of the Fenton reaction and the Electrochemical process has been outstanding. These techniques have low toxicity and high efficiency for the mineralization of most organic pollutant compounds. However, due to the complexity of some effluents, the application of a single technique is not sufficient to adjust the effluent for disposal, thus, the association of the electrochemical technology and the Fenton reaction makes the process still more promising. The objective of this study was to evaluate the application of the Fenton reaction and the electrochemical process to treat wastewater generated by the coconut industry by applying the individual processes and associates. In this study was treated a synthetic wastewater composed of a mixture of coconut milk / water, and it was evaluated the influences of the Fenton reactants concentration, the cathode material used, the applied current density, and applying the individual technologies, associated (one after the other) or both carried out simultaneously. The results confirmed the efficiency of individual technologies for the treatment of effluent and were obtained the reduction of 99%, 88% and 86% for turbidity, COD and TOC, respectively, for the reaction Fenton followed by sedimentation; and 93% and 75% for turbidity and COD, respectively, for the electrochemical process employed DSA as cathode and anode. The associated technologies the reductions were 96%, 86% and 82% for turbidity, COD and TOC, respectively, for the system DSA / carbon + Fenton reactions. Therefore, the results indicate that both the individual and the associated technologies are quite effective in treating the effluent from the coconut processing industry.

---

**KEYWORDS:** Coconut milk. Wastewater Treatment. Fenton Reaction. Electrochemical Process.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> - Distribuição de água no planeta Terra -----	16
<b>Figura 2.2</b> - Palmeira <i>Cocos nucifera</i> Linn-----	17
<b>Figura 2.3</b> - Inflorescência e fruto ( <i>Cocos nucifera</i> L) -----	18
<b>Figura 2.4</b> - Fruto e endocarpo ( <i>Cocos nucifera</i> L) -----	19
<b>Figura 2.5</b> - Corte longitudinal esquemático de um coco maduro -----	19
<b>Figura 2.6</b> - Organograma das classes de tratamento de efluentes (POAs = Processos Oxidativos Avançados) -----	22
<b>Figura 2.7</b> - Sistemas de tratamento homogêneos e heterogêneos-----	25
<b>Figura 2.8</b> - Processo da reação entre sais de $Fe^{2+}$ com $H_2O_2$ -----	26
<b>Figura 3.1</b> - Eletrodo (ADE) pronto para uso-----	35
<b>Figura 3.2</b> - Eletrodo Titânio (Ti) pronto para uso-----	35
<b>Figura 3.3</b> - Eletrodo de Feltro pronto para uso-----	36
<b>Figura 3.4</b> - Sistema eletroquímico: 1. fonte de alimentação, 2. eletrólito, 3. agitador magnético, 4. barra magnética, 5. eletrodos-----	37
<b>Figura 3.5</b> - Digestor (AL-32, Água Lytic)-----	39
<b>Figura 3.6</b> - Analisador de DQO (Água Calor, PoliControl)-----	40
<b>Figura 3.7</b> . Analisador de Carbono Orgânico Total (TOC-V CPH, Shimadzu)-----	41
<b>Figura 3.8</b> - Analisador de Turbidez (AP 2000, Policontrol) -----	42
<b>Figura 5.1</b> - Efluente bruto tratado com as reações de Fenton e Eletroquímica-----	65

## LISTA DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 4.1</b> - Redução da DQO em função da concentração de peróxido nas reações de Fenton-----	44
<b>Gráfico 4.2</b> - Redução da DQO em função da concentração de ferro nas reações de Fenton-----	44
<b>Gráfico 4.3.a</b> - Porcentagem de redução da DQO, em função da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -----	46
<b>Gráfico 4.3.b</b> - Porcentagem de redução da DQO, em função da concentração de Fe <sup>+2</sup> -----	47
<b>Gráfico 4.4</b> - Turbidez da solução em função da concentração de peróxido de hidrogênio-----	48
<b>Gráfico 4.5</b> - Turbidez da solução em função da concentração de ferro-----	48
<b>Gráfico 4.6.a</b> - Porcentagem de redução da Turbidez em função da concentração do ferro-----	49
<b>Gráfico 4.6.b</b> - Porcentagem de redução da Turbidez em função da concentração do peróxido de hidrogênio-----	49
<b>Gráfico 4.7</b> - Análise de COT-----	51
<b>Gráfico 4.8</b> - Análise de Turbidez-----	52
<b>Gráfico 4.9</b> - Análise de DQO-----	53
<b>Gráfico 4.10</b> - Normatização dos rendimentos entre as análises de Turbidez, DQO e COT-----	54
<b>Gráfico 4.11</b> - Resultados das análises de Turbidez e DQO, utilizando densidade de corrente de 3,125 mA/cm <sup>2</sup> e eletrodos de ADE ADE-----	58

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> - Composição de alimentos por 100 gramas de parte comestível: centesimal, minerais, vitaminas e colesterol -----	20
<b>Tabela 2.2</b> - Poder de oxidação de alguns agentes oxidantes-----	24
<b>Tabela 3.1</b> - Reagentes Utilizados-----	32
<b>Tabela 3.2</b> - Equipamentos e acessórios utilizados nesse trabalho -----	33
<b>Tabela 3.3</b> - Valores nutricionais do leite de coco -----	33
<b>Tabela 4.1</b> - Resultados das análises de DQO em função da concentração dos reagentes de Fenton-----	45
<b>Tabela 4.2</b> - Resultado das análises de turbidez em função da concentração dos reagentes de Fenton-----	50
<b>Tabela 4.3.a</b> - Resultados das análises do tratamento do efluente em função dos materiais catódicos estudados-----	55
<b>Tabela 4.3.b</b> - Resultados das análises do tratamento do efluente em função da densidade de corrente-----	57
<b>Tabela 4.4.a</b> - Reação Eletroquímica-----	59
<b>Tabela 4.4.b</b> - Reação de Fenton-----	59
<b>Tabela 4.4.c</b> - Resultado final do tratamento Eletroquímico seguido de Fenton-----	59
<b>Tabela 4.5.a</b> - Reação de Fenton-----	60
<b>Tabela 4.5.b</b> - Reação Eletroquímica-----	60
<b>Tabela 4.5.c</b> - Resultado final do tratamento de Fenton seguido de Eletroquímico--	61
<b>Tabela 4.6.a</b> - Resultado do tratamento Eletro-Fenton (ADE ADE + Fenton)-----	62
<b>Tabela 4.6.b</b> - Resultado do tratamento Eletro-Fenton (ADE Ti + Fenton)-----	62
<b>Tabela 4.6.c</b> - Resultado do tratamento Eletro-Fenton (ADE Feltro + Fenton)-----	62
<b>Tabela 4.7</b> - Rendimento dos processos Eletro-Fenton-----	62
<b>Tabela 4.8</b> - Consumo energético nas reações Eletro-Fenton-----	63
<b>Tabela 5.1</b> - Avaliação dos processos-----	64

## **LISTA DE SIGLAS**

DQO - Demanda Química de Oxigênio

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

TOG - Total de Óleos e Graxas

COT - Carbono Orgânico Total

LE - Laboratório de Eletroquímica

NTU - Unidade de Turbidez Nefelométrica

POAs - Processos Oxidativos Avançados

ENH - Eletrodo Normal de Hidrogênio

PA - Para Análise

RDO - Reação de Desprendimento de Oxigênio

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	12
<b>1.1 Objetivos</b>	15
1.1.1 Objetivo geral	15
1.1.2 Objetivos específicos	15
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	16
<b>2.1 Água, um bem esgotável</b>	16
2.1.1 Cenário das águas brasileiras	16
<b>2.2 Histórico do coco (<i>Cocos nucifera</i> Linn) até a indústria</b>	17
2.2.1 Descrição do coqueiro	18
<b>2.3 Efluentes</b>	22
2.3.1 Processos físicos	23
2.3.2 Processos químicos	23
2.3.3 Processos biológicos	23
<b>2.4 Técnicas de tratamento químico em efluentes industriais</b>	23
<b>2.5 Tratamento por fenton</b>	25
<b>2.6 Tratamento eletroquímico</b>	28
<b>3 METODOLOGIA APLICADA</b>	32
<b>3.1 Reagentes</b>	32
<b>3.2 Equipamentos e acessórios</b>	32
<b>3.3 Reação de fenton</b>	33
3.3.1 Procedimento experimental	33
<b>3.4 Processo eletroquímico</b>	34
3.4.1 Preparação dos eletrodos	34
3.4.2 Procedimento experimental	36
<b>3.5 Análises</b>	37
3.5.1 Análise de demanda química de oxigênio (DQO)	38
3.5.2 Análise do teor de carbono orgânico total (COT)	41
3.5.3 Determinação do parâmetro turbidez	42
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	43
<b>4.1 Otimização das reações de fenton</b>	43
<b>4.2 Otimização das reações eletroquímicas</b>	54

<b>4.3 Aplicação dos sistemas de tratamento associados</b> -----	58
<b>4.4 Reação eletro-fenton</b> -----	61
<b>5. CONCLUSÕES</b> -----	64
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> -----	67

## 1 INTRODUÇÃO

A água é um valioso elemento promotor do desenvolvimento e do progresso. A água tem múltiplas utilizações da maior importância econômica e social: o abastecimento da população e das indústrias; a irrigação das culturas, multiplicando sua produtividade; meio de transporte, com diferentes tipos de hidrovias; produção de energia, através das grandes e pequenas usinas hidroelétricas; fator de alimentação, com o desenvolvimento da pesca; ambiente para o esporte, o turismo e o lazer (FERNANDES, 2009).

A escassez e o uso abusivo da água doce constituem hoje, uma ameaça crescente ao desenvolvimento e à proteção do meio ambiente. A própria urbanização e o crescimento industrial e tecnológico e, conseqüentemente, a poluição que advêm destas mudanças, tornam o prover de água potável uma tarefa difícil (FERNANDES, 2009).

Com o aumento populacional, a evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de inúmeros produtos que rapidamente tornaram-se de primeira necessidade, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea, principalmente no que diz respeito à produção e conservação de alimentos.

O processamento de alimentos envolve atividades, desde a agricultura, até processos de industrialização, os quais geram resíduos, que podem ser sólidos, líquidos e gasosos, e que, inevitavelmente, terminam lançados no meio ambiente. As características dos resíduos gerados variam de acordo com o alimento processado e com o grau de industrialização (CALLADO e PAULA, 1999).

Um produto de grande importância na mesa dos brasileiros devido às suas propriedades nutricionais e à variedade de derivados é o coco. Na indústria de processamento de coco são fabricados: leite de coco, água de coco verde, coco ralado e outros derivados, gerando uma quantidade significativa de resíduos cujo montante aumenta substancialmente o problema ambiental, principalmente nos grandes centros urbanos, onde o material é de difícil descarte (COELHO *et al.*, 2001). Os resíduos gerados numa indústria de processamento de coco são entre outros: casca de coco, aparas, brotos, rejeitos de polpa, coco seco derramado e um grande volume de água residuária (CALLADO e PAULA, 1999).

O efluente proveniente da indústria de processamento de coco é uma matriz muito interessante, pois apresenta características bem definidas como baixo pH, devido à presença dos ácidos orgânicos existentes no coco, e elevado teor de óleos e graxas, fazendo-se necessário um tratamento adequado para remoção dos contaminantes (CRESPILHO, SANTANA e REZENDE, 2004).

A baixa eficiência dos processos empregados no tratamento de efluente industriais causa uma grande degradação dos recursos hídricos. Diante deste cenário, é muito importante o desenvolvimento de tecnologias limpas capazes de remover os poluentes presentes no efluente antes do lançamento nos corpos receptores (ALTENHOFEN, RODRIGUES e GONÇALVES, 2011). Com isso, muitos estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a permitir não somente a redução parcial dos contaminantes, mas também sua completa mineralização (FREIRE *et al.*, 2000).

Dentre os processos estudados, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido apontados como uma das mais promissoras alternativas para tratamento de compostos orgânicos (FREIRE *et al.*, 2000) devido à eficiência para a degradação de compostos recalcitrantes e ao baixo custo operacional.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) atuam através da geração de radicais hidroxilas, que possuem um alto poder de oxidação (KIWI, LOPEZ e NADNOCHENKO, 2000; PÉREZ *et al.*, 2002; PIGNATELLO, OLIVEIROS e MACKAY, 2006), sendo indicado para o tratamento de efluentes de vários tipos e graus de contaminação (CHAMARRO, MARCO e ESPLUGA, 2001).

A reação de Fenton e os processos Eletroquímicos são algumas das tecnologias empregadas para se produzir radicais hidroxilas. Ela consiste na combinação de um sal de ferro com peróxido de hidrogênio em meio ácido produzindo o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), de acordo com a equação 1.1.



Os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) formados atacam o composto orgânico levando à sua completa oxidação produzindo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  ou, quando resulta em uma oxidação parcial, geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade dos poluentes e, neste caso, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de tratamento biológico. A eficiência do processo de oxidação do reagente Fenton depende da razão  $\text{H}_2\text{O}_2$  / carbono orgânico, do teor de matéria orgânica, pH, temperatura e concentração de ferro, sendo que diferentes condições de operação podem ser empregadas de modo a alcançar a eficiência máxima na degradação dos poluentes orgânicos, dependendo do tipo de efluente a ser tratado (ARAUJO, COSSICH e TAVARES, 2009).

O processo Eletroquímico pode oferecer opções viáveis para remediar problemas ambientais, particularmente de efluentes aquosos. Neste processo, o elétron é o principal reagente, evitando o uso de compostos químicos. A tecnologia eletroquímica pode gerar diversas espécies químicas oxidantes, dentre elas, o radical hidroxila (FREIRE *et al.*, 2000).

A oxidação de compostos orgânicos em eletrodos óxidos (MO<sub>x</sub>) é simultânea a RDO. A primeira etapa é a descarga da água (meio ácido ou neutro) ou OH<sup>-</sup> (meio básico) sobre o ânodo, para produzir radicais hidroxilas adsorvidos, equação 1.2 (COMNINELLIS e DE BATTISTI, 1996).



Numa segunda etapa, dependendo da natureza química do óxido investigado, os radicais hidroxilas adsorvidos podem interagir com vacâncias de oxigênio presentes no ânodo, ocorrendo então uma transição de oxigênio do radical hidroxila adsorvido para a estrutura do óxido, formando um óxido superior, MO<sub>x+1</sub>, equação 1.3 (COMNINELLIS e DE BATTISTI, 1996).



A partir da geração dos radicais hidroxilas, uma série de reações pode levar à oxidação ou mineralização do poluente. O grau de degradação depende, dentre outros fatores, do material anódico empregado e do meio reacional (COMNINELLIS e DE BATTISTI, 1996).

Desta forma, o objetivo deste trabalho é analisar as variáveis operacionais, que afetam a eficiência do tratamento do efluente da indústria de coco, através de processos de Fenton e Eletroquímico.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo geral**

Avaliar a reação de Fenton e o processo Eletroquímico no tratamento de efluentes da indústria de beneficiamento do coco, aplicando-se os processos individuais ou associados.

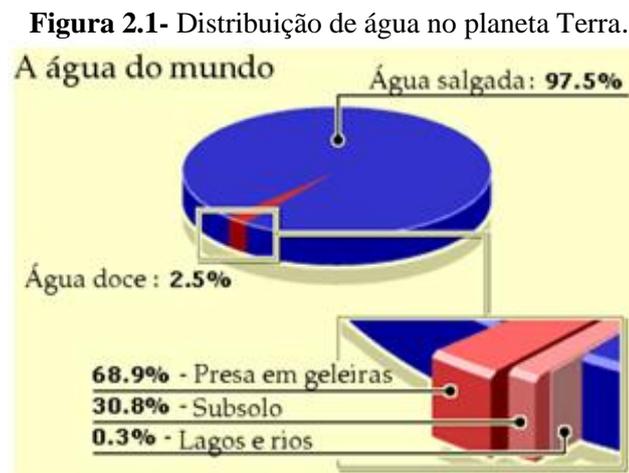
### **1.1.2 Objetivos específicos**

- i.** Avaliar a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados (reação de Fenton e processo Eletroquímico) no tratamento de efluentes da indústria do coco, visando à adequação para descarte;
- ii.** Avaliar a influência das condições experimentais na eficiência do processo de tratamento de efluentes oriundos da indústria de coco;
- iii.** Determinar as melhores condições experimentais da reação de Fenton e Eletroquímica para o tratamento deste efluente;
- iv.** Investigar a eficiência das reações de Fenton e dos processos Eletroquímicos, aplicando-se os processos individuais ou associados, para a diminuição de cargas orgânicas presentes no efluente da indústria do coco.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Água, um bem esgotável

A água é uma das substâncias mais abundantes em nosso planeta e pode ser encontrada em três estados físicos: sólido (geleiras), líquido (oceanos e rios), gasoso (vapor d'água na atmosfera). Aproximadamente, 70% da superfície terrestre se encontra coberta por água. No entanto, menos de 3% deste volume é de água doce, cuja maior parte está concentrada em geleiras (geleiras polares e neves das montanhas), restando uma pequena porcentagem de águas superficiais para as atividades humanas (FRANCISCO, 2011). A figura 2.1 mostra a distribuição de água no planeta Terra.



**Fonte:** (NAVES, 2009).

#### 2.1.1 Cenário das águas brasileiras

O Brasil é um país privilegiado com relação à disponibilidade de água, detém 53% do manancial de água doce disponível na América do Sul e possui o maior rio do planeta (rio Amazonas). No entanto, mesmo com grande disponibilidade de recursos hídricos, o país sofre com a escassez de água potável em alguns lugares. A água doce disponível em território brasileiro está irregularmente distribuída: aproximadamente, 72% dos mananciais estão presentes na região amazônica, restando 27% na região Centro-Sul e apenas 1% na região Nordeste do país (FRANCISCO, 2011).

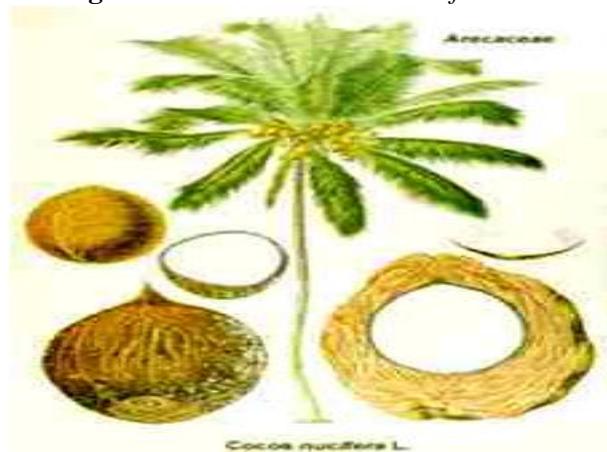
A escassez e o uso abusivo da água doce constituem hoje, uma ameaça crescente ao desenvolvimento e à proteção do meio ambiente. A saúde e o bem estar de milhões de

pessoas, a alimentação, o desenvolvimento sustentável e os ecossistemas estão em perigo. É necessário e urgente que a gestão dos recursos hídricos se efetue de forma mais competente e eficaz do que vem sendo feita até hoje. Essa conclusão não é apenas teórica, nem se refere a um futuro remoto. O problema é atual e afeta a humanidade de hoje. A sobrevivência de milhões de pessoas exige uma ação imediata, competente e eficaz. A própria urbanização, o crescimento industrial e tecnológico e a poluição que advêm destas mudanças tornam o prover de água potável uma tarefa difícil. Portanto, faz-se necessário um gerenciamento e uma política séria destes escassos recursos, com um controle radical da poluição (FERNANDES, 2009).

## 2.2 Histórico do coco (*Cocos nucifera* Linn.) até a indústria

O coqueiro (*Cocos nucifera* L.) pertence à família *Arecaceae* (palmeiras). É a única espécie classificada no gênero *Cocos*, sendo a palmeira de maior importância econômica. A figura 2.2 mostra a palmeira *Cocos nucifera* Linn.

**Figura 2.2-** Palmeira *Cocos nucifera* Linn.



Fonte: (JORNALLIVRE, 2011).

Sua origem é controversa, enquanto uns afirmam que é originário da Costa Ocidental da América Central e dali disseminou-se pelo sudeste asiático, outros dizem que é nativa da Indonésia, Nova Zelândia ou Índia (LORENZI, 1992). Para FREMOND, ZILLER e De LAMOTHE (1975) e CUENCA (2001) é originária, provavelmente, do sudeste asiático e encontra-se disseminada por toda região intertropical, presente em mais de 86 países. Existe uma teoria de que o coqueiro espalhou-se pelo mundo, através das correntes marítimas, que o levaram mar a fora e chegaram às praias, inclusive na região litorânea brasileira, entre Bahia e

Rio Grande do Norte, onde, até hoje, existem em profusão. Mais tudo indica que esta cultura tenha sido introduzida no Brasil em 1553, em específico na região do Recôncavo Baiano, procedente da ilha do Cabo Verde, e espalhou-se por toda costa do país, levado, provavelmente, por dispersão natural, através das correntes marítimas (JONES, 1999).

### 2.2.1 Descrição do coqueiro

É uma planta monocotiledônea, lenhosa, formando um grupo natural, com morfologia muito característica, que permite, mesmo aos mais leigos, a sua identificação, sem maiores dificuldades. É considerada, ao lado das gramíneas (DEL CANÍZIO, 2002), espécie das mais relevantes entre os grupos vegetais de importância econômica regional, tornando essencial para o sustento de comunidades inteiras. Os frutos apresentam variações nas formas, tamanhos e cores, sendo que alguns deles são muito decorativos, além do mais, podem se constituir em importante fonte alimentar. O coqueiro apresenta estipe cilíndrico, quase sempre meio largo na base, com 40 a 70 centímetros de diâmetro e até 30 metros de altura. Pouco ou muito recurvado, conforme a ação dos ventos. O fruto é uma drupa ovóide, e quase globosa, com mais ou menos 30 centímetros de comprimento e 25 centímetros de diâmetro. A parte interna contém água, que diminui à medida que o mesmo se desenvolve, até desaparecer - coco seco (LORENZI e MOREIRA, 2001).

As figuras 2.3 e 2.4 ilustram as inflorescências, o fruto e o endocarpo da espécie *Cocos nucifera* Linn.

**Figura 2.3-** Inflorescência e fruto (*Cocos nucifera* L).



**Fonte:** (BING IMAGES, 2011).

**Figura 2.4-** Fruto e endocarpo (*Cocos nucifera L.*).



**Fonte:** (SILVESTRE, 2010).

Do coqueiro, além da água e do albúmen sólido do fruto maduro, podem ser aproveitadas outras partes. As folhas podem ser usadas para telhados; a inflorescência produz açúcar e álcool; e o endocarpo, carvão. Da casca extraem-se fibras, para fabricar artigos de vestuário, tapetes, sacaria, almofadas, colchões, bancos de carros, escovas, pincéis, capachos, passadeiras, cordas marítimas, cortiça isolante e cama de animais. Os resíduos da industrialização desse material podem ser utilizados na adubação de culturas. O coqueiro, como toda palmeira, também produz palmito para alimentação humana e, além disso, se desenvolve em quase todas as regiões tropicais do globo. Existem diversas variedades de coqueiros, e seus frutos variam de cor, forma, tamanho etc. Em geral, um coco comum, maduro, pesa cerca 1,0 a 1,5 kg e consiste de seis partes, que estão ilustradas na figura 2.5.

**Figura 2.5-** Corte longitudinal esquemático de um coco maduro.



**Fonte:** (AUTOR, 2012).

A tabela 2.1 mostra a composição de alimentos para 100 gramas de leite de coco e água de coco.

**Tabela 2.1-** Composição de alimentos por 100 gramas de parte comestível: minerais, vitaminas e colesterol.

<b>Descrição dos Alimentos</b>	<b>Água de Coco</b>	<b>Leite de Coco Industrializado</b>
<b>Umidade - ( % )</b>	94,3	78,0
<b>Energia - ( kcal )</b>	22,0	166,0
<b>Energia - ( kJ )</b>	90,0	695,0
<b>Proteínas - ( g )</b>	Tr	1,0
<b>Lipídeos - ( g )</b>	Tr	18,4
<b>Colesterol - ( mg )</b>	NA	NA
<b>Carboidratos - ( g )</b>	5,3	2,2
<b>Fibra Alimentar - ( g )</b>	0,1	0,7
<b>Cinzas - ( g )</b>	0,5	0,4
<b>Cálcio - ( mg )</b>	19,0	6,0
<b>Magnésio - ( mg )</b>	5,0	17,0
<b>Manganês - ( mg )</b>	0,25	0,24
<b>Fósforo - ( mg )</b>	4,0	26,0
<b>Ferro - ( mg )</b>	Tr	0,5
<b>Sódio - ( mg )</b>	2,0	44,0
<b>Potássio - ( mg )</b>	162,0	144,0
<b>Cobre - ( mg )</b>	Tr	0,16
<b>Zinco - ( mg )</b>	Tr	0,3
<b>Retinol - ( mg )</b>	NA	NA
<b>Tiamina - ( mg )</b>	0,01	Tr
<b>Riboflavina - ( mg )</b>	Tr	Tr
<b>Piridoxina - ( mg )</b>	Tr	Tr
<b>Niacina - ( mg )</b>	Tr	Tr
<b>Vitamina C - ( mg )</b>	2,4	Tr

**Abreviações:** NA: Não Apresenta, Tr: traço. Adotou-se traço nas seguintes situações: a) valores de nutrientes arredondados para números com uma casa decimal que caíam entre 0 e 0,05 e b) valores abaixo dos limites de quantificação.

**Fonte:** (LIMA *et al.*, 2006).

A área cultivada com coqueiros no mundo, em 2005, foi cerca de 10,8 milhões de hectares, com produção de 55 milhões de toneladas (FAO, 2006). O Brasil é o quarto maior produtor mundial, com 1,99 bilhões de frutos, em área colhida, em 2005, estimada em 276,8 mil hectares. Os cinco estados maiores produtores são Bahia, Pará, Ceará, Pernambuco e Espírito Santo (AGRIANUAL, 2006).

A produção brasileira de coco, mesmo sendo pequena em relação aos países asiáticos pelo fato do Brasil não produzir óleos, sempre foi de fundamental importância na vida e na economia das populações nordestinas, principalmente nos estados do Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco, Alagoas, Sergipe e Bahia (CUENCA, 2001).

Em Alagoas a produção anual é de 80 milhões do fruto, ocupando o 7º lugar entre as produtoras da federação. Sua área cultivada é de 15 mil hectares onde tem aproximadamente 5 mil produtores, sendo em sua maioria pequenos agricultores (GAZETA, 2008).

A produtividade média brasileira de coco é baixa, na ordem de 20 a 30 frutos/planta/ano e a produção não tem sido suficiente para atender à demanda do mercado interno, o que tem resultado, como consequência, em importações de volumes expressivos de coco seco e semi-industrializado e, até mesmo, de coco verde para água (AGRIANUAL, 2006).

No Brasil, o coco é tratado como fruta e não como oleaginosa, que possui vasta aplicação *in natura*, com seus respectivos derivados, insumo industrial, condimentos, especiarias ou outras formas de utilização (ABREU, 2002).

No Brasil, anualmente, são produzidas cerca de 4 milhões de toneladas de subprodutos e resíduos originários da exploração do coqueiro. Deste total, 1,85 milhões de toneladas são de casca e 1,65 milhões são de folhas secas que, na maioria das vezes, são descartadas como lixo nas propriedades, eliminando-se sem um uso específico; matérias-primas finitas e renováveis de alto valor para a agricultura (EMBRAPA, 2004).

A indústria de processamento de coco gera uma quantidade significativa de resíduos líquidos, no entanto, têm-se pouquíssimas informações sobre a composição deste efluente, possivelmente devido à complexidade da sua composição. Geralmente, esses efluentes apresentam elevado teor de óleos e graxas, elevadas DBO, DQO, COT e Turbidez, além de uma grande concentração de sólidos suspensos (CALLADO, 1999).

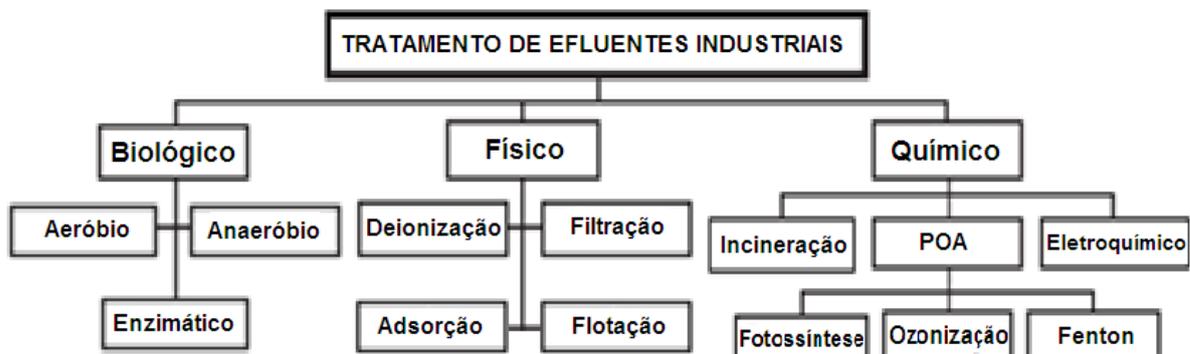
Geralmente os efluentes líquidos, após um pré-tratamento para retirada grosseira de óleos, graxas e sólidos em suspensão, são lançados na rede pública coletora de esgoto da cidade. Poucos trabalhos se encontram documentados na literatura sobre estudo de tratamento deste efluente, o que incentivou a realização deste trabalho.

### 2.3 Efluentes

A grande diversidade das atividades industriais ocasiona, durante o processo produtivo, a geração de efluentes, os quais podem poluir/contaminar o solo e a água, sendo preciso observar que nem todas as indústrias geram efluentes com poder impactante nesses dois ambientes. Em um primeiro momento, é possível imaginar serem simples os procedimentos e atividades de controle de efluente na indústria. Todavia, as diferentes composições físicas, químicas e biológicas, as variações de volumes gerados em relação ao tempo de duração do processo produtivo, a potencialidade de toxicidade e os diversos pontos de geração na mesma unidade de processamento recomendam que os efluentes sejam caracterizados, quantificados e tratados e/ou acondicionados, adequadamente, antes da disposição final no meio ambiente.

As características físicas, químicas e biológicas do efluente industrial são variáveis com o tipo de indústria, com o período de operação, com a matéria-prima utilizada, com a reutilização de água etc. Com isso, o efluente líquido pode conter materiais solúveis ou sólidos em suspensão, com ou sem coloração, orgânico ou inorgânico, com temperatura baixa ou elevada. Entre as determinações mais comuns para caracterizar a massa líquida estão as determinações físicas (temperatura, cor, turbidez, sólidos etc.), as químicas (pH, alcalinidade, teor de matéria orgânica, metais etc.) e as biológicas (bactérias, protozoários, vírus etc.) (CIMM, 2011). A figura 2.6 esquematiza, de uma maneira geral, os principais métodos de tratamento de efluentes industriais.

**Figura 2.6-** Organograma das classes de tratamento de efluentes (POA = Processos Oxidativos Avançados).



**Fonte:** (FREIRE *et al.*, 2000).

Os processos de tratamento utilizados são classificados de acordo com princípios físicos, químicos e biológicos.

### 2.3.1 Processos físicos

Os processos físicos estão sempre associados aos tratamentos preliminares e primários, promovem a remoção de sólidos flutuantes (ou não) geralmente de dimensões relativamente grandes, de sólidos em suspensão, areias, óleos e gorduras. Para essa finalidade, são utilizados principalmente grades, peneiras, caixas de areia, tanques próprios para a remoção de óleos e graxas, flotores, decantadores e filtros (SILVA, 2005).

### 2.3.2 Processos químicos

Dependem das propriedades químicas dos contaminantes ou das propriedades químicas dos reagentes incorporados. Exemplos: coagulação, precipitação, troca iônica, oxidação, neutralização (CIMM, 2011).

### 2.3.3 Processos biológicos

Os processos biológicos dividem-se em aeróbios, anaeróbios e facultativos. O tratamento biológico procura reproduzir os mecanismos naturais de depuração da matéria orgânica biodegradável. É um processo de tratamento contínuo, geralmente ocupa grandes áreas, sendo mais utilizado para tratamento de efluentes sanitários. Quando empregado no tratamento de resíduos industriais atua como um complemento ao tratamento físico-químico (SILVA, 2005).

## 2.4 Técnicas de tratamento químico em efluentes industriais

Os tratamentos químicos vêm apresentando uma enorme aplicabilidade em sistemas ambientais, como purificação de ar, desinfecção e purificação de água e tratamento de efluentes industriais. Em função da crescente necessidade de procedimentos que apresentem uma maior eficiência no tratamento de efluentes, várias técnicas têm sido testadas nas últimas décadas (FREIRE, *et al.*, 2000). Tais tecnologias podem ser aplicadas adequadamente, resultando numa aplicação viável e competitiva (GALVEZ *et al.*, 2001).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA), têm sido apontados como metodologia alternativa para tratamento da maioria dos compostos orgânicos poluentes. Pesquisas recentes mostram que o emprego dos POAs e de processos combinados, apresentam vantagens em

comparação com diferentes métodos. Os tratamentos químicos podem ser utilizados para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo de tratamento dos tradicionais processos biológicos (FREIRE, *et al.*, 2000).

Outras formas vêm sendo muito utilizadas, porém com certas restrições em relação ao custo. Algumas formas de processos oxidativos utilizam oxidantes que possuem também certo teor contaminante (NAVES, 2009). A tabela 2.2 mostra o poder de oxidação de alguns agentes oxidantes.

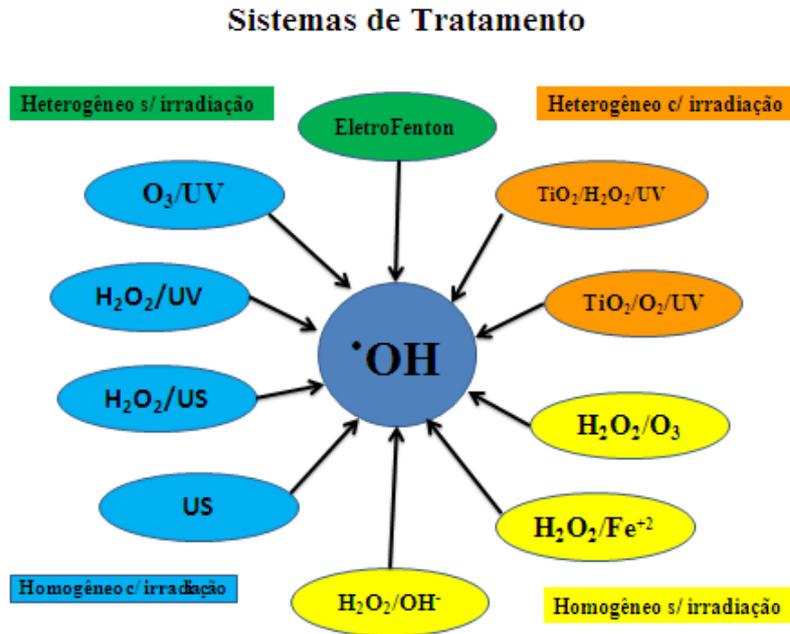
**Tabela 2.2-** Poder de oxidação de alguns agentes oxidantes.

<b>Agentes Oxidantes</b>	<b>Poder de Oxidação (V)</b>
<b>Flúor (F<sub>2</sub>)</b>	3,03
<b>Radical hidroxila (•OH)</b>	2,80
<b>Oxigênio atômico</b>	2,42
<b>Ozônio (O<sub>3</sub>)</b>	2,07
<b>Peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b>	1,77
<b>Permanganato de Potássio (KMnO<sub>4</sub>)</b>	1,67
<b>Ácido hipobromoso (HBrO)</b>	1,59
<b>Dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>)</b>	1,50
<b>Ácido hipocloroso (HClO)</b>	1,49

Fonte: (PERA - TITUS *et al.*, 2004).

Os POA's são baseados na geração do radical hidroxila (•OH), que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos. A figura 2.7 mostra algumas das metodologias utilizadas para a formação dos radicais hidroxilas. As metodologias podem ser divididas em sistemas homogêneos e heterogêneos, catalisadas por radiação ou não.

**Figura 2.7-** Sistemas de tratamento homogêneos e heterogêneos.



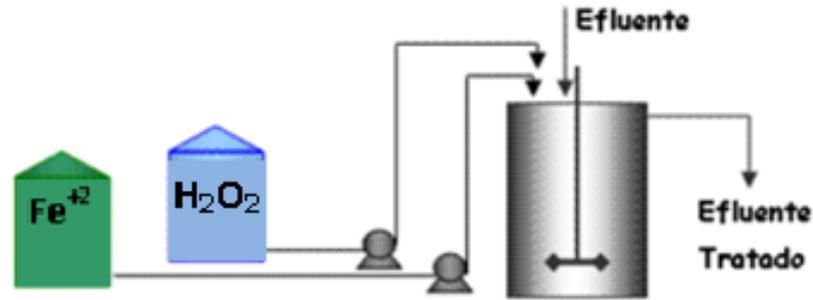
Fonte: (MOTTA SOBRINHO, 2011).

Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando Ozônio, Peróxido de Hidrogênio, Fotocatálise e o Reagente de Fenton. Apesar dos ótimos resultados alcançados, a implementação destes processos em escala industrial apresenta alguns problemas como o alto custo de processos fotocatalíticos. Construir estações de tratamento que utilizem luz solar continua sendo um desafio, assim como a busca de novos catalisadores que absorvam maior porcentagem da luz solar. A imobilização do semicondutor sem perdas na atividade fotocatalítica ainda é muito estudada, pois em suspensões ocorrem importantes perdas de penetração de luz e há necessidade de uma etapa de separação das finas partículas do catalisador. O sistema  $\text{H}_2\text{O}_2$  e sais de ferro é utilizado para a degradação de compostos orgânicos na reação de Fenton, esta reação pode ser aplicada a uma grande variedade de compostos orgânicos e, além disso, o ferro é um dos metais em maior abundância da Terra. Contudo, a aplicação desta tecnologia aponta para bons resultados no tratamento ambiental (FREIRE, *et al.*, 2000).

## 2.5 Tratamento por fenton

Uma das maneiras de produzir radicais hidroxilas é a partir de uma mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos. A figura 2.8 mostra o esquema do processo de tratamento em batelada que envolve a adição de sais de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Figura 2.8.** Processo da reação entre sais de  $\text{Fe}^{2+}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

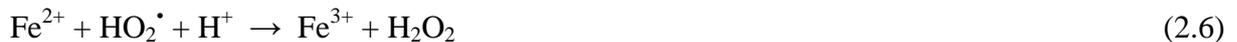


Fonte: (PEROXITEC, 2011).

Usualmente esta mistura é conhecida por “Reagente de Fenton”, por ter sido Fenton quem observou esta reação pela primeira vez. A reação que envolve os reagentes de Fenton é apresentada na equação 2.1



O mecanismo de Fenton ou reação de Haber – Weiss (1934 apud ANDRADE, 2005) utiliza os sais de ferro e peróxido de hidrogênio como precursores para a formação de radicais hidroxilas, em seguida uma série de reações em cadeia regenera o reagente de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e gera outros agentes oxidantes, como o  $\text{HO}_2\cdot$ , aumentando a eficiência do processo. O mecanismo das principais reações é apresentado pelas equações abaixo:

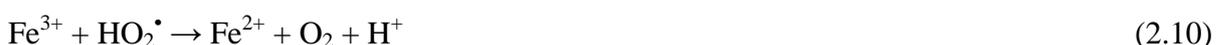


Há mais de um século, a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio foi relatada por Fenton (FENTON, 1894 apud ANDRADE, 2005). Quarenta anos após a primeira observação do que seria a chamada “reação de Fenton” (equação 2.1), foi proposto que o radical hidroxila é a espécie oxidante neste sistema, capaz

de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea que ocorre no escuro (HABER e WEISS, 1934 apud ANDRADE, 2005).

Somente após quase um século do primeiro trabalho envolvendo a reação de Fenton, esta começou a ser aplicada na oxidação de contaminantes orgânicos presentes em águas, efluentes e solo. A potencialidade do processo para o tratamento de efluentes foi mais tarde enfatizada devido à simplicidade de sua aplicação, uma vez que a reação ocorre à temperatura e pressão ambientes, não requer nenhum reagente ou equipamento especial e se aplica a uma grande variedade de compostos (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Desde então, um grande número de trabalhos tem demonstrado a aplicabilidade do sistema  $\text{H}_2\text{O}_2$  e sais ferrosos para a degradação de diferentes compostos orgânicos. Apesar de tradicionalmente aceito, que o radical hidroxila é a espécie que inicia a oxidação de compostos orgânicos na reação de Fenton, alguns estudos têm sugerido outras espécies oxidantes como intermediários de ferro de alta valência, como  $\text{FeO}^{3+}$  (Fe(V)) e o íon ferril  $\text{FeO}^{2+}$  (Fe(IV)).

É importante salientar que as espécies de ferro em solução aquosa ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) existem como aquo-complexos, cujos passos são dependentes do pH como mostrado nas equações 2.8-2.10, formando também íons ferrosos e radicais (NOGUEIRA *et al.*, 2007):



Como pode ser visto na equação 2.5, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode também atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), o qual apresenta um menor potencial de oxidação ( $E^0 = 1,42 \text{ V versus ENH}$  - Eletrodo Normal de Hidrogênio) que  $^\bullet\text{OH}$ , prejudicando, portanto, o processo de degradação. Isto ocorre na presença de excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pois neste caso, a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  no meio é baixa em relação à de  $\text{Fe}^{3+}$ , uma vez que a reação entre  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (equação 2.3 ou 2.8) é muito mais lenta que a decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de  $\text{Fe}^{2+}$  (equação 2.1). O efeito prejudicial do excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na degradação de compostos orgânicos foi observado na degradação de herbicidas e efluentes, o que demanda uma atenção especial para a utilização da concentração adequada (PATERLINI e NOGUEIRA, 2005), (TORRADES *et al.*, 2003), e (ZANTA *et al.*, 2008).

A velocidade de degradação de compostos orgânicos é menor para o sistema  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  em comparação ao sistema  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , porém, em alguns casos, a remoção global é indiferente (TEIXEIRA, 1997).

Um fator que interfere significativamente no processo Fenton é a alteração do pH, visto que para valores de pH acima de seis começa ocorrer a precipitação dos íons de ferro na forma de hidróxidos (KWON *et al.*, 1999). Em valores de pH abaixo de dois, o peróxido de hidrogênio é protonado ( $\text{H}_3\text{O}_2^+$ ), reduzindo assim a reatividade com os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  (OLIVEROS *et al.*, 1997).

LIN E GUROL (1996), estudando a degradação de compostos organoclorados, concluíram que a reação de Fenton tem vantagens significativas sobre outros métodos de oxidação como  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{O}_3/\text{UV}$ , principalmente quando empregados em baixos valores de pH. No entanto, a necessidade de operar em pH ácidos ( $\sim 3,0$ ) requer etapas adicionais de neutralização e separação dos precipitados coloidais de hidróxido férrico. Tais necessidades limitam bastante a sua aplicabilidade.

## 2.6 Tratamento eletroquímico

A eletroquímica pode oferecer opções viáveis para remediar problemas ambientais, particularmente de efluentes aquosos. A tecnologia eletrolítica é capaz de oxidar ou reduzir íons metálicos, cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos (ERIC, 1998).

O processo eletroquímico baseia-se na aplicação de um potencial capaz de oxidar ou reduzir substratos de interesse. A eletro-oxidação direta de compostos orgânicos ocorre, muitas vezes, em potenciais altos (ERIC, 1998) e, em meio aquoso, a reação de evolução de oxigênio é um processo competitivo com a degradação. No caso de oxidação indireta, a reação ocorre com espécies que são geradas eletroquimicamente e que são capazes de oxidar os poluentes orgânicos na solução (LIPP e PLETCHER, 1997).

Algumas espécies com forte poder oxidante, como  $\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , têm sido detectadas nos processos eletroquímicos (VLYSSIDES e ISRAILIDES, 1997), ou deliberadamente produzidas (PLETCHER e DE LEON, 1995). Os reagentes de Fenton também podem ser eficientemente gerados *in situ* através de processos Eletroquímicos denominados Eletro-Fenton (BRILLAS *et al.*, 1998). Outra possibilidade menos explorada é a regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$  através de processos Eletroquímicos, segundo Qiang e colaboradores (2003), a eletro-regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$  além de aumentar a eficiência da reação de Fenton, diminui a quantidade de lama formada devido à precipitação de ferro.

A aplicação de processos eletroquímicos no tratamento de efluentes se torna ainda mais ampla quando empregados materiais eletródicos específicos como os Ânodos

Dimensionalmente Estáveis (ADE). Os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE, patenteado pela Diamond Shamrock Technologies S.A. em Genebra – Suíça com o nome de Dimensionally Stable Anodes, DSA), têm apresentado resultados promissores, pois, apresentam elevada estabilidade química e mecânica e atividade catalítica para a degradação de vários compostos orgânicos (FORNAZARI *et al.*, 2009).

Os ADE consistem de um suporte metálico, na maioria das vezes Ti, sobre o qual é depositado uma mistura de óxidos, usualmente por decomposição térmica de uma solução de sais precursores, sob temperatura e fluxo de O<sub>2</sub> adequados (ZANTA, 2000).

Normalmente a camada ativa de óxidos é uma mistura contendo: um óxido com propriedades catalíticas (p. ex. RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>); um óxido que fornece a estabilidade química e mecânica (p. ex. TiO<sub>2</sub>) e, frequentemente, outros aditivos para modelar alguma propriedade (p. ex. SnO<sub>2</sub>). A atividade eletroquímica dos eletrodos depende da estrutura cristalina e eletrônica dos componentes, bem como do grau de mistura dos óxidos (ZANTA, 2000).

A grande área superficial apresentada por eletrodos preparados pela técnica de decomposição térmica, numa faixa de temperatura entre 350 a 500°C, é devido à existência na camada de óxido de inúmeras fendas, fissuras e micro-rachaduras. Esta morfologia é frequentemente denominada na literatura de "barro rachado". Este aspecto morfológico resulta principalmente das diferenças no coeficiente de expansão térmico dos óxidos constituintes e da propriedade de segregação apresentada por alguns óxidos (p. ex. IrO<sub>2</sub>, PtO<sub>x</sub>) (ZANTA, 2000).

O mecanismo de oxidação de substratos orgânicos está relacionado à intermediação do catalisador e dos estados de óxidos superiores envolvidos, os quais apresentam uma dependência do pH do meio reacional (ZANTA, 2000).

A mudança do mecanismo de oxidação em função do pH da solução é consistente com a propriedade dos eletrodos de óxidos em ter sua superfície coberta por grupos OH que dissociam-se resultando em espécies carregadas positivamente ou negativamente, dependendo do pH da solução. Os sítios ativos superficiais carregados se ligam a grupos OH<sup>-</sup> ou H<sup>+</sup> do meio, formando espécies hidratadas. Sua composição depende da capacidade de coordenação do metal no látice e do pH da solução. Estas espécies hidratadas são os intermediários responsáveis pela reação entre o eletrodo e as espécies em solução (ZANTA, 2000).

Fundamentada nesta propriedade, basicamente simples, poder-se-ia propor o mecanismo de oxidação de substratos orgânicos em eletrodos de óxidos. No entanto, estudos indicam que

outras propriedades dos óxidos influenciam no mecanismo de oxidação (MIRAPALHETA *et al.*, 2007).

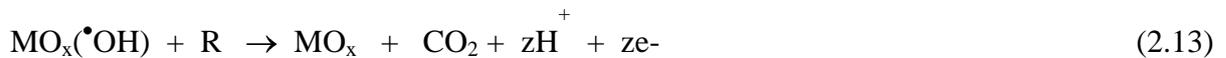
De acordo com Comninellis e Pulgarin (1991), na primeira etapa (equação 2.11), H<sub>2</sub>O (meio ácido) ou OH<sup>-</sup> (meio básico) é oxidada(o) na superfície dos eletrodos formando o radical hidroxila adsorvido:



A etapa seguinte do mecanismo depende da natureza do óxido. Para óxidos que não apresentam estados de oxidação elevados (p. ex. SnO<sub>2</sub> e PbO<sub>2</sub>), o sítio MO<sub>x</sub>(•OH) é a espécie catalítica tanto para a Reação de Desprendimento de Oxigênio (RDO) quanto para a oxidação de substratos orgânicos, podendo as reações ser representadas por:



ou



onde a equação (2.12) descreve a RDO e a equação (2.13) a oxidação do substrato orgânico (representado por R).

Quando o óxido possui estados de oxidação elevados (p. ex. RuO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub>), a equação 2.11 é seguida pela seguinte reação:



passando a espécie MO<sub>x+1</sub> a intermediar a RDO e a oxidação de substratos orgânicos. As equações correspondentes são representadas genericamente por:



ou



O radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ) tem maior poder de oxidação que o óxido em alto estado de oxidação ( $\text{MO}_{x+1}$ ). Deste modo, quando a oxidação de substratos orgânicos é executada em eletrodos de  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{PbO}_2$ , observa-se a degradação total do substrato à  $\text{CO}_2$  (equação 2.13), tornando este tipo de óxido de interesse no tratamento e purificação de águas residuais. Por outro lado, quando a oxidação do substrato é executada em eletrodos de  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$  (ambos são capazes de atingir estados de oxidação elevados), observa-se a oxidação parcial do substrato (equação 2.16), tornando estes óxidos interessantes, do ponto de vista eletrossintético (FÓTI *et al.*, 1999).

Os eletrodos que possuem estados de oxidação superiores e o processo de oxidação ocorre através da espécie  $\text{MO}_{x+1}$  são chamados de eletrodos *ativos*, já os eletrodos onde a oxidação é medida pelo radical hidroxila adsorvido (espécie  $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$ ) são chamados de eletrodos *não ativos* (COMNINELLIS E PULGARIN,1991).

Embora os mecanismos envolvidos estejam bem definidos, existe a possibilidade de que para um mesmo tipo de eletrodo o processo ocorra através de ambas as espécies ( $\text{MO}_{x+1}$  e  $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$ ), as reações envolvidas dependem fortemente das condições experimentais (COMNINELLIS E PULGARIN,1991).

Algumas das vantagens do tratamento eletroquímico são: sua facilidade de operação e automação, utilização do elétron como reagente, uso do catalisador na forma de revestimento de eletrodos metálicos e formação de espécies reativas na superfície do eletrodo, fornecendo uma alternativa promissora aos métodos tradicionais.

### 3 METODOLOGIA APLICADA

Este estudo foi desenvolvido a fim de aperfeiçoar os processos de Fenton e Eletroquímico convencionais, para o tratamento do efluente da indústria alimentícia do coco. As reações foram feitas em sistema aberto e sem aquecimento, ou seja, sob temperatura e pressão ambiente.

#### 3.1 Reagentes

Para a realização dos experimentos foram utilizados reagentes dos quais, grande parte, são classificados dentro da classe de reagentes analíticos PA, visando assim uma melhor confiabilidade nos resultados finais. Os reagentes utilizados durante o processo de tratamento são mostrados na tabela 3.1.

**Tabela 3.1-** Reagentes utilizados

Reagentes	Fórmula Química	Marca	Concentração		Massa Molar (g/mol)
Peróxido de hidrogênio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Vetec	30%	P.A.	34,02
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cromoline	98%	P.A.	98,08
Sulfato de mercúrio	HgSO <sub>4</sub>	Vetec	98%	P.A.	296,65
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec	98%	P.A.	40,00
Sulfato ferroso heptahidratado	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	Vetec	99%	P.A.	278,02
Sulfato de prata	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Vetec	99%	P.A.	311,80
Dicromato de potássio	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Vetec	99%	P.A.	294,18

Fonte: (AUTOR, 2012).

#### 3.2 Equipamentos e acessórios

Os equipamentos e respectivos acessórios utilizados nesse projeto são mostrados na tabela 3.2.

**Tabela 3.2-** Equipamentos e acessórios utilizados nesse trabalho

<b>Equipamento/Acessório</b>	<b>Modelo</b>	<b>Marca</b>
Agitador magnético	PC – 310	Corning
Analizador de Carbono Orgânico Total	TOC – V CPH	Shimadzu
Balança analítica	AE 240	Mettler
Estufa de secagem e esterilização	317 B 232	Quimis
Micropipeta	1000-5000 µL	Eppendorf
pHmetro	HI 8314	Hanna
Turbidímetro de bancada	AP 2000	Policontrol
Digestor de Demanda Química de Oxigênio	AL 32	Áqua Lytic
Analizador de Demanda Química de Oxigênio	Áqua Calor	Policontrol
Ultra-som	USC – 2850A	Unique

Fonte: (AUTOR, 2012).

### 3.3 Reação de fenton

#### 3.3.1 Procedimento experimental

O efluente utilizado foi preparado com uma concentração de 0,6% v/v, relação leite de coco / água destilada, simulando o efluente real. Foi utilizada água destilada por razão da concentração da água de abastecimento público variar muito em seus compostos. O leite de coco utilizado na preparação do efluente sintético contém, para cada 15g, os valores nutricionais (informados pelo fabricante) apresentados na tabela 3.3.

**Tabela 3.3-** Valores nutricionais do leite de coco

<b>VALORES NUTRICIONAIS EM 15 g DE LEITE DE COCO</b>	
Valor calórico	18 Kcal = 77 KJ
Gorduras totais	1,5 g
Gorduras saturadas	1,4 g
Gorduras trans	0 g
Proteínas	0 g
Colesterol	0 mg

As reações degradativas foram realizadas em um reator com efluente sintético utilizando uma solução contendo leite de coco e água destilada a 0,6% v/v. As reações de

Fenton foram realizadas com duração de 2 horas, variando as concentrações do reagente  $\text{Fe}^{2+}$  em 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 e 0,7 mmol/L; do peróxido de hidrogênio em 20, 50, 100, 150 e 200 mmol/L, e pH controlado em torno de  $3,0 \pm 0,1$ . As amostras, ao serem coletadas nos tempos pré-determinados 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos, foram submetidas a meio fortemente básico (NaOH a 0,1 mol/L) com intuito de precipitar o hidróxido de ferro para parar a reação de Fenton no instante da coleta das amostras. Posteriormente as amostras ficaram em repouso até a precipitação do hidróxido de ferro residual, para remoção do mesmo, em seguida as amostras foram destinadas para análises.

### **3.4 Processo eletroquímico**

#### **3.4.1 Preparação dos eletrodos**

##### **Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE)**

A partir da tela comercial de ADE de uso industrial, foram montados os eletrodos utilizados nas eletrólises. O ADE estudado apresenta a seguinte composição: 34% de óxido de rutênio ( $\text{RuO}_2$ ) e 66% de óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), cuja representação é  $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ . Telas de 0,5 mm de espessura foram cortadas nas dimensões de 4 cm x 4 cm, para obter uma área de  $16 \text{ cm}^2$ , como são dois lados temos uma área total de  $32 \text{ cm}^2$ . Após o corte, os eletrodos de ADE foram soldados a frio a fios de cobre através de pasta coloidal condutora a base de prata dissolvida em álcool isopropílico. Após a secagem da pasta de prata, que teve duração mínima de 24 horas, a região da solda foi revestida com parafilm e/ou fita de politetrafluoretileno (veda rosca), para isolamento do fio/solda da parte eletrolítica. A estrutura final do eletrodo é apresentada na figura 3.1.

**Figura 3.1** - Eletrodo (ADE) pronto para uso



Fonte: (AUTOR, 2012).

### **Titânio (Ti)**

Para o eletrodo de titânio, utilizou-se uma placa de Titânio expandido com dimensões de 4 cm x 4 cm para obter uma área de 32 cm<sup>2</sup>. Após o corte, o eletrodo foi soldado ao fio de cobre com capa isolante elétrica e térmica (28 cm de comprimento e 1 mm de diâmetro), com as extremidades desencapadas. A soldagem foi realizada a frio com pasta condutora coloidal de prata e, após 24 horas de secagem, a região da solda foi revestida com parafilm e fita de politetrafluoretileno, para isolamento do fio/solda com a parte eletrolítica. A estrutura final do eletrodo é apresentada na figura 3.2.

**Figura 3.2-** Eletrodo Titânio (Ti) pronto para uso



Fonte: (AUTOR, 2012).

## Feltro de Carbono

É composto de microfibras de carbono entrelaçadas. A partir deste material foi cortado o eletrodo nas dimensões de 4 cm x 4 cm para obter uma área de 32 cm<sup>2</sup>, deixando adicionalmente uma parte do material para fazer o contato elétrico. A estrutura final do eletrodo é apresentada na figura 3.3.

**Figura 3.3** - Eletrodo de Feltro pronto para uso



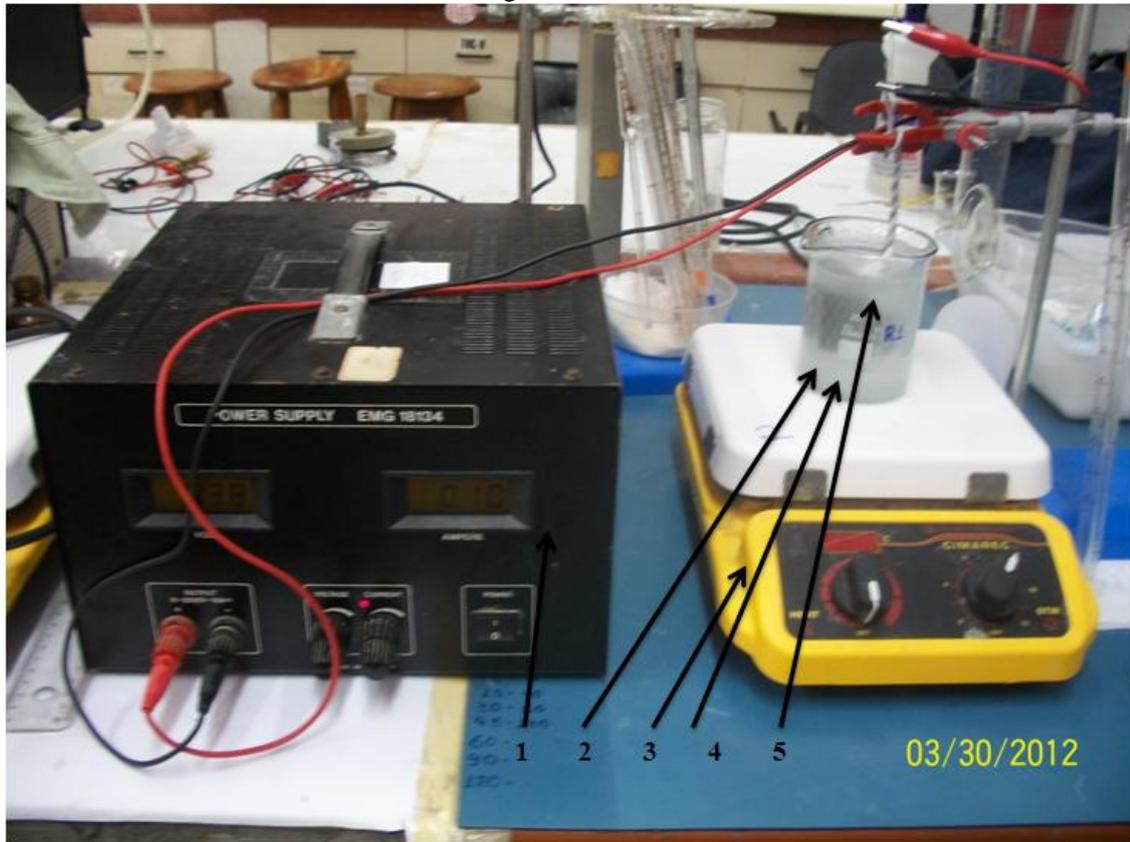
Fonte: (AUTOR, 2012).

### 3.4.2 Procedimento experimental

O reator eletroquímico é constituído de um sistema de compartimento único e com capacidade de 250 mL. Nele, os eletrodos foram dispostos paralelamente com distância média de 1,5 cm entre eles, conectados a uma fonte de alimentação de corrente contínua empregando-se a fonte **Power Supply EMG 18134**. Neste estudo foi utilizado o ADE comercial (composição  $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$  da DeNora do Brasil) como ânodo e variou-se a composição do cátodo, utilizando placa de Titânio (Ti), Feltro de carbono e ADE comercial. Neste estudo também variou a densidade de corrente em **1,56; 3,12; 6,25 e 9,37 mA/cm<sup>2</sup>**, e as reações foram conduzidas por 2 horas sobre agitação mecânica e sem controle da temperatura. Amostras foram coletadas nos tempos pré-determinados 0,15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos, e posteriormente, destinadas para análises.

Nas reações Eletroquímicas foram utilizadas soluções de perclorato de sódio ( $\text{NaClO}_4$ ), em concentração de 0,05 mol/L como eletrólito suporte. O esquema Eletroquímico utilizado é apresentado na figura 3.4.

**Figura 3.4-** Sistema Eletroquímico: 1. fonte de alimentação, 2. eletrólito, 3. agitador magnético, 4. barra magnética, 5. eletrodos



Fonte: (AUTOR, 2012).

### 3.5 Análises

Durante a reação de Fenton e a eletroquímica, foram coletadas amostras de solução e analisadas por Turbidez, COT (Carbono Orgânico Total) e DQO (Demanda Química de Oxigênio). As medidas de COT indicam a eficiência da degradação orgânica e permite estabelecer o quanto de matéria orgânica foi mineralizada. A medida de DQO indica a diminuição da carga orgânica presente na amostra. A Turbidez é um parâmetro no qual se relaciona a quantidade de luz que passa por uma quantidade de líquido. Nesse líquido a refração da luz pode ser alterada com concentrações de partículas em suspensão ou coloidais, impedindo a penetração dos raios solares. Estas medidas foram efetuadas em vários tempos de reação permitindo avaliar a eficiência dos parâmetros estudados.

### 3.5.1 Análise de demanda química de oxigênio (DQO)

#### **Preparação das soluções para análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO)**

##### Solução digestiva:

###### *Reagentes:*

- ❖ Água destilada
- ❖ Sulfato de mercúrio II ( $\text{HgSO}_4$ ) P.A. ,VETEC
- ❖ Dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) P.A. VETEC
- ❖ Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) P.A. VETEC

###### *Procedimento:*

Introduziram-se 3,3 g de sulfato de mercúrio II, diretamente no balão volumétrico de 100 mL, em balança semi-analítica. Adicionaram-se 16,7 mL de ácido sulfúrico. Em seguida, o balão foi submetido a ultra-som, para acelerar a solubilização do sulfato de mercúrio no ácido. Em Becker, introduziu-se 1,02 g de dicromato de potássio em balança semi-analítica. Adicionou-se uma pequena quantidade de água destilada, apenas o suficiente para a dissolução do dicromato. Acrescentou-se o dicromato dissolvido à solução de sulfato de mercúrio. Homogeneizou-se a solução e completou-se o volume com água destilada.

##### Solução catalisadora:

###### *Reagentes:*

- ❖ Sulfato de prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) P.A. VETEC
- ❖ Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) P.A. VETEC

###### *Procedimento:*

Introduziu-se 0,88 g de sulfato de prata, diretamente no balão volumétrico de 100 mL, em balão balança analítica. Adicionou-se aproximadamente 70 mL de ácido sulfúrico. Levou-se o balão ao ultra-som durante 15 minutos, para acelerar a solubilização do sulfato de prata. Homogeneizou-se e completou-se o volume da solução com ácido sulfúrico.

##### Análise:

###### *Materiais e equipamentos:*

- ❖ Vails específicos para análise de DQO.

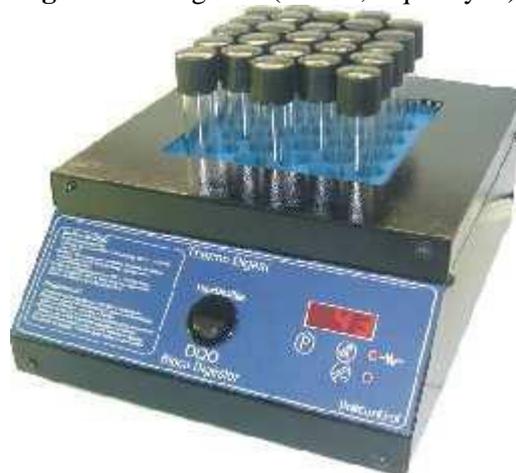
- ❖ Água Calor DQO/ PoliControl (Analisador de DQO)
- ❖ AL-32 / Água Lytic (Termodigestor)
- ❖ Cronômetro
- ❖ Água destilada
- ❖ Acetona (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO P.A. VETEC

*Procedimento:*

No vials de DQO introduziu-se 2,5 mL da amostra a ser analisada; 1,5 mL de solução digestiva e 3,5 mL de solução catalisadora. No branco colocou-se 2,5 mL de água destilada; 1,5 mL de solução digestiva e 3,5 mL de solução catalisadora. Em seguida homogeneizou-se, tendo cuidado com o manuseio devido ao grande e rápido aumento de temperatura. As figuras 3.5 e 3.6 mostram os aparelhos que são utilizados para as análises de DQO (AL-32, Água Lytic e Água Calor, Policontrol).

Levou-se os vials ao digestor AL-32, Água Lytic (figura 3.5), permanecendo por 2 horas à uma temperatura de 150° C. Após o resfriamento dos vials, limpou-se a parte externa do tubo com papel toalha umedecido com acetona, para remover a gordura.

**Figura 3.5-** Digestor (AL-32, Água Lytic)



**Fonte:** (AUTOR, 2012).

Ajustou-se o equipamento Água Calor (PoliControl) (figura 3.6) para a faixa de concentração a ser analisada como o indicado no manual do equipamento. Inicialmente introduziu-se o vial com água, contendo as soluções, digestora e catalítica (branco), para fazer a calibração do equipamento e, em seguida, fez-se a leitura direta da DQO das amostras.

**Figura 3.6-** Analisador de DQO (Água Calor, PoliControl)



**Fonte:** (AUTOR, 2012).

A DQO é um parâmetro que diz respeito à quantidade de oxigênio consumido por substâncias orgânicas e minerais que se oxidam sob condições definidas. No caso de águas, o parâmetro torna-se particularmente importante por estimar o potencial poluidor (no caso, consumidor de oxigênio) de efluentes domésticos e industriais, assim como por estimar o impacto dos mesmos sobre os ecossistemas aquáticos. Na impossibilidade prática de quantificar a demanda de tal oxigênio, o mesmo é convencionalmente substituído por substâncias químicas oxidantes que, tendo sua quantidade medida antes e depois do contato com o material em estudo, revelam o poder redutor ou demandador de oxigênio do mesmo (ZUCCARI, GRANER e LEOPOLDO, 2005). A substância química oxidante utilizada para essa finalidade foi o dicromato, embora a literatura mostre também o uso do cério (IV), iodato e permanganato.

O dicromato, entretanto, tem sido de longe o oxidante mais utilizado na determinação da demanda química de oxigênio, pois:

- a) face aos redutores que demandam oxigênio em águas, é o que tem maior poder oxidante;
- b) na forma de sal de potássio é substância de referência, estável tanto no estado sólido como em soluções (o que não acontece com o permanganato);
- c) tem preço relativamente baixo;
- d) a determinação do seu excesso pertence à categoria dos métodos clássicos utilizados em química analítica.

Os métodos analíticos inerentes ao uso desse sal fundamentam-se empiricamente na oxidação de redutores por excesso conhecido de dicromato, à quente, em meio de ácido

sulfúrico, catalisada por íons prata e na presença de mercúrio (II) como complexante/eliminador de cloretos (ZUCCARI, GRANER e LEOPOLDO, 2005).

Como desvantagens Von Sperling (1998), cita:

- a) no processo de avaliação da DQO são oxidadas, tanto a fração biodegradável, quanto a fração inerte do efluente, o que leva a uma superestimação do oxigênio consumido;
- b) o teste não fornece informação sobre a taxa de consumo da matéria orgânica ao longo do tempo;
- c) certos constituintes inorgânicos podem ser oxidados e interferir no resultado;
- d) as análises feitas levam a geração de resíduos, contendo cromo e mercúrio que devem ser dispostos em aterros industriais adequados, ou tratados, gerando custos elevados.

### 3.5.2 Análise do teor de carbono orgânico total (COT)

As amostras coletadas foram tratadas e, em seguida, foram determinadas as quantidades do teor de carbono orgânico total através do analisador TOC-V CPH da Shimadzu (figura 3.7). No aparelho, cada amostra é succionada e levada até uma câmara onde é calcinada a 650°C, sendo a quantidade de dióxido de carbono liberada pela amostra relacionada com o teor de carbono orgânico e/ou inorgânico através de uma curva de calibração pré-determinada (SHIMADZU, 1999).

**Figura 3.7-** Analisador de Carbono Orgânico Total (TOC-V CPH, Shimadzu)



**Fonte:** (AUTOR, 2012).

### 3.5.3 Determinação do parâmetro turbidez

A determinação de turbidez de cada amostra coletada foi caracterizada através do aparelho AP 2000 (Policontrol) (figura 3.4). A turbidez é um parâmetro no qual se relaciona a quantidade de luz que passa por uma quantidade de líquido. A refração da luz pode ser alterada com concentrações de partículas em suspensão ou coloidais. A unidade da medida de turbidez é NTU - *Nephelometric Turbidity Unity*. Para a obtenção de medidas a partir de um turbidímetro, o mesmo deverá ser anteriormente calibrado com soluções padrões, de 0 NTU à 1000 NTU.

A determinação da turbidez do efluente foi realizada através de um turbidímetro previamente calibrado, conforme publicado no (APHA/AWWA, 1998), segundo figura abaixo.

**Figura 3.8-** Analisador de Turbidez (AP 2000, Policontrol)



**Fonte:** (AUTOR, 2012).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Otimização das reações de fenton

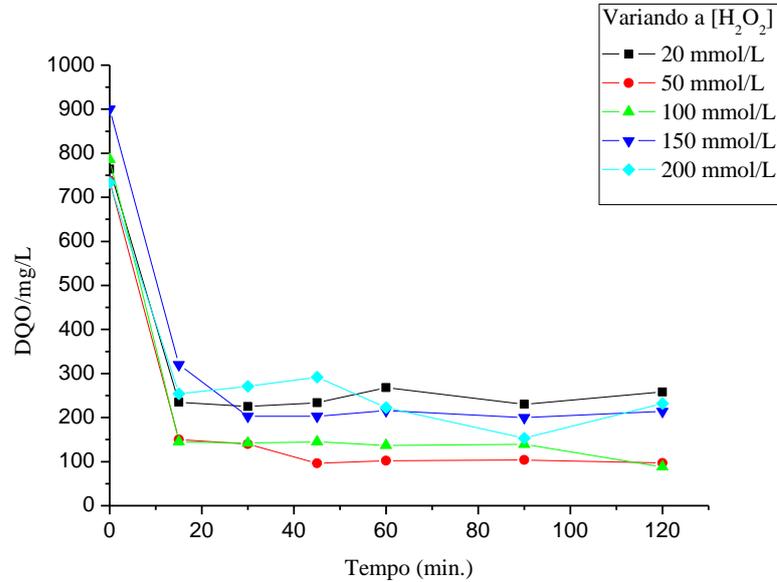
Os processos envolvendo as reações de Fenton foram estudados variando-se as concentrações de  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Enquanto manteve-se a concentração constante de  $\text{Fe}^{+2}$  em 0,5 mmol/L, variou-se a concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 20, 50, 100, 150 e 200 mmol/L, já mantendo-se a concentração constante de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 100 mmol/L, variou-se a concentração do  $\text{Fe}^{+2}$  de 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 e 0,7 mmol/L. Este estudo foi feito para determinar a melhor concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Estes parâmetros possuem valores limites para descarte de efluentes nos corpos receptores na legislação Federal, através da Resolução do CONAMA e Estadual através do Decreto nº 6.200/1985.

Os gráficos 4.1 e 4.2 ilustram a influência da variação da concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e de  $\text{Fe}^{+2}$  na redução na DQO (Demanda Química de Oxigênio) do efluente. Como se pode observar, tem-se uma redução de aproximadamente 80% da DQO da solução nos primeiros 15 minutos de reação e em seguida a DQO permanece basicamente constante até o final do processo. A redução total da carga orgânica nem sempre é atingida devido à formação de compostos intermediários resistentes ao processo de oxidação. No caso da reação de Fenton, alguns intermediários formados reagem com ferro abstraindo o ferro livre da solução diminuindo a eficiência da reação de Fenton ou até mesmo finalizando o processo.

Du e colaboradores (2006) analisando a influência dos intermediários na oxidação de fenol, observaram que a oxidação de compostos orgânicos através da reação de Fenton ocorre em três fases: no início da reação (etapa lenta - período de indução) ocorre a geração de compostos intermediários redutores de ferro como catecol e derivados; em seguida tem-se a etapa rápida, onde a carga orgânica é quase toda oxidada rapidamente, devido ao efeito catalítico dos intermediários; na terceira etapa, a reação de oxidação do substrato cessa. A terceira etapa ocorre devido ao consumo de todo o peróxido ou pela formação de ácidos alifáticos como: ácido acético, ácido fórmico, ácido malêico e ácido fumárico que não conseguem reduzir  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$ , reduzindo o efeito catalítico dos intermediários na reação de Fenton. Além dos ácidos alifáticos serem mais difíceis de serem oxidados, alguns ácidos podem complexar o ferro como, por exemplo, o ácido oxálico que forma o complexo oxalato férrico, removendo o ferro livre da solução e diminuindo a eficiência da reação de Fenton.

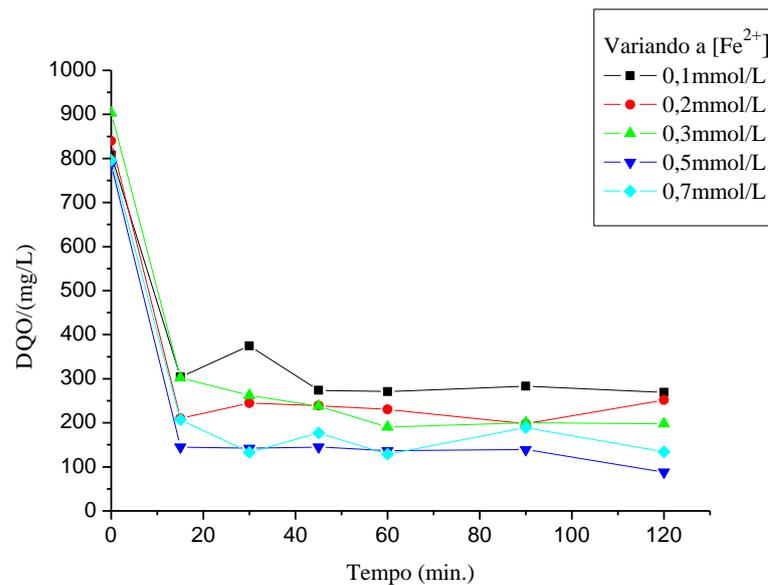
No caso deste efluente, a etapa de oxidação dos compostos iniciais é muito rápida sendo, em seguida, limitada pela presença dos compostos intermediários.

**Gráfico 4.1** – Redução da DQO em função da concentração de peróxido nas reações de Fenton.



Fonte: (AUTOR, 2012).

**Gráfico 4.2** – Redução da DQO em função da concentração de ferro nas reações de Fenton.



Fonte: (AUTOR, 2012).

Os valores da DQO na solução são apresentados em função das variações das concentrações de peróxido de hidrogênio e sais de ferro, tabela 4.1.

**Tabela 4.1** – Resultados das análises de DQO em função da concentração dos reagentes de Fenton.

DQO (mg/L)				
Variáveis da Reação	Concentração Mmol/L	Efluente Inicial	Efluente Final	Eficiência de redução da DQO
Variação da [Fe]	<b>0,1</b>	808	269	66%
	<b>0,2</b>	840	252	76%
	<b>0,3</b>	903	198	78%
	<b>0,5</b>	<b>796</b>	<b>101</b>	<b>87%</b>
	<b>0,7</b>	796	134	83%
Variação da [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	<b>20</b>	764	258	66%
	<b>50</b>	737	97	86%
	<b>100</b>	<b>786</b>	<b>88</b>	<b>88%</b>
	<b>150</b>	900	214	76%
	<b>200</b>	733	232	68%

Fonte: (AUTOR, 2012).

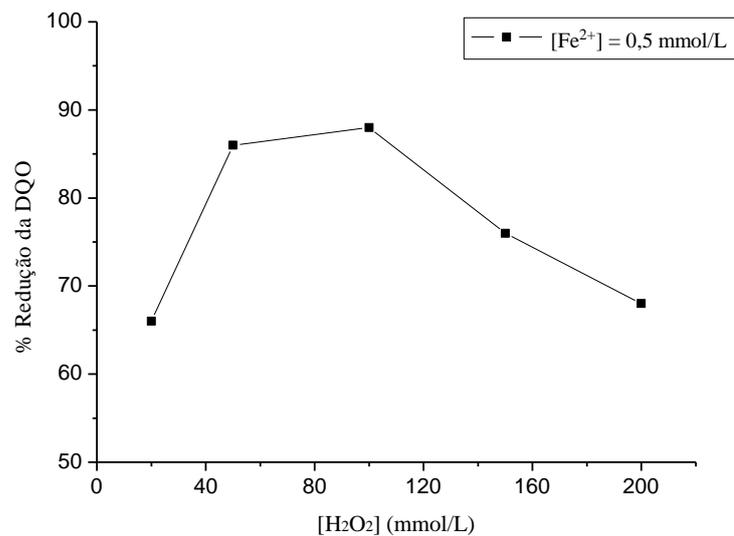
A variação da eficiência da redução da DQO em função da concentração dos reagentes de Fenton é apresentada nos gráficos 4.3.a e 4.3.b. À medida que aumenta a concentração de peróxido de hidrogênio na reação, aumenta também a eficiência de redução de DQO, aonde esta eficiência aumenta até certo ponto, atingindo um máximo em 100 mmol/L de peróxido de hidrogênio. Em concentrações superiores a 100 mmol/L de peróxido de hidrogênio, a eficiência do processo diminui, reduzindo a porcentagem da DQO.

Comportamento semelhante foi observado por Sun *et al.* (2007) na degradação da *p*-nitrianilina, por Mandall *et al.* (2004) na degradação de catecol e por Zanta *et al.* (2008) na degradação de surfactantes. Esse comportamento foi associado ao fenômeno chamado de concentração crítica do peróxido de hidrogênio. Geralmente, abaixo da concentração crítica, a velocidade de degradação de diferentes compostos orgânicos aumenta com o aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, devido à maior produção dos radicais hidroxilas. Acima da

concentração crítica, a velocidade de degradação de compostos orgânicos diminui com o aumento da concentração de peróxido, devido à reação dos radicais hidroxilas com o peróxido formando  $\text{HO}_2^\bullet$  (equação 2.5). O radical hidroperóxil, além de capturar o radical hidroxila, apresenta menor capacidade de oxidação que  $\text{OH}^\bullet$  (MALIK e SAHA, 2003), diminuindo a eficiência do processo.

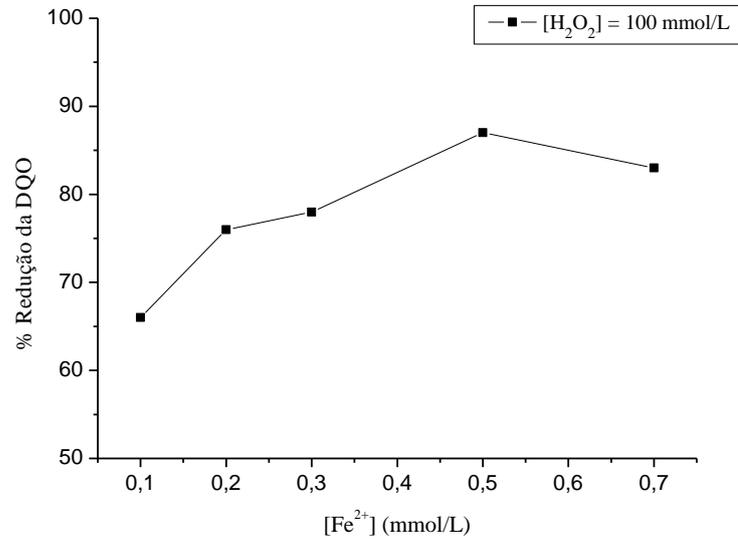
O mesmo comportamento foi observado para a variação da concentração de ferro, onde o máximo de redução da DQO foi obtido em 0,5 mmol/L, como mostra o gráfico 4.3.b. A mesma consideração do peróxido pode ser associada à concentração de ferro, uma vez que o aumento da concentração do catalisador aumenta a quantidade de radical hidroxila e, conseqüentemente, a concentração do radical hidroperóxil.

**Gráfico 4.3.a** – Porcentagem de redução da DQO, em função da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Fonte:** (AUTOR, 2012).

**Gráfico 4.3.b** – Porcentagem de redução da DQO, em função da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ .



**Fonte:** (AUTOR, 2012).

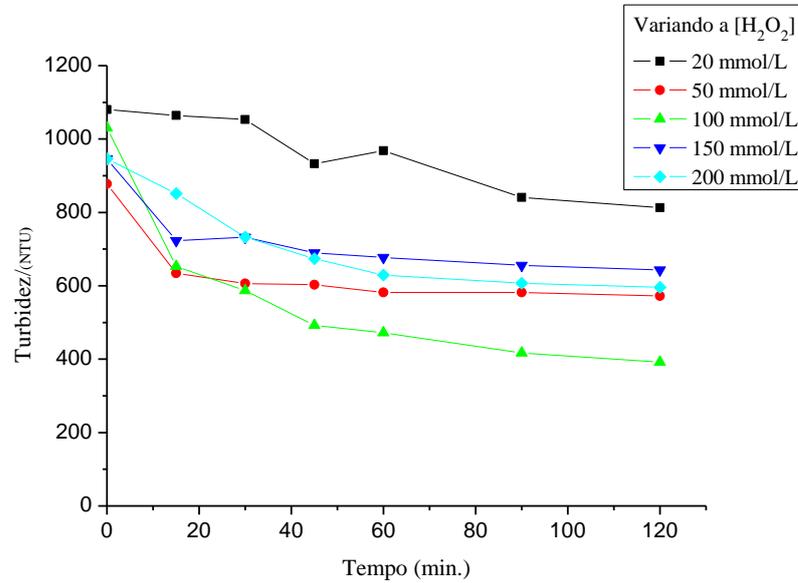
A variação da turbidez da solução, ao contrário da DQO, decai lentamente e progressivamente até o final da reação (gráficos 4.4 e 4.5). A eficiência da redução da turbidez em função da concentração dos reagentes de Fenton é apresentada nos gráficos 4.6.a e 4.6.b.

A redução da turbidez apresenta máximos de eficiência nas mesmas concentrações que a redução da DQO, ou seja, em 0,5 mmol/L de  $\text{Fe}^{2+}$  e 100 mmol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . No entanto a metodologia estudada mostrou-se ser bem mais eficiente para a redução da DQO que em relação à Turbidez da solução. Para as condições otimizadas, obteve-se a redução de 89% e 87% da DQO e de 62% e 63% da Turbidez para as concentrações de 100 mmol/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 0,5 mmol/L de  $\text{Fe}^{2+}$ , respectivamente. Isso se deve ao fato de que nas análises de DQO, as amostras são neutralizadas com NaOH (0,1 mol/L) para parar a reação de Fenton e são deixadas em repouso por um período de 12 horas para a eliminação do peróxido residual e decantação do hidróxido de ferro. O hidróxido de ferro é amplamente empregado como agente coagulante, podendo contribuir para o tratamento do efluente. De fato, outra vantagem na utilização do reagente de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) decorre da possibilidade de se ter a pré-oxidação das substâncias estranhas (Xenobióticos) por Fenton e como ambos os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  são coagulantes, o processo poder ser associado à flotação e decantação (QIANG, CHANG e HUANG, 2003; DE JULIO *et al.*, 2006).

Objetivando avaliar a contribuição da coagulação do ferro no tratamento do efluente, realizou-se análise da turbidez da solução após a reação de Fenton e após a neutralização e

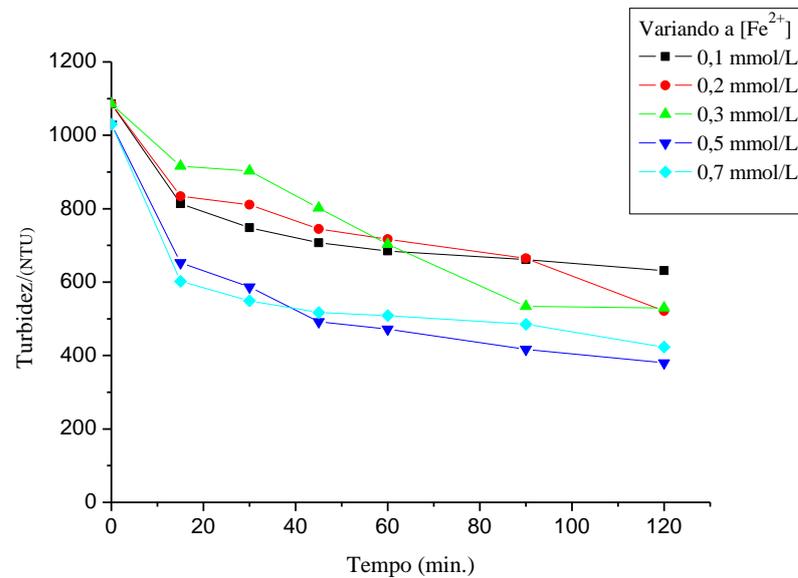
sedimentação do hidróxido de ferro. Os resultados são apresentados na tabela 4.2, onde verificou-se que, após a sedimentação, atingiu-se a redução de 99% da Turbidez da solução.

**Gráfico 4.4** – Turbidez da solução em função da concentração de peróxido de hidrogênio.



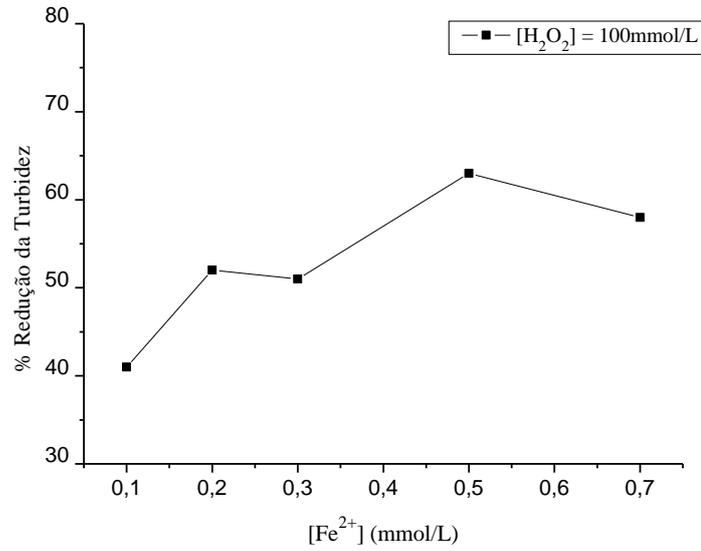
Fonte: (AUTOR, 2012).

**Gráfico 4.5** – Turbidez da solução em função da concentração de ferro.



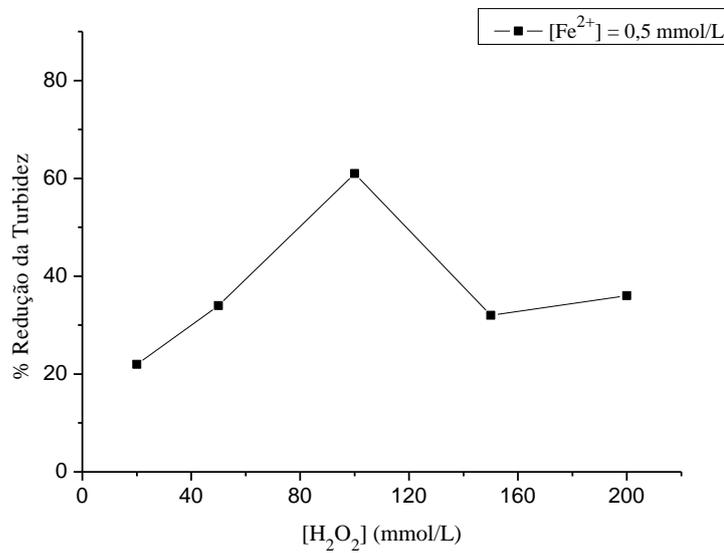
Fonte: (AUTOR, 2012).

**Gráfico 4.6.a** – Porcentagem de redução da Turbidez em função da concentração do ferro.



**Fonte:** (AUTOR, 2012).

**Gráfico 4.6.b** – Porcentagem de redução da Turbidez em função da concentração do peróxido de hidrogênio.



**Fonte:** (AUTOR, 2012).

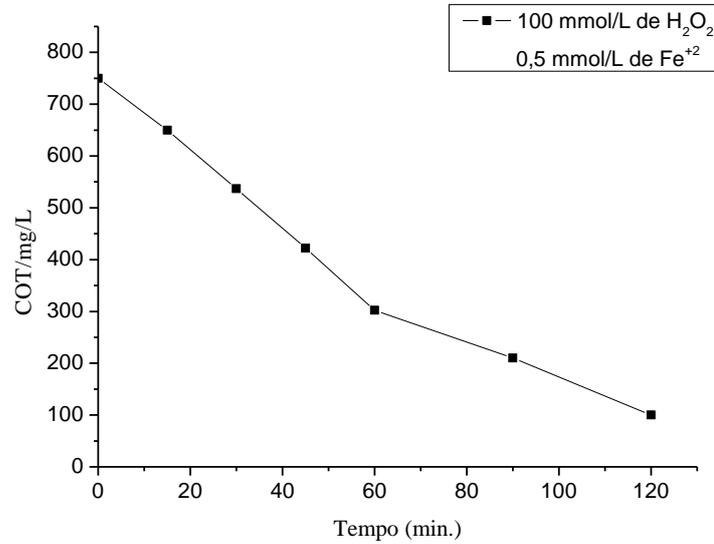
**Tabela 4.2** – Resultado das análises de turbidez em função da concentração dos reagentes de Fenton

<b>Turbidez (NTU)</b>						
Variáveis da Reação	Concentração (mmol/L)	Inicial	Após Fenton	Fenton Decantado	Eficiência de redução após Fenton	Eficiência de redução após Fenton + Decantação
Variação da [Fe]	<b>0,1</b>	1086	631	60,9	41%	94%
	<b>0,2</b>	1086	521	35,2	52%	96%
	<b>0,3</b>	1085	530	16,5	51%	98%
	<b>0,5</b>	<b>1030</b>	<b>380</b>	<b>8,13</b>	<b>63%</b>	<b>99%</b>
	<b>0,7</b>	1030	423	13,9	58%	98%
Variação da [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	<b>20</b>	1064	813	41,2	22%	96%
	<b>50</b>	878	572	17,7	34%	97%
	<b>100</b>	<b>1030</b>	<b>392</b>	<b>8,17</b>	<b>61%</b>	<b>99%</b>
	<b>150</b>	946	643	18,7	32%	98%
	<b>200</b>	946	596	15,8	36%	98%

**Fonte:** (AUTOR, 2012).

Nesse estudo, verificou-se um aumento da eficiência do processo de degradação em função das concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>+2</sup>, tendo sido obtido a remoção máxima de 99% e 88% para as análises de Turbidez e DQO, respectivamente, após 2 horas de reação, mais o tempo de decantação de 12 horas, utilizando-se a [Fe<sup>2+</sup>] = 0,5 mmol/L e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 100 mmol/L, com pH controlado em torno de 3,0 ±0,1 durante a reação.

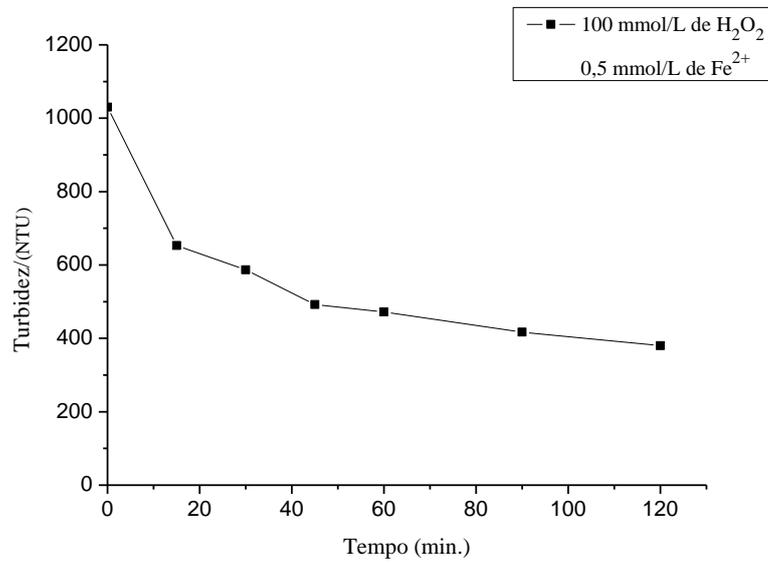
Após a determinação das condições otimizadas das concentrações de Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi realizada uma nova reação de Fenton, só que agora além das análises de Turbidez e DQO, foi realizada análise de COT (Carbono Orgânico Total). Os gráficos 4.7, 4.8 e 4.9 mostram os resultados que foram obtidos utilizando-se a [Fe<sup>2+</sup>] = 0,5 mmol/L e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 100 mmol/L, com pH controlado em torno de 3,0 ±0,1 durante a reação. Nessa reação, obtiveram-se os rendimentos de 99% para Turbidez, 87% para DQO e 86% para COT. O gráfico 4.7 apresenta os resultados que foram obtidos as análise de COT.

**Gráfico 4.7 - Análise de COT**

**Fonte:** (AUTOR, 2012).

A eficiência das análises de COT e DQO obtiveram reduções bem próximas, com 86% e 87% respectivamente, no tempo de 2 horas de reação. Sendo o efluente estudado composto basicamente de compostos orgânicos, a relação DQO e COT deveria ser muito próxima, exatamente como foi observado.

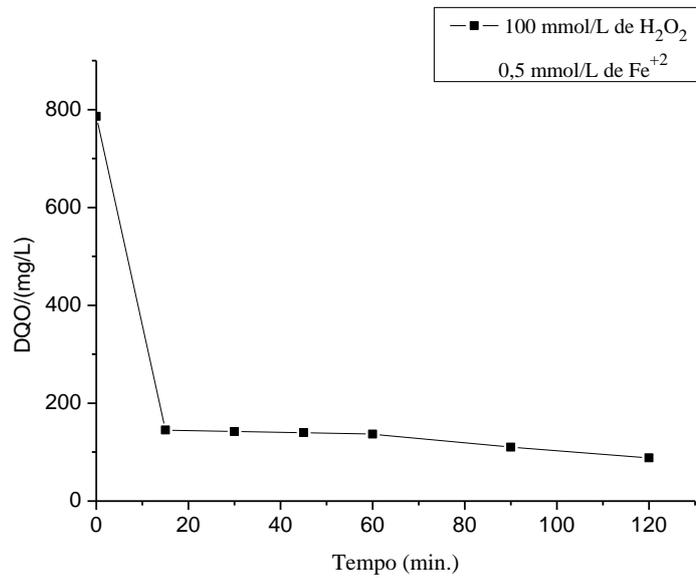
Outra análise feita para a condição otimizada das concentrações dos reagentes de Fenton, foi a Turbidez. O gráfico 4.8 apresenta os resultados que foram obtidos utilizando-se a  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mmol/L}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mmol/L}$ , com pH controlado em torno de  $3,0 \pm 0,1$  durante a reação.

**Gráfico 4.8 - Análise de Turbidez**

**Fonte:** (AUTOR, 2012).

Na análise de Turbidez, a redução foi de 61% no tempo de 2 horas, isto é, com o hidróxido de ferro não decantado, após a decantação, a redução passou a ser de 99%, destacando-se como o melhor rendimento no tratamento deste efluente. Um dos fatores que influenciou neste resultado foi a precipitação do hidróxido de ferro, o qual é gerado a partir da utilização do hidróxido de sódio (0,1 mol/L) para parar a reação, aonde este produto formado, no caso o hidróxido de ferro, acaba arrastando boa parte da carga orgânica junto.

Os resultados obtidos na análise de DQO podem ser observados no gráfico 4.9.

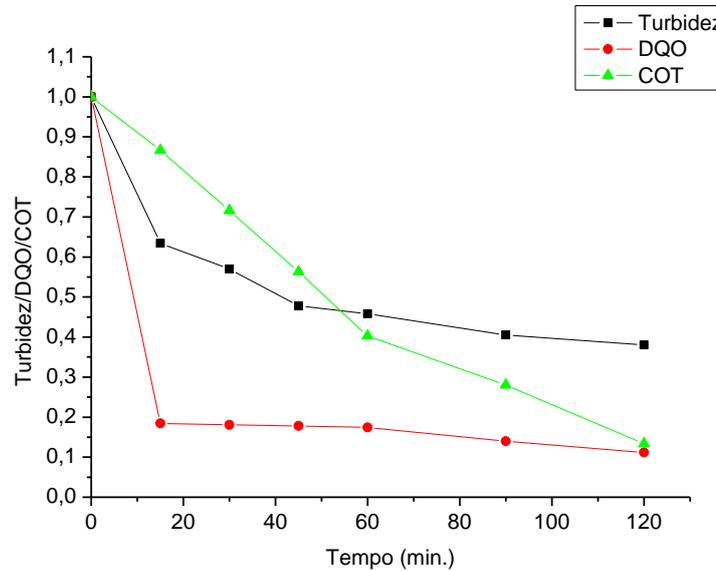
**Gráfico 4.9 - Análise de DQO**

**Fonte:** (AUTOR, 2012).

A análise de DQO comprova a eficiência deste processo com redução de 87% da carga orgânica, estando assim este resultado bem próximo do COT, visto que seu comportamento transparece uma relação entre as duas grandezas analisadas durante o processo de tratamento.

O gráfico 4.10 mostra os resultados que foram obtidos utilizando-se a  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5$  mmol/L e  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100$  mmol/L, com pH controlado em torno de  $3,0 \pm 0,1$  durante as reações de normatização dos dados das análises de Turbidez, DQO e COT.

**Gráfico 4.10** - Normalização dos rendimentos entre as análises de Turbidez, DQO e COT.



**Fonte:** (AUTOR, 2012).

Os rendimentos obtidos foram de 99% para Turbidez após a decantação do hidróxido de ferro, 87% para DQO e 86% para COT, comprovaram a eficiência da reação de Fenton para o tratamento deste efluente, por meio das três análises feitas neste estudo. E, através desses dados, foi possível verificar que a reação de Fenton apresentou maior eficiência para a redução da Turbidez da solução, sendo neste caso, a reação de Fenton associada ao processo de coagulação/sedimentação do hidróxido de ferro.

Podemos observar também a discrepância entre os valores encontrados das análises de COT e DQO durante a reação. É possível ver que na análise de DQO a degradação dos compostos orgânicos se deu nos primeiros 15 minutos, mantendo-se praticamente constante até o final da reação. No caso da análise de COT, há formação de intermediários estáveis, os ácidos alifáticos, que são difíceis de degradar, e que acaba gerando uma diminuição mais lenta do carbono orgânico total do efluente. Além dos ácidos alifáticos serem mais difíceis de serem oxidados, alguns ácidos podem complexar o ferro como, por exemplo, o ácido oxálico que forma o complexo oxalato férrico, removendo o ferro livre da solução e diminuindo a eficiência da reação de Fenton.

#### 4.2 Otimização das reações eletroquímicas

Inicialmente, decidiu-se avaliar a eficiência do processo Eletroquímico no tratamento do efluente artificial da indústria alimentícia do coco. Nesse estudo utilizou-se ADE de

composição comercial como ânodo e variou-se a composição do cátodo. Como cátodo, foi utilizado uma placa de Titânio (Ti) expandido, Feltro de carbono e ADE de composição comercial. As reações foram conduzidas em um reator em batelada com 250 mL de efluente, com duração de 2 horas de tratamento, aonde as amostras foram coletadas diretamente para as análises, sem decantar nem filtrar, densidade de corrente de  $3,12 \text{ mA/cm}^2$ , concentração de  $0,05 \text{ mmol/L}$  de perclorato de sódio ( $\text{NaClO}_4$ ) como eletrólito de suporte e pH livre da solução. A eficiência dos diferentes eletrodos foi analisada em função da redução da Turbidez e dos compostos orgânicos presentes neste efluente, através das análises DQO. Foi também monitorado o potencial entre o cátodo e o ânodo. A tabela 4.3.a apresenta os resultados obtidos destas reações.

**Tabela 4.3.a** – Resultados das análises do tratamento do efluente em função dos materiais catódicos estudados.

Eletrodos Ânodo Cátodo	Análises	Amostras recolhidas (min.)							Rendimentos da Turbidez (NTU) e DQO (mg/L)
		0	15	30	45	60	90	120	
ADE   Ti	<b>Turbidez</b>	<b>839</b>	225	196	191	187	178	<b>171</b>	<b>79%</b>
	<b>DQO</b>	<b>706</b>	300	294	292	275	274	<b>274</b>	<b>61%</b>
	<b>pH</b>	5,40	6,18	6,04	5,47	5,55	5,50	4,88	
	<b>Volt</b>	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	
ADE   Feltro	<b>Turbidez</b>	<b>783</b>	552	493	439	398	325	<b>267</b>	<b>65%</b>
	<b>DQO</b>	<b>737</b>	736	724	715	644	627	<b>529</b>	<b>28%</b>
	<b>pH</b>	5,20	5,30	5,00	4,80	4,60	4,40	4,20	
	<b>Volt</b>	6,1	5,9	5,9	5,8	5,8	5,8	5,9	
ADE   ADE	<b>Turbidez</b>	<b>853</b>	204	129	99,5	74,1	51,0	<b>44,6</b>	<b>94%</b>
	<b>DQO</b>	<b>736</b>	199	195	185	183	174	<b>173</b>	<b>76%</b>
	<b>pH</b>	5,10	5,10	5,00	4,80	4,70	4,60	4,50	
	<b>Volt</b>	5,3	5,7	5,5	5,5	5,5	5,8	5,8	

Fonte: (AUTOR, 2012).

Analisando os dados descritos neste estudo, foi possível observar que os sistemas ADE|Ti e ADE|ADE apresentaram boa eficiência para o tratamento do efluente após os primeiros 15 minutos de reação, no entanto, o sistema ADE|ADE apresentou maior rendimento tanto para a redução da turbidez quanto da DQO. Durante o processo

eletroquímico, tem-se a geração de gás oxigênio no ânodo e gás hidrogênio no cátodo, arrastando para a superfície da solução o material particulado em suspensão, num processo conhecido como eletroflotação. A maior eficiência, quando utilizado ADE como cátodo, se deve às propriedades eletrocatalíticas dos ADE e, conseqüentemente, uma maior eficiência na eletroflotação. A propriedade eletrocatalítica do ADE também pode ser verificada nos menores valores de potenciais envolvidos nos processos: ADE|ADE – 5,6V; ADE|Feltro – 5,9V; e ADE|Ti – 6,3V. Embora a diferença pareça muito pequena em um processo em escala industrial, a redução de apenas alguns milivolts é significativa.

Nos três sistemas estudados utilizou-se ADE como ânodo, esse eletrodo é amplamente empregado no tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos. Esses materiais oxidam e degradam os compostos através da oxidação direta sobre o  $MO_{x-1}$  ou indiretamente através do radical hidroxila eletrogerado. A redução significativa da turbidez pode ser associada à liberação intensa de gases, mas parte da redução da DQO se deve à eletro-oxidação dos compostos solúveis. A baixa redução da DQO para os eletrodos ADE|Feltro indica que, nesse sistema, a eletro-oxidação foi pouco eficiente, no entanto esses resultados precisam ser revistos.

Empregando-se o sistema ADE|ADE avaliou-se a influência da densidade de corrente no tratamento do efluente variando-se a densidade em: **1,56; 3,12; 6,25; e 9,37 mA/cm<sup>2</sup>**. Os dados de Turbidez, DQO e pH são apresentados na tabela 4.3.b.

**Tabela 4.3.b** – Resultados das análises do tratamento do efluente em função da densidade de corrente.

**Reação Eletroquímica variando a corrente, com eletrodos de ADE|ADE**

Densidade de Corrente mA/cm <sup>2</sup>	Análises	Amostras recolhidas (min.)							Rendimentos da Turbidez (NTU) e DQO (mg/L)
		0	15	30	45	60	90	120	
1,56	Turbidez	839	225	196	191	187	178	171	79%
	DQO	706	390	377	361	348	333	298	57%
	pH	5,5	5,8	5,8	5,5	5,3	5,2	4,9	
3,12	Turbidez	<b>863</b>	149	115	108	93	77	<b>56</b>	<b>93%</b>
	DQO	<b>747</b>	203	190	185	183	181	<b>180</b>	<b>75%</b>
	pH	4,6	4,7	4,8	4,9	5,0	5,0	5,1	
6,25	Turbidez	774	109	91,7	77,7	61,4	53,2	39,3	94%
	DQO	618	299	282	276	246	198	196	68%
	pH	5,5	2,9	2,9	2,8	2,7	2,6	2,5	
9,37	Turbidez	774	78	59	46	41	39	30	96,%
	DQO	656	295	293	291	286	279	274	58%
	pH	5,4	3,0	3,0	2,8	2,7	2,6	2,5	

**Fonte:** (AUTOR, 2012).

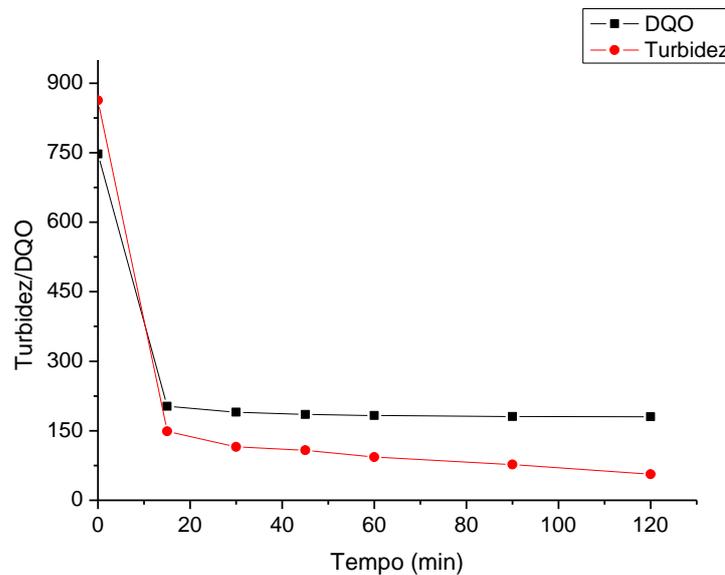
Inicialmente, analisando-se a Turbidez, verificou-se o aumento da eficiência de redução em função da densidade de corrente aplicada, atingindo a redução de 96% comprovando a eficiência da eletroflotação. É interessante observar que a maior redução ocorre no início da reação. Aplicando-se a densidade de 9,37 mA/cm<sup>2</sup> tem-se a redução de 90% da Turbidez nos primeiros 15 minutos e os 6% restantes foram reduzidos no decorrer de mais de uma hora de reação.

Já para a análise de DQO observou-se um aumento da redução de DQO entre as densidades de 1,56 e 3,12 mA/cm<sup>2</sup> atingindo a redução de 75% e, em seguida, tem-se a diminuição da eficiência do processo para as densidades de 6,25 e 9,37 mA/cm<sup>2</sup>. Nas correntes aplicadas, a reação de eletro-oxidação do composto orgânico compete com a reação

de desprendimento de gás. Nesse caso, o aumento da densidade de corrente favorece a liberação de gás e não a eletro-oxidação.

No nosso caso foi considerado o melhor resultado para a densidade de  $3,12 \text{ mA/cm}^2$ . O gráfico 4.11 ilustra o resultado desta corrente em função do tempo utilizando o sistema com os eletrodos de ADE|ADE.

**Gráfico 4.11** – Resultados das análises de Turbidez e DQO, utilizando densidade de corrente de  $3,12 \text{ mA/cm}^2$  e eletrodos de ADE|ADE.



**Fonte:** (AUTOR, 2012).

De acordo com o gráfico 4.11, é possível observar que, neste processo eletroquímico, houve degradação significativa dos compostos orgânicos nos primeiros 15 minutos, no tempo restante da reação manteve-se praticamente constante, havendo assim uma pequena redução dos parâmetros. Portanto, não é viável manter a reação durante as duas horas de reação, já que para um tratamento a nível industrial, iria aumentar consideravelmente o custo operacional.

### 4.3 Aplicação dos sistemas de tratamento associados

Após encontrar as melhores condições para as reações de Fenton, variando as concentrações de  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e para as reações Eletroquímicas, variando o cátodo e a densidades de corrente, foi feito um novo estudo associando as tecnologias, a fim de atingir níveis de DQO, COT e Turbidez. No qual os valores destes parâmetros estejam no limite para

descarte de efluentes nos corpos receptores na legislação Federal, através da Resolução do CONAMA e Estadual através do Decreto nº 6.200/1985.

Este estudo foi realizado da seguinte forma:

1- Inicialmente, tratou-se o efluente sintético através do sistema Eletroquímico ADE|ADE e, em seguida, finalizou-se o tratamento através da reação de Fenton;

2- Inicialmente, tratou-se o efluente através da reação de Fenton e, em seguida, completou-se o tratamento com o processo Eletroquímico;

3- Finalmente avaliou-se a eficiência das duas tecnologias simultâneas.

Os dados de DQO, COT e Turbidez são apresentados nas tabelas 4.4.a, 4.4.b, 4.4.c, com a reação Eletroquímica e, logo após, a reação de Fenton.

**Tabela 4.4.a-** Reação Eletroquímica

<b>Amostras</b>	<b>0</b>	<b>15</b>	<b>30</b>	<b>45</b>	<b>60</b>	<b>90</b>	<b>120</b>	<b>Rendimento</b>
<b>Turbidez</b>	861	539	448	359	269	130	130	<b>84%</b>
<b>DQO</b>	859	781	637	600	508	309	238	<b>72%</b>
<b>COT</b>	78	54	43	36	31	24	21	<b>73%</b>
<b>Volt</b>	6,1	5,7	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	-----
<b>pH</b>	5,3	3,9	3,8	3,8	3,8	3,8	3,5	-----

**Fonte:** (AUTOR, 2012).

**Tabela 4.4.b-** Reação de Fenton

<b>Amostras</b>	<b>120/0*</b>	<b>15</b>	<b>30</b>	<b>45</b>	<b>60</b>	<b>90</b>	<b>120</b>	<b>Rendimento</b>
<b>Turbidez</b>	130	131	135	135	134	129	128	<b>1%</b>
<b>DQO</b>	238	76	57	56	47	37	42	<b>82%</b>
<b>COT</b>	21	15	19	19	19	14	10	<b>51%</b>
<b>pH</b>	3,5	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	-----

(\*) Após o término da reação Eletroquímica (120 minutos), iniciou (0 minuto) a reação de Fenton com o mesmo efluente.

**Fonte:** (AUTOR, 2012).

**Tabela 4.4.c –** Resultado final do tratamento Eletroquímico seguido de Fenton

<b>Análises</b>	<b>Efluente Inicial</b>	<b>Efluente após Eletroquímica</b>	<b>Rendimento após Eletroquímico</b>	<b>Efluente após Eletroquímico seguido de Fenton</b>	<b>Rendimento Eletroquímico seguido de Fenton</b>
<b>Turbidez (NTU)</b>	861	130	<b>84%</b>	128	<b>85%</b>
<b>DQO (mg/L)</b>	859	238	<b>72%</b>	42	<b>95%</b>
<b>COT (mg/L)</b>	78	21	<b>73%</b>	10	<b>86%</b>

**Fonte:** (AUTOR, 2012).

Com a aplicação da tecnologia Eletroquímica seguida de Fenton obteve-se a redução considerável dos valores de Turbidez, DQO e COT, adequando o efluente para descarte. Este procedimento é particularmente interessante, uma vez que, inicialmente o processo eletroquímico remove a maior parte do material orgânico particulado através da eletroflotação, em seguida, a reação de Fenton degrada o material solúvel.

Os dados de DQO, COT e Turbidez do tratamento da reação de Fenton seguido pelo eletroquímico são apresentados nas tabelas 4.5.a, 4.5.b, 4.5.c, com reação de Fenton seguida de reação Eletroquímica.

**Tabela 4.5.a-** Reação de Fenton

<b>Amostras</b>	<b>0</b>	<b>15</b>	<b>30</b>	<b>45</b>	<b>60</b>	<b>90</b>	<b>120</b>	<b>Rendimento</b>
<b>Turbidez</b>	825	627	595	577	566	564	554	<b>32%</b>
<b>DQO</b>	811	181	162	158	128	123	120	<b>85%</b>
<b>COT</b>	90	16	19	19	20	18	18	<b>79%</b>
<b>pH</b>	5,3	3,0	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	-----

**Fonte:** (AUTOR, 2012).

**Tabela 4.5.b-** Reação Eletroquímica

<b>Amostras</b>	<b>120/0*</b>	<b>15</b>	<b>30</b>	<b>45</b>	<b>60</b>	<b>90</b>	<b>120</b>	<b>Rendimento</b>
<b>Turbidez</b>	554	473	324	258	174	115	52	<b>90%</b>
<b>DQO</b>	120	123	122	113	107	110	115	<b>4%</b>
<b>COT</b>	18	15	17	18	18	18	15	<b>1%</b>
<b>Volt</b>	2,9	2,9	2,9	2,9	3,4	3,6	4,0	-----
<b>pH</b>	2,9	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,4	-----

(\*) Após o término da reação de Fenton (120 minutos), iniciou (0 minuto) a reação Eletroquímica com o mesmo efluente.

**Fonte:** (AUTOR, 2012).

Os dados do tratamento do efluente através das duas tecnologias aplicadas simultaneamente são apresentados na tabela 4.5.c, e os resultados obtidos foram muito próximos ao das tecnologias empregadas separadamente. Nesse caso avaliando-se a relação eficiência e custo operacional, seria mais viável aplicar a tecnologia eletroquímica por alguns poucos minutos fazendo um pré-tratamento do efluente e, em seguida, a reação de Fenton para adequação final do efluente para descarte.

**Tabela 4.5.c** – Resultado final do tratamento de Fenton seguido de Eletroquímico

<b>Análises</b>	<b>Efluente Inicial</b>	<b>Efluente após Fenton</b>	<b>Rendimento após Fenton</b>	<b>Efluente após Fenton seguido de Eletroquímico</b>	<b>Rendimento Fenton seguido de Eletroquímico</b>
<b>Turbidez</b>	825	554	<b>32%</b>	52	<b>93%</b>
<b>DQO</b>	811	120	<b>85%</b>	115	<b>85%</b>
<b>COT</b>	90	18	<b>79%</b>	18	<b>79%</b>

**Fonte:** (AUTOR, 2012).

Ao analisar os resultados finais de Turbidez, DQO e COT obtidos pelo tratamento Eletroquímico seguido de Fenton, 85%, 95% e 86% respectivamente, e Fenton seguido de eletroquímico 93%, 85% e 79% respectivamente, podemos observar que a tecnologia Eletroquímica seguido de Fenton apresentou melhor resultado. De fato, iniciando-se o processo com a tecnologia Eletroquímica tem-se a rápida flotação do material particulado, eliminando a maior parte da carga orgânica da solução. Nesse estudo a reação Eletroquímica foi conduzida por duas horas, o qual comprova a eficiência nos primeiros 15 minutos de reação. Iniciando-se o tratamento pela reação de Fenton, a Turbidez foi parcialmente reduzida, devido à agitação constante durante a reação, o que levou a dissolução e desestabilização do material particulado, sendo depois necessárias duas horas de eletroflotação para remoção satisfatória do material em suspensão.

#### **4.4 Reação eletro-fenton**

A reação Eletroquímica pode ser empregada associada à reação de Fenton para gerar os reagentes de Fenton ou para catalisar a reação, regenerando  $Fe^{2+}$  através da redução do  $Fe^{3+}$ . Neste estudo a eficiência da tecnologia eletroquímica na regeneração do  $Fe^{2+}$  foi avaliada através da reação de fenton simultânea a eletroquímica empregando-se os sistemas ADE|ADE, ADE|Ti e ADE|Feltro. Os dados da Turbidez, DQO e COT são apresentados nas tabelas 4.6.a, 4.6.b e 4.6.c, e o resumo das eficiências apresentados na tabela 4.7.

**Tabela 4.6.a** – Resultado do tratamento Eletro-Fenton (ADE|ADE + Fenton)

<b>Amostras</b>	<b>0</b>	<b>15</b>	<b>30</b>	<b>45</b>	<b>60</b>	<b>90</b>	<b>120</b>	<b>Rendimento</b>
<b>Turbidez</b>	840	72	71	64	55	54	52	<b>93%</b>
<b>DQO</b>	751	117	102	108	101	106	99	<b>86%</b>
<b>COT</b>	57	11	16	14	15	12	9	<b>82%</b>
<b>Volt</b>	3,9	4,1	4,1	4,1	4,2	4,3	4,6	-----
<b>pH</b>	5,4	2,9	2,9	3	2,9	3	2,9	-----

Fonte: (AUTOR, 2012).

**Tabela 4.6.b** – Resultado do tratamento Eletro-Fenton (ADE|Ti + Fenton)

<b>Amostras</b>	<b>0</b>	<b>15</b>	<b>30</b>	<b>45</b>	<b>60</b>	<b>90</b>	<b>120</b>	<b>Rendimento</b>
<b>Turbidez</b>	805	50	44	41	48	58	78	<b>90%</b>
<b>DQO</b>	730	119	113	108	97	96	97	<b>86%</b>
<b>COT</b>	92	16	16	15	16	16	16	<b>81%</b>
<b>Volt</b>	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,0	4,0	-----
<b>pH</b>	5,3	3,0	3,0	2,9	2,9	2,9	2,9	-----

Fonte: (AUTOR, 2012).

**Tabela 4.6.c** – Resultado do tratamento Eletro-Fenton (ADE|Filtro + Fenton)

<b>Amostras</b>	<b>0</b>	<b>15</b>	<b>30</b>	<b>45</b>	<b>60</b>	<b>90</b>	<b>120</b>	<b>Rendimento</b>
<b>Turbidez</b>	848	44	39	35	30	30	28	<b>96%</b>
<b>DQO</b>	807	128	129	118	126	130	110	<b>86%</b>
<b>COT</b>	96	18	17	18	15	19	17	<b>82%</b>
<b>Volt</b>	4,7	4,6	4,4	4,6	5,0	4,9	4,9	-----
<b>pH</b>	5,4	2,9	2,9	2,9	2,8	2,8	2,8	-----

Fonte: (AUTOR, 2012).

**Tabela 4.7** – Rendimento dos processos Eletro-Fenton

<b>Análises</b>	<b>ADE ADE + Fenton</b>	<b>ADE Ti + Fenton</b>	<b>ADE Filtro + Fenton</b>
<b>Turbidez</b>	<b>93%</b>	<b>90%</b>	<b>96%</b>
<b>DQO</b>	<b>86%</b>	<b>86%</b>	<b>86%</b>
<b>COT</b>	<b>82%</b>	<b>81%</b>	<b>82%</b>

Fonte: (AUTOR, 2012).

Dos sistemas ADE|ADE + Fenton e ADE|Filtro + Fenton foram os que apresentaram melhores resultados. No caso do sistema ADE|ADE, possivelmente devido ao efeito

eletrocatalítico do ADE (cátodo) para a liberação de gás, e o feltro de carbono, devido à regeneração do íon  $\text{Fe}^{2+}$ .

Na avaliação de um processo Eletroquímico, o consumo de energia pode determinar a viabilidade ou não da aplicação desse processo. O consumo energético dos processos Eletroquímicos associados à reação de Fenton foi calculado utilizando os dados das tabelas 4.6.a; 4.6.b e 4.6.c, e aplicados na equação 4.1 e os resultados obtidos estão apresentados na tabela 4.8.

$$\text{Consumo de Energia} = \left[ \frac{V \times A \times t}{V_s} \right] \quad (4.1)$$

onde:  $t$  é o tempo da reação Eletroquímica (h);  $A$  (ampéres) e  $V$  (volts) são a corrente e o potencial do sistema Eletroquímico; e  $V_s$  é o volume da solução (L).

**Tabela 4.8**– Consumo energético nas reações Eletro-Fenton

<b>Consumo energético em Wh/L</b>			
<b>Densidade/Ânodo</b>	<b>ADE Feltro</b>	<b>ADE ADE</b>	<b>ADE Ti</b>
<b>3,12 mA/cm<sup>2</sup></b>	3,78	3,34	3,25

**Fonte:** (AUTOR, 2012).

Dos sistemas estudados, a composição ADE|Ti apresentou menor consumo energético, mas também a menor eficiência no tratamento do efluente. Já, comparando-se as composições ADE|ADE e ADE|Feltro, ambos apresentaram a mesma eficiência no tratamento do efluente, mas o sistema ADE|ADE apresentou menor consumo energético. Embora o ADE seja um material de custo bastante superior ao do feltro de carbono, a sua aplicação se justifica, devido à elevada estabilidade química e mecânica.

## 5 CONCLUSÕES

Os processos de Fenton e Eletroquímico, utilizados no tratamento de efluentes, apresentam grande eficiência na oxidação de uma ampla variedade de compostos orgânicos. De acordo com esses processos, alguns fatores podem influenciar na velocidade de degradação, como a estrutura química do contaminante, pH, concentração de ferro e de peróxido de hidrogênio, a carga orgânica presente, a densidade de corrente e o tipo de eletrodo. A simplicidade de aplicação dos processos e sua alta eficiência de degradação são seus principais atrativos.

A eficiência do tratamento de efluente da indústria de processamento de coco, através da reação de Fenton, apresentou uma forte dependência da concentração dos reagentes de Fenton, tendo sido obtido a remoção máxima de 99%, 88% e 86% para as análises de Turbidez, DQO e TOC respectivamente, após duas horas de reação, utilizando-se as seguintes concentrações de  $\text{Fe}^{2+} = 0,5 \text{ mmol/L}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2 = 100 \text{ mmol/L}$ , com pH controlado em torno de  $3,0 \pm 0,1$ . Essas reduções foram obtidas após a reação de Fenton seguida de sedimentação.

Nos estudos Eletroquímicos, foi avaliada a influência do material catódico no tratamento do efluente de coco, e observou-se que o sistema ADE|ADE (ânodo|cátodo) apresentava maior eficiência em comparação com ADE|Ti e ADE|Feltro, tendo sido obtido a redução de 93%, 86% e 82% respectivamente, para as análises de Turbidez, DQO e COT. A maior eficiência do par ADE|ADE foi associada às propriedades eletrocatalíticas do material para a geração de gases (oxigênio e hidrogênio) que contribui significativamente no tratamento do efluente através da eletroflotação dos compostos particulados.

Empregando-se os processos associados, obteve as seguintes reduções, ilustradas na tabela 5.1 abaixo.

**Tabela 5.1 - Avaliação dos processos**

<b>Processos</b>	<b>Eletroquímico seguido de Fenton</b>	<b>Fenton seguido de Eletroquímico</b>	<b>Eletroquímico + Fenton</b>
<b>Turbidez</b>	<b>85%</b>	<b>93%</b>	<b>93%</b>
<b>DQO</b>	<b>95%</b>	<b>85%</b>	<b>86%</b>
<b>COT</b>	<b>86%</b>	<b>79%</b>	<b>82%</b>

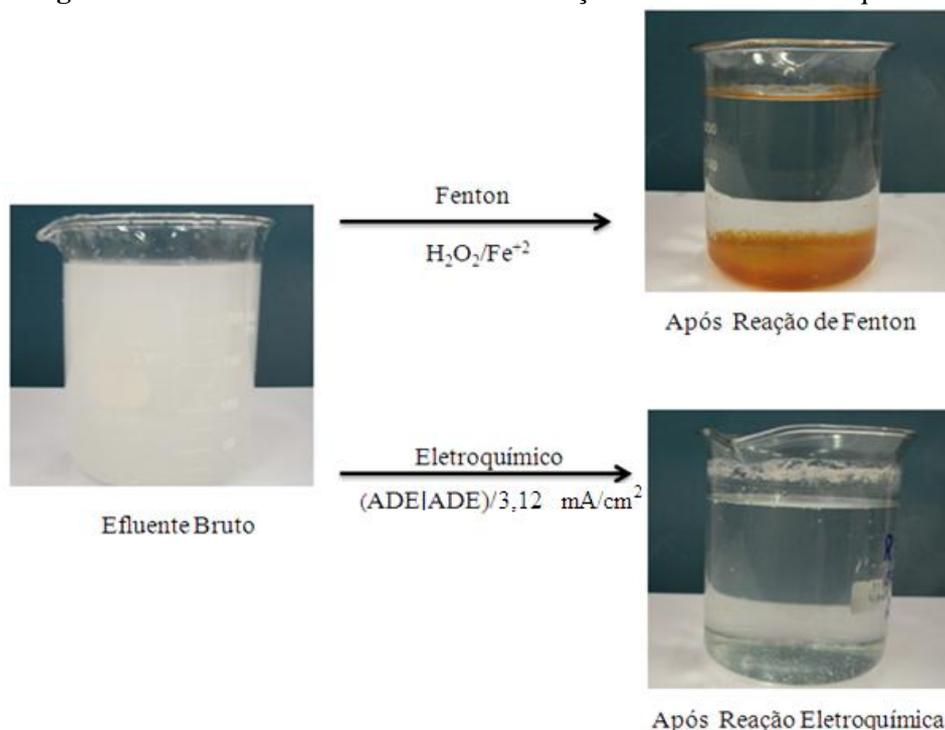
Fonte: (AUTOR, 2012).

Nesse estudo, verificou-se uma diferença pouco significativa na eficiência entre os processos empregados. Nesse caso, avaliando-se a relação eficiência/custo operacional, seria mais viável aplicar a tecnologia Eletroquímica por 15 minutos fazendo um pré- tratamento do efluente e, em seguida, a reação de Fenton para adequação final do efluente para descarte.

Comparando-se a eficiência dos materiais eletródicos no tratamento do efluente, simultânea à reação de Fenton, também não se verificou diferença significativa, tendo os sistemas ADE|ADE + Fenton e ADE|Feltro + Fenton apresentado os melhores resultados. No caso do sistema ADE|ADE, possivelmente devido ao efeito eletrocatalíticos do ADE (cátodo) para a liberação de gás; e o feltro de carbono devido à regeneração do íon  $\text{Fe}^{2+}$ . O sistema ADE|ADE apresentou menor consumo energético.

A comparação entre a eficiência do processo Eletroquímico e a reação de Fenton no tratamento da indústria de coco fica mais evidente observando a figura 5.1. Embora as reduções dos parâmetros analisados tenham sido muito próximas, a reação de Fenton gera uma grande quantidade de lodo ( $\text{FeO}_x$ ) que exige um descarte adequado, e no processo eletroquímico tem-se flotação do material particulado para a superfície da solução. Nesse caso, parte da eficiência do tratamento se deve à transferência de fase do composto poluente.

**Figura 5.1** - Efluente bruto tratado com as reações de Fenton e Eletroquímica



**Fonte:** (AUTOR, 2012).

A aplicação dos processos associados pode diminuir significativamente o lodo gerado na reação de Fenton, e na reação Eletroquímica o material é flotado. Futuros estudos deverão ser realizados visando mensurar a influência das tecnologias associadas nos resíduos sólidos gerados.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, F. A. P.; ROSA, M. F. **Aproveitamento industrial do coco seco**. 01 edição. Aracaju: Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, v. 01, p. 58-65. 2002.
- AGRIANUAL. **Anuário Estatístico da Agricultura Brasileira**. Coco-da-bahia. São Paulo: FNP Consultoria & Comércio, 2006.
- ALTENHOFEN, C. G.; RODRIGUES, M. A. S.; GONÇALVES, E. **Aplicação do reagente de Fenton no tratamento de efluentes de curtumes**. Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas –Feevale. Novo Hamburgo –RS, 2011.
- ANDRADE, J. A. **Otimização da reação de Fenton visando aplicações na remediação in-situ e ex-situ de águas subterrâneas**. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química Campinas, SP: [s.n], 2005.
- APHA/AWWA - American Public Health Association/American Water Works Association. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of water and wastewater**, 20a edithion, Washington, 1998.
- ARAUJO, A. L. P.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G. **Scientia Plena** 5, 074201 , 2009.
- BING IMAGES. **Cocos nucifera flower**. 2011. Disponível em: <<http://wildlifeofhawaii.com/flowers/1111/cocos-nucifera-coconut-palm>> Acesso em 21/03/2011
- BRILLAS, E.; MUR, E.SAULEDA, R.;SANCHEZ, L.; PERAL, J.;DOMÉNECH, X.; CASADO, J. **Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes**. Appl. Catal. B: Environ. 16 (1998).
- CALLADO, N. H.; PAULA, D. R. **Gerenciamento de resíduos de uma indústria de processamento de coco - estudo de caso**. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999, Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: ABES. p. 1-10, 1999.
- CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. **Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability**. Water Research, v. 35, p. 1047-1051, 2001.
- CIMM. **Efluentes Industriais**. 2011. Disponível em: <[http://www.cimm.com.br/portal/material\\_didatico/3669-efluentes-industriais](http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/3669-efluentes-industriais)>. Acesso em: 31/03/2011
- COELHO, M.A.Z. *et al.* **Aproveitamento de resíduos agroindustriais: produção de enzimas a partir da casca de coco verde**. Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos. Curitiba, v.19, n.1, p.37-42, 2001.
- COMNINELLIS C., DE BATTISTI A., **Electrocatalysis In Anodic Oxidation Of Organics With Simultaneous Oxygen Evolution**. Journal Chim. Phys. 1996. 93(4): p. 673-679.
- COMNINELLIS C. H., PULGARIN, C., 1991. **Anodic oxidation of phenol for waste water treatment**. Journal of Applied Electrochemistry. 21, 703-708.

CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. **Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação**. Química Nova, v.3, São Paulo - SP, 2004.

CUENCA, M A. G. **Importância econômica do coqueiro**. In: FERREIRA, J. M. S.; ARWICK, D. R. N.; SIQUEIRA, L. A. (Ed.). *A cultura do coqueiro no Brasil*. 2.ed.

DE JULIO, M.; NEVES, E. F. de A.; TROFINO, J. C.; DI BERNARDO, L. **Emprego do reagente de fenton como agente**. Eng. Sanit. Ambient., São Paulo, v. 11, n. 3, p.260-268, set. 2006.

DEL CANÍZIO, J. A. PALMERAS: **100 gêneros e 300 espécies**. Ediciones Mundi – Prensa, S.A, Barcelona – Espanha. 2002. 350p.

DU, Y.; ZHOU, M.; LEI, L.; 2006; “**Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process**”; *J. Haz. Mat. B*; 136, 859-865.

EMBRAPA. **Biodegradação da fibra da casca de coco**. Virtual Books, 2004. 45p.

ERIC, J. R.; **Eletech Research**. 1998, 625.

FAO- DEPARTAMENTO DE AGRICULTURA DA ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA AGRICULTURA E ALIMENTAÇÃO. 2006.

FERNANDES, L. **A água doce no Brasil**. 17 de Novembro de 2009. Disponível em: <<http://www.webartigos.com>> Acesso em: 31 de Março de 2011.

FORNAZARI, A. L. T.; MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MOTHEO, A. J. **Aplicação da Degradação Eletroquímica de Efluentes Composto por Misturas de Fenol - Formaldeído**. Key elements for a sustainable world: energy, water and climate change. São Paulo/BR – Maio, 20-22 – 2009.

FÓTI, D. G.; COMNINELLIS, CH.; PERRET, A. and HAENNI, W.; **Electroc. and Solid State Letters**, 2, 228, 1999.

FRANCISCO, W. C. **Água**. 2011. Disponível em: <<http://www.brasilecola.com/geografia/agua.htm>>. Acesso em 31/03/2011.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T. e DURÁN, N. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. Universidade Estadual de Campinas, SP, 2000.

FREMOND, Y.; ZILLER, R.; De LAMOTHE, M. N. **El cocotero: técnicas agrícolas y producciones tropicales**. Barcelona: Editorial Blume, 1975. 236p.

GALVEZ, J. B.; RODRIGUEZ, S. M.; GASCA, E. C. A.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. **Purificación de água por fotocatalisis heterogênea: estado Del arte In: Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogênea**. La Plata, Digital Graf, 2001

GAZETA DE ALAGOAS. **Cultura do coco agoniza em Alagoas**. Gazeta de Alagoas, Caderno Municípios, p D13, 30 de março de 2008.

GOMES, L. M. **Tratamento de efluentes da indústria de coco utilizando os processos de fenton e eletroquímico**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas. Alagoas, 2012.

JONES, D. L. **Palmeiras del mundo**. Ediciones Omega, S.A. Barcelona – Espanha, 1999. 290p.

JORNALLIVRE. **Mata dos Cocais**. Disponível em: <<http://www.jornallivre.com.br/182332/tudo-sobre-mata-dos-cocais.html>>. Acesso em: 20/03/2011.

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADNOCHENKO, V., 2000, “**Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>)**”. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2162-2168.

KWON, B. G.; LEE, D. S.; KANG, N.; YOON, J. **Characteristics of pchlorophenol oxidation by Fento’s reagent**. *Water Research*, v. 33, p. 2210- 2118, 1999.

LIMA, D. M.; COLUGNATI, F. A. B.; PADOVANI, R. M.; AMAYA, D. B. R.; SALAY, E.; GALEAZZI, M. A. M. **Tabela brasileira de composição de alimentos / NEPA-UNICAMP**. - T113 Versão II. - 2. ed. - Campinas, SP: NEPA-UNICAMP, 2006. 113p.

LIN, S.; GUROL, M. D.; *Wat. Sci. Tech.* 1996, 34, 57.

LIPP, L.; PLETCHER, D.; *Electrochim. Acta.* 1997, 42, 1091.

LORENZI, H. **Árvores Brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. Editora Plantarum LTDA – Nova Odessa – SP/Brasil. 1992. 277p.

LORENZI, H.; MOREIRA, S. H. **Plantas ornamentais no Brasil – herbáceas, arbustivas e trepadeiras**. Editora Plantarum LTDA – Nova Odessa – SP / Brasil 2001. 1120p.

MALIK, P.K.; SAHA, S;K.; 2003; “**Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst**”. *Separ. Pur. Technol.*; 3, 241-250.

MANDALL, A.; OJKA, K.; DE, A.K.; BHATTACHARJE, E. 2004. “**Removal of catechol from aqueous solution by advanced photo-oxidation process**”. *Chem. Eng. J.*; 102, 203-208.

MIRAPALHETA, A.; SANTOS, A. C.; TONHOLO, J.; SOLETTI, J.I.; ZANTA, C.L.P.S. **Desenvolvimento de reatores eletroquímicos para tratamento de efluentes da indústria do petróleo**. 4º DPETRO, Campinas, SP, 2007.

NAVES, F. L. **Utilização de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes a base de resina fenólica, proveniente de indústria de tintas e derivados**. Dissertação de Mestrado em Processos Catalíticos e Biocatalíticos, Escola de Engenharia de Lorena. São Paulo, 2009. 24p.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA R. D. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton**. Química Nova, Vol. 30, No. 2, 400-408, Araraquara – SP, 2007.

OLIVEROS, E.; LEGRINI, O.; HOHL, M.; MULLER, T.; BRAUN, A. M. **Industrial waste water treatment large scale development of a light – enhanced Fenton reaction, chemical Engineering and Processing**. Chemical Research, v. 36, p. 397 – 405, 1997.

PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; *Chemosphere* 2005, 58, 1107.

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, applied catalysis B**. Environmental, v. 47, p. 219 – 256, 2004.

PÉREZ M.; TORRADES, F.; HORTAL, J.A.G.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. *Appl. Catal. B*. 2002, 36,33.

PEROXITEC. **Tecnologias Disponíveis**. PUC-Rio. Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia. Disponível em:<<http://www.bescope.com.br/bescope/projetos/peroxitec/pservicos.php?op=2>>. Acesso em: 25/03/2011

PIGNATELLO, J.J.; OLIVEIROS, E.; MACKAY, A. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 36, 1.

PLETCHER, D.; De LEON, P.; *J. Appl. Electrochem.* 1995, 25, 307.

QIANG, Z.; CHANG, J-H.; HUANG, C-P. **Electrochemical regeneration of Fe<sup>2+</sup> in Fenton oxidation processes**. Water Research 37 (2003) 1308–1319

SHIMADZU. **Manual básico de manutenção do Analisador de Carbono Orgânico Total. TOC-V CPN, [1999]**.

SILVA, P. C. F. **Tratamento eletrolítico de resíduos líquidos gerados em indústria mecânica fabricante de equipamentos para produção de petróleo**. Dissertação de Mestrado em Sistemas de Gestão, Universidade Federal Fluminense. Rio de Janeiro, 2005. 40p.

SILVESTRE, T. **Sbrigati in cucina**. 2010. Disponível em: <<http://teresasilvestri.blogspot.com.br/2010/10/bolos-com-coco-inesqueciveis.html>>. Acesso em: 21/03/2011

SOBRINHO, M. A. M. **Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento de Águas Residuárias**. Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química. 2011.

SUN, J.H.; SUN, S.P., FAN, M.H.; GUO, H. Q.; QIAO, L. P.; SUN, R. X.; 2007; “**A Kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process**”. *J. Haz. Mat.*; 148, 172-177.

TEIXEIRA, C. P. A. B. **Destruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando fotocatalise heterogênea.** 1997. 88p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Cível, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP 1997.

TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H. D.; PERAL, J.; *Chemosphere* 2003, 53, 1211.

VLYSSIDES, A. G.; ISRAILIDES, C. J. *Environ. Poll.* 1997, 97, 147.

VON SPERLING, M. V. **Lagoas de Estabilização: Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias,** vol. 3. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1998.

ZANTA, C. L. P. S. **Catalise redox heterogênea: O uso de Anodos Dimensionalmente Estáveis na oxidação de Olefinas.** Tese (Doutorado). Depto de Química da Faculdade de Filosofia de Ciências e Letras, Ribeirão Preto, 2000.

ZANTA, C. L. P. S. ; FRIEDRICH, L. C. ; MACHULEK Jr., A. ; HIGA, K. M. ; QUINA, F. H. . **Surfactant Degradation by a Catechol-Driven Fenton Reaction.** *Journal of Hazardous Materials* (Print), v. 178, p. 258-263, 2008.

ZUCCARI, M. L.; GRANER, C. A. F.; LEOPOLDO, P. R. **Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo.** Engenharia de Agricultura. Botucatu, São Paulo, Vol. 20, n. 4, 2005, p 69-82.

