

LEONILDE CRISTINA DE PINHO MORAIS

**AVALIAÇÃO DA TRATABILIDADE DE EFLUENTES DA
INDÚSTRIA DE CURTUMES
POR OXIDAÇÃO QUÍMICA E BIOLÓGICA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia
da Universidade do Porto para obtenção do grau de
Doutor em Engenharia Química

Sob a supervisão de

Professor Doutor Carlos Albino Veiga da Costa

Doutor Rui Alfredo da Rocha Boaventura

Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia
da Universidade do Porto

Professora Doutora Elisa Maria Rodrigues Ramalho

Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia
do Instituto Politécnico do Porto

AGRADECIMENTOS

Desejo agradecer, em primeiro lugar, aos Professores Carlos Costa, Rui Boaventura e Elisa Ramalho, pela permanente disponibilidade e forma como sempre me ajudaram no decorrer do trabalho.

Agradeço ao Engenheiro Beleza, Rosária e Marta, do Centro de Estudos de Águas do ISEP, pela forma como me receberam e proporcionaram as melhores condições na realização de uma parte do trabalho experimental.

Também ao Laboratório de Tecnologia do ISEP, desejo agradecer todo o apoio que me foi prestado.

Ao Engenheiro Crispim agradeço, além de toda a literatura fornecida, a “matéria-prima” para a realização do trabalho.

Ao CIEA e ao ISEP quero também agradecer a ajuda disponibilizada.

Uma palavra de agradecimento sincero às colegas do Departamento de Engenharia Química do ISEP que me ajudaram e incentivaram nas fases mais difíceis do trabalho.

Finalmente, ao Gil e ao Diogo, por terem sido, cada um à sua maneira, ajudas verdadeiramente preciosas.

SUMÁRIO

Com este trabalho pretendeu-se avaliar a possibilidade de utilização da oxidação química com reagente de Fenton e da combinação da oxidação química e biológica, como possíveis soluções para o tratamento de efluentes de recurtume/tinturaria, produzidos na indústria de curtumes.

Numa primeira fase, estudou-se a aplicação do processo Fenton na oxidação de agentes de recurtume/tinturaria - dois corantes (Acid Black 210 e Bordeaux BV), um tanino vegetal (extracto de Acácia), um tanino sintético (Relugan RE) e um agente de engorduramento (Lipsol EMK). Para determinar a gama óptima dos valores dos parâmetros considerados como tendo influência na oxidação Fenton (pH, temperatura, $[H_2O_2]$ e razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$)), realizaram-se experiências de oxidação com o corante Acid Black 210 recorrendo à experimentação factorial (planos factoriais). O factor mais condicionante da oxidação deste corante é a concentração de H_2O_2 , logo seguido da razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$). Os melhores resultados (cerca de 95% de remoção de COT) foram obtidos para os valores mais elevados de $[H_2O_2]$, razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$) e pH, respectivamente 3,19 g/L, 1:3 (m/m) e 4.

Uma nova série de experiências de oxidação realizada com todos os agentes de recurtume/tinturaria segundo um novo plano factorial a dois níveis, em que se fixou o pH, permitiu verificar que, para os dois corantes em estudo, as variáveis que influenciam a oxidação, com significado estatístico, são a $[H_2O_2]$ e a razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$); na oxidação do extracto de Acácia, a $[H_2O_2]$ é a variável que condiciona o processo e na oxidação dos restantes agentes é a razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$). Este segundo desenho factorial do tipo 2^3 foi expandido, constituindo um desenho composto central (CCD), e permitiu estabelecer uma relação polinomial quadrática entre as variáveis em questão e determinar assim as condições óptimas para cada variável. As remoções de COT mais elevadas foram 97,7%

para o corante Acid Black 210, 93,1% para o corante Bordeaux BV, 95% para o extracto de Acácia, 99% para o Relugan RE e 98% para o Lipsol EMK.

Numa segunda fase, o estudo incidiu sobre um efluente real, em particular sobre as possibilidades da oxidação Fenton ou de uma combinação de oxidação química e biológica, reduzir a carga orgânica para limites legais. Avaliou-se a tratabilidade pelo processo Fenton após um tratamento prévio de coagulação química, determinando a gama óptima das principais variáveis operatórias do processo de oxidação ($[H_2O_2]$, razão ($Fe^{2+}:H_2O_2$) e temperatura). A etapa de coagulação/filtração reduziu a CQO e o COT em cerca de 49%, e o processo Fenton, para $pH = 3,5$, temperatura = $20^\circ C$, $[H_2O_2] = 14,88$ g/L e razão ($Fe^{2+}:H_2O_2$)=1:10 (m/m), reduziu o COT em 80,8%.

Comparou-se a oxidação pelos processos Fenton e foto-Fenton, concluindo-se que, nas condições operatórias experimentadas ($pH = 3,5$, temperatura = $20^\circ C$, razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$) igual a 1:5 e $[H_2O_2] = 7,44$ g/L e $14,88$ g/L) o processo foto-Fenton não trouxe vantagem, quer em termos de remoção de CQO, quer de COT.

A oxidação biológica em regime aeróbio não conduziu a resultados completamente satisfatórios, embora as reduções na CQO e no COT fossem de 69 e 72%, respectivamente. Avaliou-se a possibilidade do reagente de Fenton funcionar como etapa de afinação, oxidando o efluente do tratamento biológico. Nas condições testadas, a percentagem de remoção mais elevada que se obteve foi, apenas, cerca de 11%.

A oxidação Fenton como etapa anterior a um tratamento biológico aumentou a biodegradabilidade do efluente, atingindo-se valores finais de CQO e COT de 163 e 84 mg/L, respectivamente. A combinação da oxidação Fenton com processos de degradação biológica em regime aeróbio é uma solução interessante para o tratamento de efluentes de recurtume/tinturaria.

ABSTRACT

This work aimed to determine whether it is possible to use chemical oxidation, with the Fenton reagent, and to combine chemical and biological oxidation as treatment solutions for re-tanning/dyeing liquid effluents.

First, the Fenton process was studied for its capacity to oxidize the re-tanning/dyeing agents – Acid Black 210 dye, Bordeaux BV dye, a vegetable tannin (Acacia extract), a synthetic tannin (Relugan RE) and a fat-liquoring agent (Lipsol EMK).

Oxidation experiments were performed with Acid Black 210 dye, using experimental design (factorial experiments), to determine the optimal range of the factors known to influence Fenton oxidation (pH, temperature, $[H_2O_2]$ and $(Fe^{2+}:H_2O_2)$ ratio). The most relevant effect on the oxidation of Acid Black 210 dye was $[H_2O_2]$ followed by $(Fe^{2+}:H_2O_2)$ ratio. The best results (95% TOC removal) were found for the higher values of $[H_2O_2]$, $(Fe^{2+}:H_2O_2)$ ratio and pH, respectively 3.19g/L, 1:3 and 4.

A new series of oxidation experiments performed on each re-tanning/dyeing agent, according to a new two-level factorial design and maintaining pH = 3.5, showed that the factors statistically influencing the oxidation were: $[H_2O_2]$ and $(Fe^{2+}:H_2O_2)$ ratio for the two dyes under study, $[H_2O_2]$ for Acacia extract, and $(Fe^{2+}:H_2O_2)$ ratio for the other agents. This three-factor (2^3) factorial plan was expanded to form a central composite design (CCD), whereby a quadratic polynomial expression relating the factors was obtained and the optimal range of values for each factor was found. The higher TOC removal values were 97.7% for Acid Black 210 dye, 93.1% for Bordeaux BV dye, 95% for Acacia extract, 99% for Relugan RE and 98% for Lipsol EMK.

The next step in this work was directed to the real effluent, in particular to assess the capacity of the Fenton process or a combination of the chemical and biological oxidation processes to reduce the real effluent's organic charge to within the legal limits. The Fenton process, after a chemical coagulation/filtration step, was applied to the real effluent and the optimal range of the oxidation process factors was determined. The chemical coagulation/filtration step reduced the values of the COD and TOC by 49%, and the Fenton process – with pH=3.5, temperature=20°C, [H₂O₂]=7.44 g/L and a (Fe²⁺:H₂O₂) ratio of 1:10 – reduced the TOC value by 80.8%.

The Fenton and photo-Fenton oxidation processes were compared and, within the studied experimental conditions (pH=3.5, temperature= 20°C, (Fe²⁺:H₂O₂) ratio of 1:5 and, [H₂O₂]=7.44g/L and 14.88), the photo-Fenton process did not reveal any advantages over the Fenton process in the reduction of TOC or COD.

The aerobic biological oxidation process did not lead to completely satisfactory results, although COD and TOC removal were 69% and 72%, respectively. The possibility of using the Fenton process, as a final treatment after biological oxidation, was not well succeeded. Under the studied experimental conditions, the highest TOC removal reached 11%.

The Fenton process, as a pre-treatment before biological oxidation, raised the effluent's biodegradability, and final values of COD and COT reached 163 and 84 mg/L respectively. The combined Fenton/aerobic biological oxidation process appears to be a promising solution for treating re-tanning/dyeing liquid effluents.

RÉSUMÉ

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'usage éventuel de l'oxydation chimique avec le réactif de Fenton et de la combinaison entre l'oxydation chimique et biologique, en tant que solutions possibles pour traiter les effluents de retannage/teinture.

Dans une première phase, nous avons étudié l'application du procédé Fenton à l'oxydation d'agents de retannage/teinture avec deux colorants (Acid Black 210 et Bordeaux BV), un tanin naturel (extrait d'acacia), un tanin synthétique (Relugan RE) et un agent de nourriture (Lipsol EMK). Pour déterminer la gamme optimale des facteurs considérés comme ayant une influence au niveau de l'oxydation Fenton (pH, température, $[H_2O_2]$ et quotient ($Fe^{2+} : H_2O_2$)), nous avons effectué des expériences d'oxydation avec le colorant Acid Black 210, en nous basant sur la méthode des plans d'expériences (plans factoriels). L'effet le plus conditionnant de l'oxydation du colorant Acid Black 210 est celui d' $[H_2O_2]$, suivi du quotient ($Fe^{2+} : H_2O_2$). Les meilleurs résultats (près de 95% d'enlèvement de COT) ont été obtenus pour les valeurs les plus élevées de $[H_2O_2]$, quotient ($Fe^{2+} : H_2O_2$) et pH, soit respectivement 3,19 g/L, 1:3 et 4.

Une nouvelle série d'expériences effectuée avec tous les agents de retannage/teinture, selon un nouveau plan factoriel à deux niveaux où le pH a été fixé, a permis de constater que pour les deux colorants étudiés, les facteurs qui ont une influence statistique considérable en termes d'oxydation sont l' $[H_2O_2]$ et le quotient ($Fe^{2+} : H_2O_2$); Pour l'oxydation de l'extrait d'acacia, l' $[H_2O_2]$ est le facteur qui conditionne le procédé et pour l'oxydation des agents restants, c'est le quotient ($Fe^{2+} : H_2O_2$). Ce deuxième plan factoriel à trois facteurs (2^3) a été développé, constituant un '*Central Composite Design*' (CCD), il a permis d'établir un rapport polynomial quadratique entre les facteurs en question et ainsi de déterminer la gamme de conditions optimales pour chaque facteur. Les enlèvements de COT

les plus élevés ont été de 97,7% pour le colorant Acid Black 210, de 93,1% pour le colorant Bordeaux BV, de 95% pour l'extrait d'acacia, de 99% pour le Relugan RE et de 98% pour le Lipsol EMK.

Dans une deuxième phase, l'étude a porté sur l'effluent réel, en particulier sur les possibilités d'oxydation Fenton ou d'une combinaison d'oxydation chimique et biologique, dans le but de ramener le taux organique aux limites légalement admises. Nous avons évalué la traitabilité par le procédé Fenton après un traitement préalable de coagulation chimique en déterminant la gamme optimale des principaux facteurs opératoires du procédé d'oxydation ($[H_2O_2]$, quotient ($Fe^{2+}:H_2O_2$) et température). L'étape de coagulation/filtrage a réduit la DCO et le COT de près de 49%, et le procédé Fenton à pH = 3,5, température = 20°C, $[H_2O_2]$ = 7,44 g/L et quotient ($Fe^{2+}:H_2O_2$)=1:10, le COT a été réduit de 80,8%.

On a comparé l'oxydation par les procédés Fenton et photo-Fenton et on a conclu que dans les conditions opératoires expérimentées (pH = 3,5, température = 20°C, quotient ($Fe^{2+}: H_2O_2$) égal à 1:5 et $[H_2O_2]$ = 7,44 g/L et 14,88 g/L) le procédé photo-Fenton n'a présenté aucun avantage, que ce soit en termes d'enlèvement de DCO ou de COT.

Les résultats de l'oxydation biologique en régime aérobie n'ont pas été entièrement satisfaisants malgré les réductions de DCO et de COT, de 69 et 72% respectivement. Nous avons évalué la possibilité d'utiliser le réactif de Fenton en tant qu'étape d'affinage, oxydant l'effluent du traitement biologique. Dans les conditions testées, le pourcentage d'enlèvement le plus élevé que nous avons obtenu, n'a été que de 11% environ.

L'oxydation Fenton en tant qu'étape précédant un traitement biologique a augmenté la biodégradabilité de l'effluent, les valeurs finales de DCO et de COT étant de 163 et 84 mg/L, respectivement. La combinaison entre l'oxydation Fenton et les procédés de dégradation biologique en régime aérobie est une solution intéressante pour traiter les effluents de retannage/teinture.

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	v
RÉSUMÉ.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS.....	ixx
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objectivo e justificação do trabalho.....	2
1.2 A indústria dos curtumes.....	3
1.2.1 A indústria dos curtumes em Portugal.....	5
1.2.1.1 Caracterização do sector.....	6
1.2.1.2 Produção e evolução do sector.....	6
1.2.1.3 Etapas do processo de transformação de peles.....	9
1.2.2 A indústria dos curtumes e o meio Ambiente.....	12
CAPÍTULO 2 - ESTADO ACTUAL DE CONHECIMENTOS.....	21
2.1 Alternativas tecnológicas.....	22
2.1.1 Processo de fabrico.....	22
2.1.2 Resíduos sólidos.....	24
2.1.3 Efluentes líquidos.....	24

CAPÍTULO 3 - OXIDAÇÃO QUÍMICA E BIOLÓGICA DE ÁGUAS RESIDUAIS 29

3.1 Processos convencionais de oxidação química	31
3.2 Processos avançados de oxidação química (PAO)	35
3.2.1 Processo Fenton.....	39
3.2.1.1 Mecanismo da reacção.....	40
3.2.1.2 Cinética da reacção.....	46
3.2.1.3 Eficiência e velocidade da reacção.....	48
3.2.1.4 Factores que controlam a reacção.....	49
a) pH.....	49
b) Temperatura	52
c) Concentração de ferro	53
d) Concentração de peróxido de hidrogénio.....	55
3.2.1.5 Precipitação no processo de Fenton.....	56
3.2.1.6 Aplicações do reagente de Fenton.....	57
3.2.1.7 Vantagens e desvantagens na aplicação do reagente de Fenton.....	63
3.2.2 Processo Foto-Fenton.....	66
3.2.2.1 Mecanismo do processo.....	66
3.2.2.2 Factores que influenciam o processo Foto-Fenton.....	69
1) pH.....	70
2) H ₂ O ₂	71
3) Fe(II).....	72
3.3 Processos de oxidação biológica	73
3.3.1 Metabolismo Aeróbio.....	75
3.3.2 Cinética de crescimento celular e de consumo de substrato.....	76

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS..... 79

4.1 Materiais	79
4.2 Métodos Analíticos	80
4.3 Instalações Experimentais	81

4.3.1	Processo Fenton.....	81
4.3.2.	Reagente de Fenton com radiação UV - Foto- Fenton.....	82
4.3.3	Degradação Biológica Aeróbia.....	84
4.4	Procedimento experimental.....	85
4.4.1	Caracterização das soluções e efluentes utilizados.....	85
4.4.2	Oxidação dos agentes de recurtume/tinturaria com o Reagente de Fenton.....	85
	1) Corante Acid Black 210 – Plano factorial 2^4	87
	2) Agentes de recurtume/tinturaria- Plano factorial 2^3 com expansão (plano composto centrado).....	91
4.4.3	Tratabilidade química e biológica do efluente real.....	94
	4.4.3.1 Coagulação/floculação química com CaO.....	94
	4.4.3.2 Oxidação com Reagente de Fenton.....	95
	4.4.3.3 Oxidação Foto-Fenton.....	95
	4.4.3.4 Ensaios de degradação biológica.....	96
	4.4.3.5 Oxidação com reagente de Fenton após degradação biológica.....	97
CAPÍTULO 5	- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	99
5.1	Oxidação de agentes de recurtume/tinturaria com o Reagente de Fenton.....	99
5.1.1	Ensaios exploratórios de oxidação do corante Acid Black 210.....	101
5.1.2	Experimentação factorial de oxidação do corante Acid Black 210.....	105
	5.1.2.1 Escolha dos níveis das variáveis seleccionadas.....	105
	5.1.2.2 Análise dos resultados da experimentação factorial.....	109
5.1.3	Experimentação factorial 2^3 com expansão (CCD).....	117
	5.1.3.1 Análise estatística dos resultados da experimentação factorial.....	134

5.1.3.2 Análise dos resultados.....	140
5.2 Tratamentos do efluente real da etapa de recurtume/tinturaria.....	150
5.2.1 Caracterização do efluente.....	150
5.2.2 Pré-tratamento do efluente com óxido de cálcio.....	152
5.2.3 Oxidação do efluente pelo reagente de Fenton.....	154
5.2.3.1 Influência das variáveis operatórias.....	159
5.2.3.2 Tratamento estatístico dos resultados obtidos.....	167
5.2.4 Ensaios de oxidação do efluente real com reagente de Fenton+UV.....	171
5.2.5 Degradação biológica aeróbia.....	178
5.2.6 Tratamentos combinados.....	183
5.2.6.1 Processo Fenton após degradação biológica.....	184
5.2.6.2 Degradação biológica após processo Fenton...	187
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO.....	199
6.1 Conclusões.....	199
6.2 Propostas de trabalho futuro.....	203
BIBLIOGRAFIA.....	205
APÊNDICES	
APÊNDICE I - Processo Produtivo.....	217
APÊNDICE II – Agentes de recurtume/tinturaria.....	227
APÊNDICE III – Métodos de Análise e Equipamento.....	229
APÊNDICE IV – Experimentação Factorial.....	237
APÊNDICE V – Resultados experimentais dos ensaios de degradação biológica.....	243
APÊNDICE VI - Registo de dados obtidos ao longo do período de reacção (pH, temperatura e ORP).....	247

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

	Página
Figura 1.1 Exemplo de indústrias utilizadoras de couro.....	4
Figura 1.2 Evolução da produção de couro.....	7
Figura 1.3 Evolução do valor da produção de couro.....	7
Figura 1.4 Evolução das exportações de couros e peles.....	7
Figura 1.5 Evolução da produção de couro: previsão até 2005.....	8
Figura 1.6 Diagrama do processo produtivo de uma unidade de curtumes de couro curtido ao crómio.e principais resíduos por ela produzidos.....	11
Figura 1.7 Carga poluente relativa ao processo produtivo do couro	16

CAPÍTULO 3

Figura 3.1 Esquema das reacções químicas do processo Fenton foto-assistido com oxidação do composto orgânico A.....	68
--	----

CAPÍTULO 4

Figura 4.1 Esquema da instalação experimental de oxidação química com o Reagente de Fenton.....	81
Figura 4.2 Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio utilizada ...	82
Figura 4.3 Esquema da instalação experimental de oxidação foto-Fenton.....	83
Figura 4.4 Esquema da instalação experimental de degradação biológica aeróbia.....	84

CAPÍTULO 5

Figura 5.1 Efeito comparativo da temperatura na remoção de COT para as condições pH 3, $[H_2O_2] = C_{esteq}$, e razão $(Fe^{2+}:H_2O_2) = 1:5$ e 1:1,5.....	102
--	-----

Figura 5.2	Efeito da $[H_2O_2]$ na remoção de COT para as condições pH 3, $(Fe^{2+}:H_2O_2)=1:5$ e temperatura 25, 30 e 35°C.....	103
Figura 5.3	Efeito da razão $(Fe^{2+}:H_2O_2)$ na remoção de COT para as condições pH 3, $[H_2O_2]= 1,59$ g/L e temperatura 25°C.....	104
Figura 5.4	Influência da temperatura na remoção de COT para a razão $(Fe^{2+}:H_2O_2)=1:5$ e 1:3, com pH 3 e $[H_2O_2]= 2x C_{esteq}$	113
Figura 5.5	Influência da temperatura na remoção de COT para a razão $(Fe^{2+}:H_2O_2)=1:5, 1:3$ e 1:1,5, com pH 3 e $[H_2O_2]= C_{esteq}$	113
Figura 5.6	Influência da temperatura na remoção de COT para a razão $(Fe^{2+}:H_2O_2)=1:5, 1:3$ e 1:1,5, $[H_2O_2]= C_{esteq}$ e $2x C_{esteq}$, e pH = 3....	114
Figura 5.7	Influência do pH na remoção de COT para a razão $(Fe^{2+}:H_2O_2)=1:3$, $[H_2O_2] = C_{2xesteq}$ e temperatura 20°, 25°,30° e 35°C.....	115
Figura 5.8	Influência do pH (gama 3-5) na remoção de COT por coagulação/floculação química com sulfato ferroso ($[Fe^{2+}]= 1,06$ g/L; T=25°C.....	116
Figura 5.9	Superfícies de resposta do sistema <i>Extracto de Acácia/Reagente de Fenton</i> relativas ao efeito de dois factores, mantendo constante o terceiro no ponto central do plano factorial	143
Figura 5.10	Superfícies de resposta do sistema <i>Acid Black210/Reagente de Fenton</i> relativas ao efeito de dois factores, mantendo constante o terceiro no ponto central do plano factorial.....	144
Figura 5.11	Superfícies de resposta do sistema <i>Relugan RE/Reagente de Fenton</i> relativas ao efeito de dois factores, mantendo constante o terceiro no ponto central do plano factorial.....	145
Figura 5.12	Superfícies de resposta do sistema <i>Bordeaux BV/Reagente de Fenton</i> relativas ao efeito de dois factores, mantendo constante o terceiro no ponto central do plano factorial.....	146
Figura 5.13	Superfícies de resposta do sistema <i>Lipso! EMK/Reagente de Fenton</i> relativas ao efeito de dois factores, mantendo constante o terceiro no ponto central do plano factorial.....	147
Figura 5.14	Resultados dos ensaios de oxidação da matéria orgânica com catalisador e/ ou oxidante.....	155
Figura 5.15	Evolução do ORP, temperatura e pH quando o efluente foi submetido à adição de 7,44 g/L de H_2O_2	157
Figura 5.16	Evolução do ORP, temperatura e pH quando o efluente foi submetido à adição de 2,48 g/L de Fe^{2+}	158

Figura 5.17	Evolução do ORP, temperatura e pH quando o efluente foi submetido à adição de reagente de Fenton (7,44 g/L de H ₂ O ₂ e 2,48 g/L de Fe ²⁺).....	158
Figura 5.18	Influência da concentração de H ₂ O ₂ e de Fe ²⁺ na redução de COT do efluente real de recurtume/tinturaria pré-tratado (experiências realizadas à temperatura de 20°C e pH 3,5).....	159
Figura 5.19	Influência da concentração de H ₂ O ₂ e de Fe ²⁺ na redução de COT por oxidação Fenton do efluente real de recurtume/tinturaria pré-tratado (experiências realizadas à temperatura de 25°C e pH 3,5).....	162
Figura 5.20	Influência da temperatura na redução de COT por oxidação Fenton de um efluente real de recurtume/tinturaria pré-tratado, a pH 3,5.....	164
Figura 5.21	Influência da temperatura, concentração de H ₂ O ₂ e Fe ²⁺ na redução de COT por oxidação Fenton de um efluente real de recurtume/tinturaria pré-tratado, a pH 3,5.....	165
Figura 5.22	Comparação entre o processo Fenton e foto-Fenton, em termos de percentagem de remoção de COT em função de [H ₂ O ₂] (temperatura = 20°C , pH = 3,5, razão (Fe ²⁺ : H ₂ O ₂) = 1:5).....	174
Figura 5.23	Comparação entre o processo Fenton e foto-Fenton, em termos de percentagem de remoção de CQO em função de [H ₂ O ₂] (temperatura = 20°C , pH = 3,5, razão (Fe ²⁺ : H ₂ O ₂) = 1:5).....	175
Figura 5.24	Percentagem de remoção de COT e CQO por oxidação foto-Fenton (com alteração da ordem de adição de Fe ²⁺) e Fenton (temperatura = 20°C, pH = 3,5, razão (Fe ²⁺ : H ₂ O ₂) = 1:5 e [H ₂ O ₂] = C _{esteq.}).....	176
Figura 5.25	Evolução da concentração de substrato (CQO e COT) em função do tempo.....	178
Figura 5.26	Evolução da percentagem de remoção de COT e CQO em função do tempo.....	179
Figura 5.27	Evolução da concentração da biomassa (SSV e SST) em função do tempo.....	180
Figura 5.28	Ajuste do modelo cinético adoptado para o decaimento do substrato aos valores experimentais de COT.....	182
Figura 5.29	Ajuste do modelo cinético adoptado para o crescimento da biomassa aos valores experimentais de SSV.....	182
Figura 5.30	Efeito do processo Fenton sobre o efluente pré-tratado por degradação biológica.....	185

Figura 5.31	Evolução temporal da concentração de substrato (CQO e COT) na degradação biológica do efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH = 3,5, [H ₂ O ₂] = 0,5x C _{esteq.} e R = 1:10).....	189
Figura 5.32	Evolução temporal da remoção de CQO e COT na degradação biológica do efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH = 3,5, [H ₂ O ₂] = 0,5x C _{esteq.} e R = 1:10).....	189
Figura 5.33	Evolução da concentração da biomassa (SSV) em função do tempo para o efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH= 3,5, [H ₂ O ₂] =0,5x C _{esteq.} e R = 1:10).....	190
Figura 5.34	Ajuste do modelo de decaimento do substrato aos valores experimentais de COT, para o efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH= 3,5, [H ₂ O ₂] =0,5x C _{esteq.} e R = 1:10).....	191
Figura 5.35	Ajuste do modelo de crescimento da biomassa aos valores experimentais de SSV, para o efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH= 3,5, [H ₂ O ₂] =0,5x C _{esteq.} e R = 1:10).....	192
Figura 5.36	Evolução temporal da concentração de substrato (CQO e COT) na degradação biológica do efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH = 3,5, [H ₂ O ₂] = C _{esteq.} e R = 1:10).....	193
Figura 5.37	Evolução temporal da remoção de CQO e COT na degradação biológica do efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH = 3,5, [H ₂ O ₂] = C _{esteq.} e R = 1:10).....	194
Figura 5.38	Evolução da concentração da biomassa (SSV) em função do tempo para o efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH = 3,5, [H ₂ O ₂] = C _{esteq.} e R = 1:10).....	195
Figura 5.39	Ajuste do modelo de crescimento da biomassa aos valores experimentais de SSV, para o efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH= 3,5, [H ₂ O ₂] =C _{esteq.} e R = 1:10).....	196
Figura 5.40	Ajuste do modelo de decaimento do substrato aos valores experimentais de COT, para o efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH= 3,5, [H ₂ O ₂] =C _{esteq.} e R = 1:10).....	196

APÊNDICE VI

Figura A.VI.1	Evolução temporal do ORP, temperatura e pH durante as reacções de oxidação com Reagente de Fenton do corante Acid Black 210, (ensaios A a P e pontos médios), correspondente ao plano factorial 2^4	249
Figura A.VI.2	Evolução temporal do ORP, temperatura e pH durante as reacções de oxidação com Reagente de Fenton do corante Acid Black 210 (ensaios 1 a 8), correspondente ao plano factorial 2^3	250
Figura A.VI.3	Evolução temporal do ORP, temperatura e pH durante as reacções de oxidação com Reagente de Fenton do corante Acid Black 210 (ensaios #1 a #6 e pontos médios), correspondente à expansão $(-1,682/+1,682)$ do plano factorial 2^3	251
Figura A.VI.4	Evolução temporal do ORP, temperatura e pH durante as reacções de oxidação com Reagente de Fenton do extracto de Acácia (ensaios 1 a 8), correspondente ao plano factorial 2^3	252
Figura A.VI.5	Evolução temporal do ORP, temperatura e pH durante as reacções de oxidação com Reagente de Fenton do extracto de Acácia (ensaio #1 a #6), correspondentes à expansão $(-1,682/+1,682)$ e a um ponto médio do plano factorial 2^3	253
Figura A.VI.6	Evolução temporal do ORP, temperatura e pH durante as reacções de oxidação com Reagente de Fenton da resina Relugan RE, correspondentes ao plano factorial 2^3	254
Figura A.VI.7	Evolução temporal do ORP, temperatura e pH durante as reacções de oxidação com Reagente de Fenton da resina Relugan RE, correspondentes à expansão $(-1,682/+1,682)$ do plano factorial 2^3	255
Figura A.VI.8	Evolução temporal do ORP, temperatura e pH durante as reacções de oxidação Fenton do efluente da etapa de recurtume/tinturaria a pH 3,5, temperatura = 20°C, $(\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2)=1:10$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5x C_{\text{esteq.}}, 0,75x C_{\text{esteq.}}, C_{\text{esteq.}}$ e $2x C_{\text{esteq.}}$	256
Figura A.VI.9	Evolução temporal do ORP, temperatura e pH durante as reacções de oxidação Fenton do efluente da etapa de recurtume/tinturaria a pH 3,5, temperatura = 20°C, $(\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2) = 1:5$ e $1:3$ com $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,75x C_{\text{esteq.}}, C_{\text{esteq.}}$ e $2x C_{\text{esteq.}}$	257

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO 1

	Página
Tabela 1.1 Quantidade de água residual descarregada por tonelada de peles produzidas.....	13
Tabela 1.2 Factores típicos de descarga associados às várias fases do processo produtivo de uma unidade de curtumes.....	14
Tabela 1.3 V.M.A. de descarga de águas residuais da indústria de curtumes....	18
Tabela 1.4 Características dos efluentes das indústrias de curtumes.....	19

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1 Processos Avançados de Oxidação	35
Tabela 3.2 Processos de oxidação à temperatura ambiente e respectivos radicais gerados.....	36
Tabela 3.3 Potenciais de oxidação de alguns oxidantes químicos.....	37

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1 Domínio de estudo correspondente a cada variável seleccionada.....	88
Tabela 4.2 Planeamento dos ensaios relativos ao desenho factorial 2^4	90
Tabela 4.3 Níveis dos parâmetros no estudo da optimização da oxidação dos agentes de recurtume/tinturaria segundo um desenho factorial 2^3 expandido.....	91
Tabela 4.4 Planeamento dos ensaios relativos ao desenho factorial 2^3 e respectiva expansão.....	93

CAPÍTULO 5

Tabela 5.1	Resultados do plano factorial 2^4 realizado com o corante Acid Black 210, para o nível médio de todas as variáveis.....	107
Tabela 5.2	Resultados do plano factorial 2^4 realizado com o corante Acid Black 210, para o nível baixo do pH.....	108
Tabela 5.3	Resultados do plano factorial 2^4 realizado com o corante Acid Black 210, para o nível alto do pH.....	108
Tabela 5.4	Análise da influência das variáveis escolhidas e suas interações, no processo de oxidação do corante Acid Black 210 (plano factorial 2^4).....	110
Tabela 5.5	Valores de F_{Fisher} para os níveis de probabilidade de 1 e 5%.....	110
Tabela 5.6	Condições operatórias dos ensaios do plano factorial 2^4 que conduziram aos melhores resultados.....	112
Tabela 5.7	Concentração inicial de CQO e COT nas soluções dos agentes de recurtume/tinturaria.....	118
Tabela 5.8	Resultados dos ensaios de oxidação do corante Acid Black 210 correspondentes ao desenho factorial 2^3 com expansão (níveis das variáveis codificados).....	119
Tabela 5.9	Resultados do plano factorial 2^3 com expansão realizado com o corante Acid Black 210, para os valores reais dos níveis das variáveis.....	121
Tabela 5.10	Resultados dos ensaios de oxidação do corante Bordeaux BV correspondente ao desenho factorial 2^3 com expansão (níveis das variáveis codificados).....	122
Tabela 5.11	Resultados do plano factorial 2^3 com expansão realizado com o corante Bordeaux BV, para os valores reais dos níveis das variáveis.....	124
Tabela 5.12	Resultados dos ensaios de oxidação do extracto de Acácia correspondentes ao desenho factorial 2^3 com expansão (níveis das variáveis codificados).....	125
Tabela 5.13	Resultados do plano factorial 2^3 com expansão realizado com o extracto de Acácia, para os valores reais dos níveis das variáveis.....	127
Tabela 5.14	Resultados dos ensaios de oxidação da resina acrílica Relugan RE correspondentes ao desenho factorial 2^3 com expansão (níveis das variáveis codificados).....	128

Tabela 5.15	Resultados do plano factorial 2^3 com expansão realizado com a resina acrílica Relugan RE, para os valores reais dos níveis das variáveis.....	130
Tabela 5.16	Resultados dos ensaios de oxidação do óleo sulfitado Lipsol EMK correspondentes ao desenho factorial 2^3 com expansão (níveis das variáveis codificados).....	131
Tabela 5.17	Resultados do plano factorial 2^3 com expansão realizado com o óleo sulfitado Lipsol EMK, para os valores reais dos níveis das variáveis.....	132
Tabela 5.18	Valores de F_{Fisher} para os níveis de probabilidade de 1 e 5% para o plano factorial 2^3	134
Tabela 5.19	Análise da influência das variáveis escolhidas e suas interações, no processo de oxidação do corante Acid Black 210 (plano factorial 2^3).....	135
Tabela 5.20	Análise da influência das variáveis escolhidas e suas interações, no processo de oxidação do corante Bordeaux BV (plano factorial 2^3).....	136
Tabela 5.21	Análise da influência das variáveis escolhidas e suas interações, no processo de oxidação do extracto de Acácia (plano factorial 2^3).....	137
Tabela 5.22	Análise da influência das variáveis escolhidas e suas interações, no processo de oxidação da resina acrílica Relugan RE (plano factorial 2^3).....	138
Tabela 5.23	Análise da influência das variáveis escolhidas e suas interações, no processo de oxidação do óleo sulfitado Lipsol EMK (plano factorial 2^3).....	139
Tabela 5.24	Parâmetros estatísticos relativos à validação dos modelos dos sistemas extracto de Acácia, Acid Black 210, Relugan RE, Bordeaux BV e Lipsol EMK.....	140
Tabela 5.25	Características físico-químicas do efluente.....	151
Tabela 5.26	Características físico-químicas do efluente de recurtume/tinturaria, antes e após precipitação de crómio.....	153
Tabela 5.27	Valores de COT antes e após a reacção de oxidação e percentagem de remoção para pH = 3,5, temperatura = 20°C e $(Fe^{2+}: H_2O_2) = 1:10$	160
Tabela 5.28	Valores de COT antes e após a reacção de oxidação e percentagem de remoção para pH = 3,5, temperatura = 20°C e $(Fe^{2+}: H_2O_2) = 1:5$	160

Tabela 5.29	Valores de COT antes e após a reacção de oxidação e percentagem de remoção para pH = 3,5 , temperatura = 20°C e (Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)= 1:3.....	160
Tabela 5.30	Valores de COT antes e após a reacção de oxidação e percentagem de remoção para pH =3,5 , temperatura 25°C e (Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)= 1:10.....	162
Tabela 5.31	Domínio de estudo correspondente a cada variável seleccionada.....	167
Tabela 5.32	Resultados dos ensaios de oxidação por reagente de Fenton do efluente real pré-tratado, para os níveis das variáveis codificados (planeamento factorial 2 ³).....	168
Tabela 5.33	Resultados dos ensaios de oxidação por reagente de Fenton do efluente real pré-tratado (valores reais dos níveis das variáveis).....	169
Tabela 5.34	Avaliação do grau de influência das variáveis escolhidas e suas interacções no processo de oxidação do efluente real pré-tratado (desenho factorial 2 ³).....	170
Tabela 5.35	Resultados de remoção de COT nas experiências de degradação pelo processo foto-Fenton do efluente real pré-tratado, à temperatura de 20°C e pH 3,5.....	173
Tabela 5.36	Resultados de remoção de CQO nas experiências de degradação pelo processo foto-Fenton do efluente real pré-tratado, à temperatura de 20°C e pH 3,5.....	173
Tabela 5.37	Resultados da experiência de pré-oxidação com o reagente de Fenton (temperatura = 20°C, pH =3,5, [H ₂ O ₂] = 0,5x C _{esteq.} , R = 1:10) para posterior tratamento biológico aeróbio.....	188
Tabela 5.38	Resultados da experiência de pré-oxidação com o reagente de Fenton (temperatura = 20°C, pH = 3,5, [H ₂ O ₂] = C _{esteq.} , R = 1:10) para posterior tratamento biológico aeróbio.....	193
Tabela 5.39	Valores de Y e k obtidos nos ensaios de oxidação biológica realizados.....	197

APÊNDICE III

Tabela A.III.1	Volumes de amostra a utilizar e factores multiplicativos para a determinação da CBO ₅	230
-----------------------	--	-----

APÊNDICE V

Tabela A.V.1	Valores experimentais de CQO, COT e respectivas % de remoção e de SST e SSV obtidos no ensaio de degradação biológica do efluente.....	243
Tabela A.V.2	Valores experimentais de CQO, COT e respectivas % de remoção e de SSV obtidos no ensaio de degradação biológica do efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH = 3,5, [H ₂ O ₂] = 0,5x C _{esteq.} e R = 1:10).....	244
Tabela A.V.3	Valores experimentais de CQO, COT, respectivas % de remoção e de SSV obtidos no ensaio de degradação biológica do efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH = 3,5, [H ₂ O ₂] = C _{esteq.} e R = 1:10).....	245

1. INTRODUÇÃO

As questões ambientais constituem, no início do novo milénio, um desafio para a maioria das indústrias, sendo cada vez mais complexas, especialmente quando a economia e o ambiente se encontram.

Na última década tem sido prestada uma atenção crescente às questões de natureza ambiental relacionadas com a actividade produtiva. A ecologia, a toxicologia e a protecção da saúde são temas cada vez mais presentes em todos os ramos da actividade industrial, e o sector dos curtumes não é excepção. A indústria de curtumes constitui um dos sectores produtivos com maiores impactes ambientais, não tanto pelo seu peso no conjunto da indústria transformadora, em termos específicos, mas por produzir quantidades percentualmente elevadas de resíduos.

Na indústria de curtumes produz-se couro (pele curtida e acabada) a partir de peles de animais, matéria prima e renovável que resulta do abate de animais criados para a produção de carne. Do ponto de vista ecológico pode dizer-se que este aproveitamento evita a degradação de toneladas de peles em aterros, e os problemas que lhe estariam associados. Nesta perspectiva, a indústria de curtumes presta à sociedade o importante serviço de dar destino a um produto que de outra forma constituiria um resíduo. O lado negativo desta actividade é que utiliza técnicas de fabrico muito tradicionais e pouco amigas do ambiente, gerando quantidades enormes de efluentes líquidos constituídos por substâncias na maioria das vezes não biodegradáveis e nocivas para os ecossistemas, assim como a produção de resíduos sólidos contendo crómio.

Dado ainda não haver disponível no mercado um processo fiável de tratamento de peles alternativo ao processo tradicional, a redução de resíduos na fonte perspectiva-se difícil. No que respeita aos resíduos sólidos, actualmente o destino final é o aterro, uma vez que em Portugal não é efectuado qualquer tipo de tratamento com vista à sua valorização. Relativamente aos efluentes líquidos, alguns são parcialmente tratados nas próprias empresas e posteriormente encaminhados para unidades de tratamento específicas.

1.1 OBJECTIVO E JUSTIFICAÇÃO DO TRABALHO

A ideia da realização do presente trabalho resulta da conjugação de diversos factores, dos quais se destaca o conhecimento da actual situação portuguesa no que respeita ao destino final dos efluentes das indústrias de curtumes, particularmente dos banhos da etapa do processo produtivo conhecida por recurtume/tinturaria, da não existência de alternativas tecnológicas que possam, em todas as situações, substituir as tradicionais e do conhecimento da grande potencialidade que os processos avançados de oxidação podem oferecer na redução da carga poluente de efluentes refractários.

Assim, este trabalho tem como objectivo avaliar a possibilidade de utilização da oxidação química com reagente de Fenton e da combinação da oxidação química e biológica, no tratamento de efluentes de recurtume/tinturaria.

Numa primeira fase, pretende-se estudar a aplicação do processo Fenton na oxidação de agentes de recurtume/tinturaria - dois corantes, um tanino vegetal, um tanino sintético e um agente de engorduramento - normalmente presentes no efluente desta etapa do processo produtivo, na perspectiva de determinar qual ou quais os agentes que mais condicionam o tratamento do efluente real e,

recorrendo ao método da experimentação factorial, determinar a gama óptima dos valores dos parâmetros considerados como tendo influência na oxidação Fenton.

Numa segunda fase, o estudo incidirá sobre um efluente real de recurtume/tinturaria, avaliando-se a sua tratabilidade pelo processo Fenton, com a determinação da gama óptima das principais variáveis operatórias.

Pretende-se ainda avaliar a capacidade do processo Fenton em degradar compostos eventualmente tóxicos ou inibidores da actividade biológica, funcionando, assim, como etapa anterior a um tratamento biológico, por exemplo por lamas activadas, ou ainda como tratamento de afinação aplicado ao efluente de um tratamento biológico, numa perspectiva de reduzir a carga poluente para limites legais.

1.2 A INDÚSTRIA DE CURTUMES

Os banhos provenientes do recurtume/tinturaria, de elevada carga orgânica e toxicidade, são um dos efluentes produzidos durante o processo de fabrico do couro e cujo tratamento causa grandes problemas ambientais. Contribuem, tal como os restantes efluentes parciais produzidos nas diferentes etapas do processo, para a poluição provocada pelas indústrias de curtumes. Justifica-se assim, uma caracterização desta indústria, a descrição do processo produtivo e respectivo impacte ambiental e as alternativas tecnológicas disponíveis para a minimização desse impacte.

O couro é uma das antigas mercadorias ainda existentes no mercado moderno. Já foi denominado "o mais histórico entre os materiais úteis". A arte de

obter o couro a partir de peles e de couros crus antecede, por vários séculos, qualquer conhecimento científico de química. Foram encontradas amostras de couro egípcio a que se atribui pelo menos uma idade de 6000 anos, com uma cor e resistência notavelmente conservadas.

A indústria do couro transforma a pele animal (bovinos, caprinos, ovinos), material natural facilmente putrescível, em couro, material flexível, imputrescível, utilizado nas indústrias do calçado, marroquinaria, estofos e vestuário (figura 1.1).

Esta indústria, considerada uma das mais antigas, com milhares de anos de tradição, sempre foi considerada como potencialmente poluidora (suja e de odores desagradáveis). A partir de meados do séc. XX foi notório o seu progresso, sustentado pela evolução tecnológica entretanto verificada.

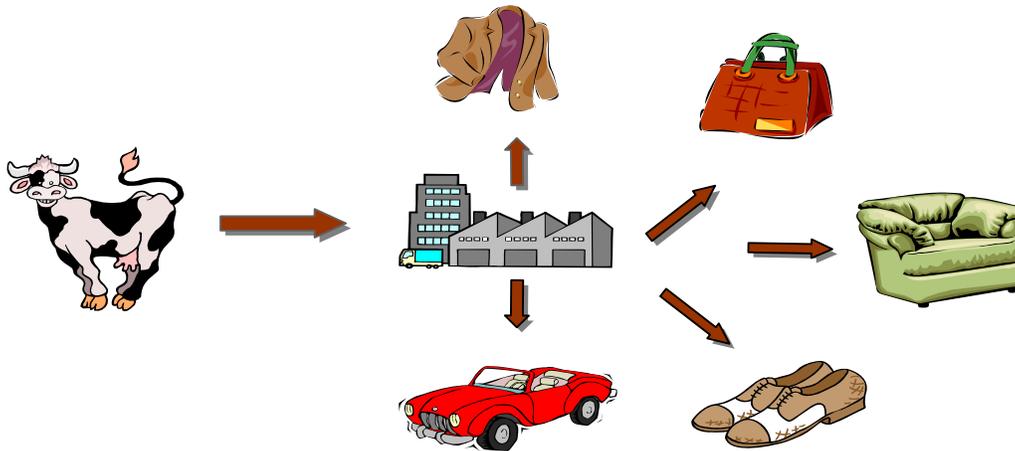


Figura 1.1 – Exemplo de indústrias utilizadoras de couro

Nas últimas décadas, as pressões ambientais e as constantes oscilações no mercado têm afectado a indústria do couro europeia de um modo significativo e contribuído para o seu abandono parcial por parte dos países mais desenvolvidos.

Alguns países como Itália, Portugal e, embora menos, também Espanha, resistiram durante algum tempo a estas pressões. Portugal teve mesmo um crescimento durante os anos 80 e 90 do século passado. No entanto, em termos de redução do impacte ambiental desta indústria, este crescimento não foi devidamente acompanhado por parte da pesquisa científica, do desenvolvimento tecnológico e mesmo de estudos adequados de mercado.

Tudo indica que a indústria de curtumes portuguesa deve continuar a apostar fortemente na investigação e desenvolvimento, no sentido de se colocar a par dos concorrentes estrangeiros ao nível do impacte ambiental, da modernização e da qualidade, conquistando assim mais competitividade e, conseqüentemente, uma maior penetração no mercado.

1.2.1 A INDÚSTRIA DE CURTUMES EM PORTUGAL

A indústria de curtumes é uma das mais antigas e tradicionais do país. A sua importância económica resulta no facto de uma parte muito significativa da sua produção se destinar à indústria de calçado, que é uma das principais exportações nacionais. A maioria das unidades de curtume do nosso país dedica-se à transformação da pele de bovino em couro, existindo pequenas unidades especializadas na produção do couro para vestuário, estofos e marroquinaria.

1.2.1.1 Caracterização do Sector

Em Portugal esta actividade económica compreende 120 unidades, ocupando aproximadamente 3500 trabalhadores. As empresas com maior dimensão representam 35% do sector e contribuem com 80% das vendas. Cerca de 75% das empresas de curtume situam-se no concelho de Alcanena, contribuindo com cerca de 80% da produção do sector. Na região do Porto situa-se o segundo maior foco de concentração representando cerca de 15% (Ribeiro, 1999). Actualmente, a tendência é manter ou reforçar a concentração geográfica desta indústria, permitindo assim economias de aglomeração ao nível da criação de infra-estruturas de tratamento dos efluentes líquidos comuns.

1.2.1.2 Produção e Evolução do Sector

Após uma situação de alguma complexidade sectorial, com redução do número de empresas e da própria expressão do sector, surgiu um período de melhoramento já com resultados que denotam uma inversão em termos quantitativos, como demonstram as figuras 1.2, 1.3 e 1.5.

Embora a produção tenha vindo a reduzir-se desde 1996, o seu valor recuperou em 2001 para cerca de 280×10^6 euros.

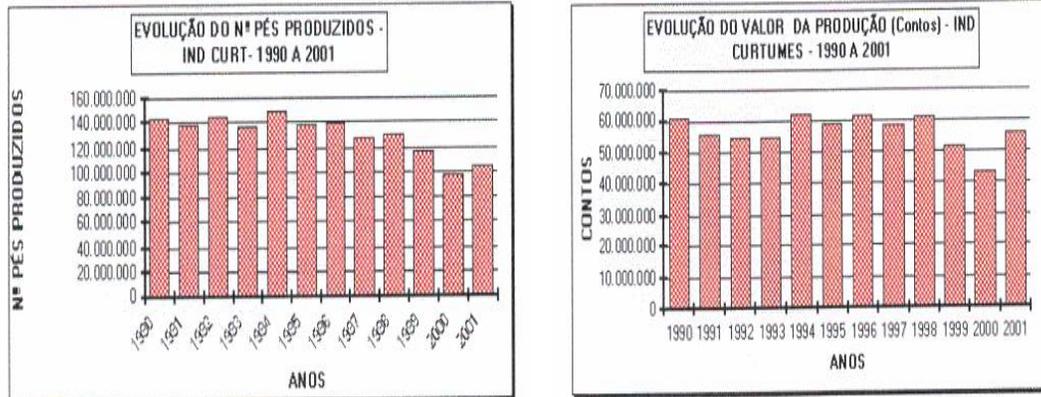


Figura 1.2 - Evolução da produção de couro (Fonte APIC⁽¹⁾)

Figura 1.3- Evolução do valor da produção de couro

(Fonte APIC⁽¹⁾)

Nos últimos anos, a uma diminuição da exportação de matérias-primas e semi-acabados, correspondeu um crescimento das exportações do produto acabado (figura 1.4)

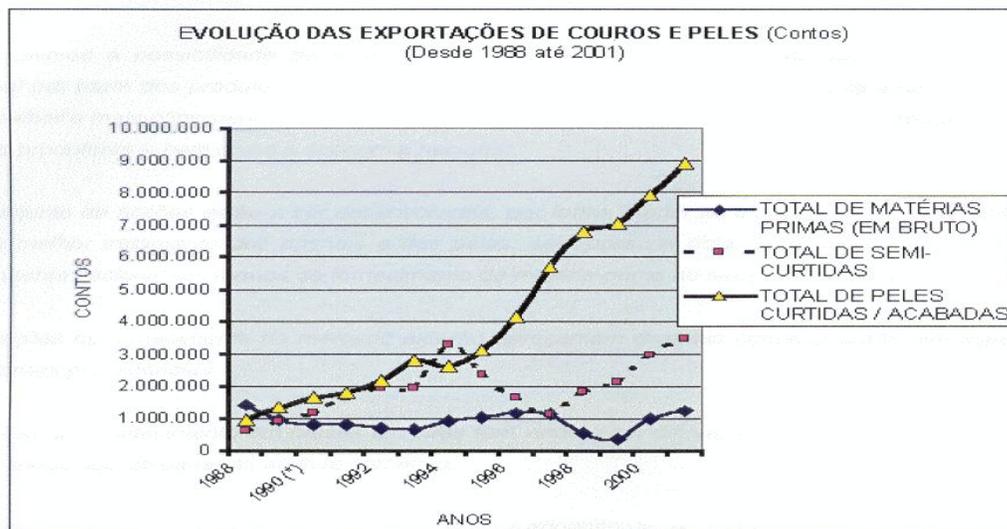


Figura 1.4 -Evolução das exportações de couros e peles (Fonte APIC ⁽¹⁾)

⁽¹⁾ Associação Portuguesa de Industriais de Curtumes

Relativamente à matéria prima, a principal são as peles de bovinos adultos, embora algumas empresas se abasteçam com peles já tratadas, no estado *Wet-blue* ou *crust*.

Apesar da redução do número de unidades produtivas a que se assiste, prevê-se que seja atingível uma recuperação dos níveis de produção do sector para os valores do final da década de 90 (figura 1.5).

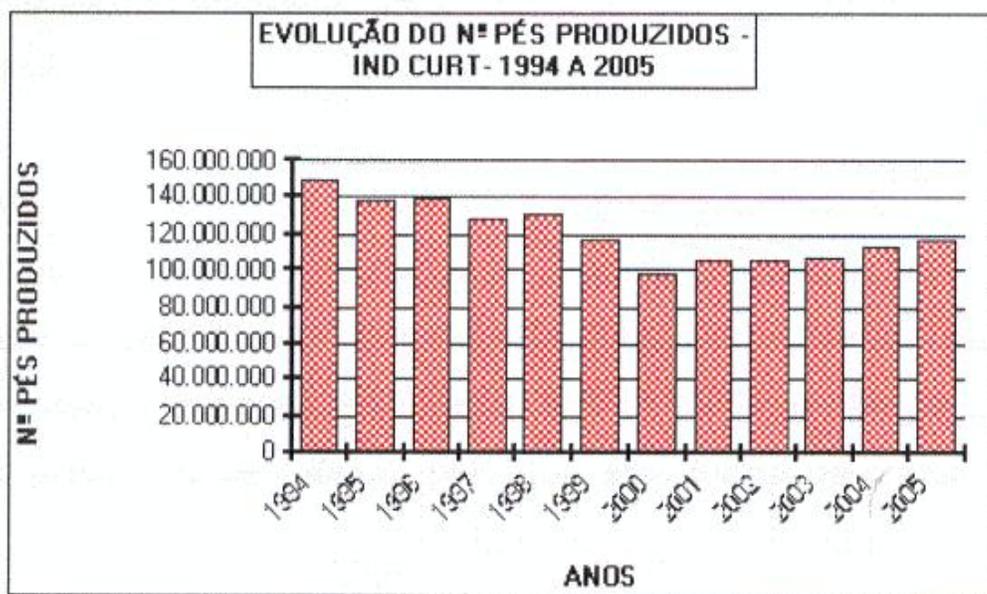


Figura 1.5 - Evolução da produção de couro: previsão até 2005 (Fonte APIC ⁽¹⁾)

1.2.1.3 Etapas do Processo de Transformação de Peles

A curtimenta de peles é um processo complexo cujo objectivo é a transformação de um produto natural de forma a torná-lo imputrescível e a conferir-lhe propriedades apropriadas (resistência, macieza, textura, etc.) para a manufactura de produtos de uso comum. O produto final do processo é vulgarmente chamado couro.

A pele de bovino é constituída resumidamente por 64% de água, 33% de proteínas, 2% de gorduras e 1% de outras substâncias (Ribeiro, 1999). A proteína mais importante é o colagénio, constituindo cerca de 94% do total de proteínas que, como qualquer proteína, é uma substância de elevado peso molecular de longas cadeias de aminoácidos que se ligam entre si pela ligação $-\text{CO}-\text{NH}-$. Podem representar-se por $\text{NH}_2-\text{CHR}_1\text{.....CHR}_n-\text{COOH}$ e o facto de possuírem um grupo amina e outro ácido carboxílico confere-lhes um carácter anfotérico, propriedade de extrema importância nesta indústria.

O processo produtivo da indústria do couro envolve um conjunto de operações manuais e mecânicas, e de processos físico-químicos, mais ou menos idênticos qualquer que seja o tipo de pele a ser tratada. Esta série de operações sequenciais, que se colocam a montante e a jusante do curtume propriamente dito, visam, respectivamente, preparar a pele para a curtimenta e conferir-lhe as características finais após curtume. *Ribeira, Curtume, Recurtume e Acabamento* são as fases principais do processo .

Relativamente ao processo de fabrico, um dos critérios de classificação mais comuns da actividade desta indústria refere-se ao processo de curtimenta utilizado ou mais propriamente ao tipo de tanino empregue. É comum considerar-se dois tipos de curtimenta: *curtimenta mineral* ou *a crómio*, que é realizada utilizando sais de crómio, e *curtimenta vegetal*, que utiliza taninos vegetais, nomeadamente extractos de quebracho e de mimosa. Sendo vulgar coexistirem nas mesmas unidades fabris, é a curtimenta ao crómio que representa a parte

mais significativa. Apesar de se conhecerem outros agentes de curtimenta mineral (como o alumínio, o zircónio, o titânio e o magnésio), nenhum consegue produzir uma pele com as mesmas características que o crómio, sendo portanto este o mais utilizado. Considera-se ainda um outro tipo de curtimenta, a curtimenta sintética, em que os agentes usados são alguns compostos orgânicos (taninos sintéticos). Estes compostos são habitualmente utilizados como complementares na fase de recurtume, ou ainda como auxiliares do crómio no próprio curtume.

Todas as reacções químicas intervenientes no processo de tratamento realizam-se em meio aquoso em fulões, que não são mais do que depósitos cilíndricos de 4-5 metros de diâmetro e reduzido comprimento, colocados na horizontal e fixos pelo eixo a um motor. As peles e os reagentes são carregados por uma abertura na superfície cilíndrica, e o movimento giratório promove a sua mistura.

Descreve-se, resumidamente, no Apêndice I, o processo produtivo para uma melhor compreensão dos fenómenos envolvidos.

Na figura 1.6 apresenta-se um diagrama de fluxo representativo de uma unidade de curtumes que trabalha peles de bovino.

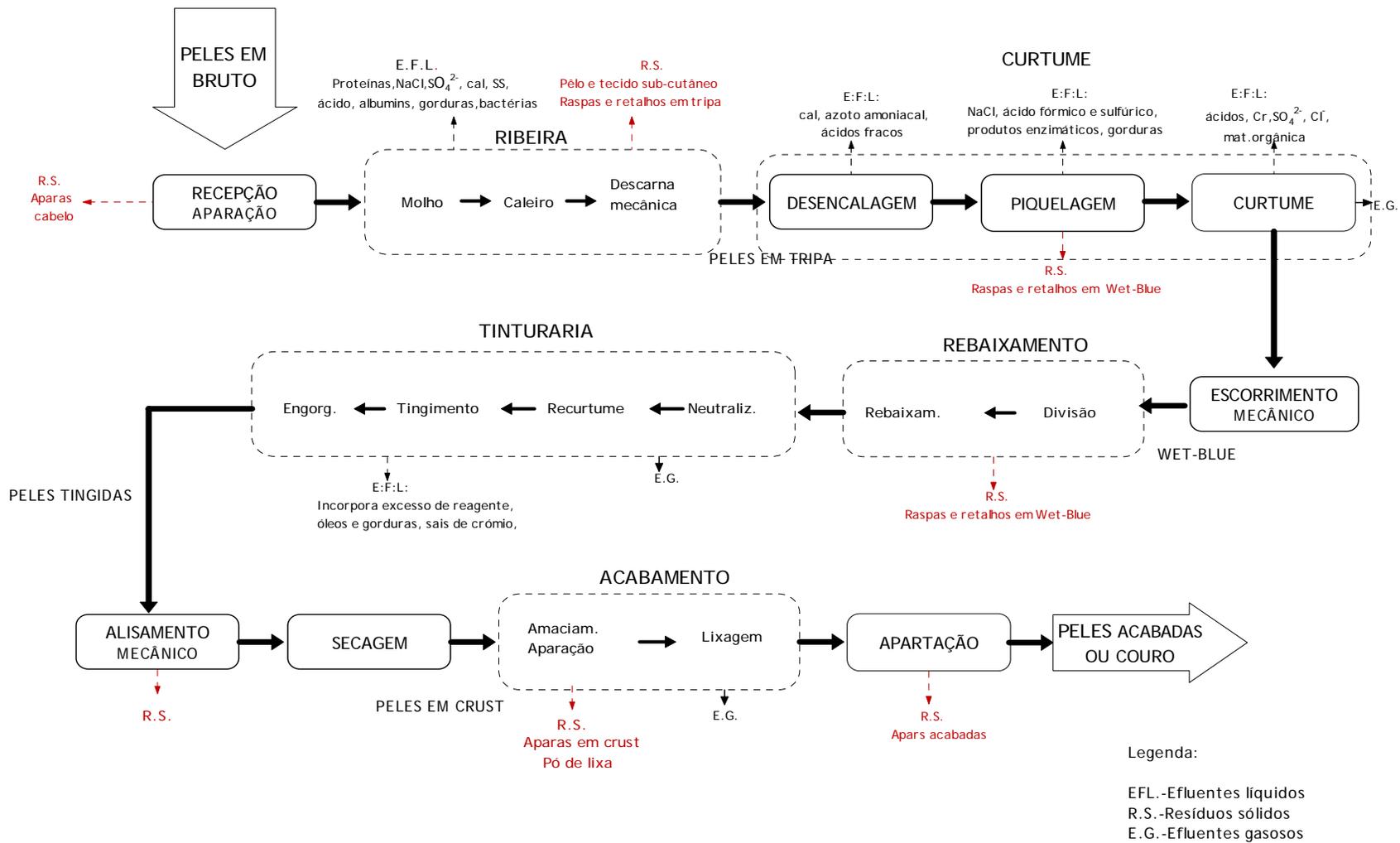


Figura 1.6- Diagrama do processo produtivo de uma unidade de curtumes de couro curtido ao crómio e principais resíduos por ela produzidos

1.2.2 A INDÚSTRIA DE CURTUMES E O MEIO AMBIENTE

As fábricas de curtumes levantam fortes problemas de poluição, apresentando um grande impacto ambiental devido não só à diversidade de resíduos produzidos (águas residuais, emissões gasosas e resíduos sólidos) e inerente toxicidade, mas também provocado pelas quantidades importantes de efluentes líquidos, muito concentrados e com um largo espectro de poluentes, e pela acumulação de grandes quantidades de resíduos sólidos, sem destino final adequado.

A indústria consome elevadas quantidades de água, uma vez que as operações a que as peles são submetidas são quase todas em fase aquosa, usando a água como solvente, meio para a adição dos reagentes necessários e ainda nas várias lavagens realizadas ao longo do processo, correspondendo a cerca de 35 a 40 litros de água por kg de peles produzida (Rao *et al.*, 2003). Com uma capacidade produtiva anual global de peles de 9×10^9 kg obtém-se um elevado caudal de efluente líquido, cerca de $30-40 \times 10^{10}$ litros, contendo uma carga poluente considerável (Thanikaivelan *et al.*, 2004).

Os consumos de água em cada etapa estão detalhados na tabela 1.1 (Rao *et al.*, 2003).

Tabela 1.1- Quantidade de água residual descarregada por tonelada de pele produzida

Operação	Quantidade (m ³)
Molho	9,0-12,0
Caleiro	4,0-6,0
Desencalagem	1,5-2,0
Piquelagem	1,0-1,5
Curtume	1,5-2,0
Neutralização	1,0-1,5
Acabamentos	1,0-2,5
Lavagens	11,5-13,0

Os poluentes que existem nas águas residuais destas fábricas são de diversos tipos: matéria orgânica, sólidos em suspensão, sulfuretos, cal, cloretos, sais de crómio, compostos amoniacais, óleos sulfonados, corantes etc. (Di Iaconi *et al.*, 2002, Schrank *et al.*, 2004), o que torna o seu tratamento difícil e dispendioso. Vários fenóis naturais e produtos da sua condensação, como taninos e lenhinas, estão também presentes nos efluentes de fábricas de curtumes que usem taninos naturais e que existem em grande número (Bruneton, 1986, citado em Gernjak *et al.*, 2003).

Os efluentes líquidos caracterizam-se por um elevado teor em crómio, sulfureto de sódio, sólidos suspensos, CQO e CBO₅.

Na tabela 1.2 apresentam-se alguns valores típicos da carga poluente nos efluentes líquidos produzidos no tratamento de uma tonelada de peles (Sreeram e Ramasami, 2003).

Tabela 1.2- Factores típicos de descarga associados às várias fases do processo produtivo de uma unidade de curtumes

	Molho	Caleiro	Desencalagem	Piquelagem	Curtume	Tinturaria/ Acabamento	Global (com lavagens)
COB ₅	8,3-18,8	17,5-35,0	1,5-4,5	0,3-0,5	0,5-1,2	1,5-3,0	35,0-105,0
CQO	22,5-45,0	35,0-87,5	3,8-10,5	0,8-2,3	1,5-3,8	3,8-10,5	87,5-280,0
Sólidos totais	262,5-412,5	105,0-175,0	6,1-15,0	26,3-52,6	45,0-90,1	6,0-15,0	528,0-875,0
Sólidos dissolvidos	240,0-360,0	84,0-105,0	3,8-9,0	25,5-50,3	43,5-86,3	5,1-13,5	458,0-735,0
Sólidos suspensos	22,5-52,5	21,0-70,0	2,3-6,0	0,8-2,3	1,5-3,8	0,9-1,5	70,0-140,0
Cloretos (Cl ⁻)	112,5-225,0	14,0-28,0	1,5-3,0	1,5-3,8	23,0-38,0	0,8-1,5	210,0-332,5
Crómio total	–	–	–		3,0-7,5	–	3,5-8,8

Todos os valores estão expressos em kg/t de pele processada.

O processo produtivo descrito gera também uma carga poluente elevada ao nível de resíduos sólidos e ainda em termos de efluentes gasosos.

Os resíduos sólidos são produzidos também em quantidades importantes nas operações de correcção das peles e do couro. Por cada tonelada de peles tratadas apenas 40% resulta em produto final comerciável. Os restantes 60% são rejeitados como resíduos, dos quais 44% na fase sólida (Beleza,1995). Estes resíduos podem ser classificados em duas categorias: resíduos não curtidos e resíduos curtidos.

Nos primeiros estão incluídos os que derivam da primeira fase do processo de transformação e são constituídos por proteínas, gorduras e matérias minerais. São resíduos e recortes com pêlo, resíduos da descarnagem e de recortes das peles em tripa, variando entre 18 a 25% conforme o tipo de pele e o processo utilizado. Levantam problemas de conservação, requerendo tratamentos adequados de modo a evitar a sua putrefacção e consequente libertação de odores, não sendo recomendada a sua deposição em aterro sanitário ou utilização como adubo agrícola.

Os resíduos curtidos diferenciam-se dos primeiros por terem a sua estrutura alterada e estabilizada, possuindo diferentes características e sendo muito menos biodegradáveis que os primeiros. Os curtidos ao crómio são fortemente poluentes, necessitando de cuidados especiais na sua eliminação.

A carga poluente associada ao diagrama de fluxo do processo produtivo descrito, apresenta-se a seguir em termos globais (Cotance, 1991):

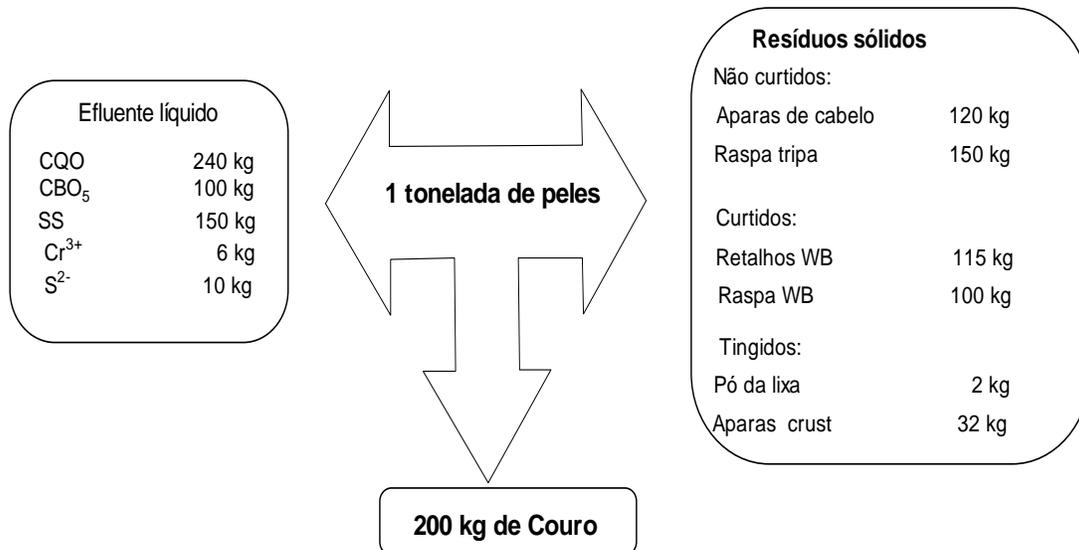


Figura 1.7- Carga poluente relativa ao processo produtivo

As medidas a adotar para a minimização da carga poluente podem passar pela racionalização do processo de fabrico com principal incidência no tipo de tecnologia usada, uma vez que este tipo de indústria é tecnologicamente pobre, ao recurso a processos de reciclagem dos banhos no processo produtivo, ou até a uma gestão integrada do processo, para o caso de países em desenvolvimento (Stoop, 2003)

A introdução de medidas internas, para reduzir a quantidade de águas residuais e a sua carga poluidora, pode interferir com a qualidade dos produtos ou com a produtividade, sendo então necessários a intervenção e o interesse da própria indústria para que se obtenham resultados realmente eficazes. Por outro lado, os industriais dos curtumes revelam alguma relutância em modificar o processo de fabrico, ao qual estão bem habituados e do qual obtêm resultados, em termos de qualidade do produto curtido, que os satisfazem plenamente.

Existem essencialmente três meios de redução do impacto ambiental dos efluentes das indústrias de curtumes:

1. Redução do volume de águas residuais – As medidas para a redução de consumo de águas industriais podem ser estimuladas através de um sistema de taxas que penalize os consumos elevados. As medidas a introduzir para esta redução dizem respeito ao seguinte:
 - Controlo das perdas de água durante as lavagens, substituindo as operações contínuas por lavagens descontínuas;
 - Redução do número de lavagens, sem que ocorram perdas de qualidade da pele acabada;
 - Utilização de razões de banho mais reduzidas que, para além de reduzir o volume de água, permitem o melhor aproveitamento dos fulões e conduzem a uma mais rápida e completa absorção dos produtos químicos.

2. Reciclagem de efluentes e recuperação de produtos – O aproveitamento ou reciclagem de banhos permite simultaneamente o aproveitamento e economia de produtos químicos;

3. Redução dos compostos poluidores – A indústria química tem vindo a efectuar progressos notáveis na área da descoberta e utilização de produtos químicos que trabalham com razões de banho mais reduzidas, que permitem uma melhor absorção pelo produto e que são menos tóxicos ou perniciosos para o ambiente.

Relativamente ao enquadramento legal dos vários resíduos da indústria de curtumes, existe uma norma sectorial para esta indústria (Portaria nº 512/92), que

especifica os valores máximos admissíveis (VMA) de descarga de águas residuais, representados na tabela 1.3

Tabela 1.3 – VMA de descarga de águas residuais da indústria de curtumes

Parâmetro	VMA
pH	6 – 9
SST	100 mg/ L
CBO ₅	150 mg/ L
Sulfuretos	1 mg/ L
Crómio	2 mg/ L

Como se verifica pela observação da tabela 1.4, tanto as diferentes cargas poluentes do efluente associado a cada fase do processo, como as do efluente global exigem um tratamento antes de ser possível a sua descarga.

Tabela 1.4 - Características dos efluentes da indústria de curtumes (Rao *et al.*, 2003)

	Molho	Caleiro	Desencalagem	Piquelagem	Curtume	Tinturaria/ Acabamento	Global (com lavagens)
pH	7,5-8,0	10,0-12,8	7,0-9,0	2,0-3,0	2,5-3,0	3,5-4,5	7,0-9,0
CBO	1100-2500	5000-10000	1000-3000	400-700	350-800	1000-2000	1000-3000
CQO	3000-6000	10000-25000	2500-7000	1000-3000	1000-2500	2500-7000	2500-8000
Sólidos totais	25000-40000	25000-35000	3000-8000	30000-70000	25000-60000	3000-8000	15000-25000
Sólidos dissolvidos	22000-33000	20000-25000	1500-4000	29000-67000	24000-57500	2400-7000	13000-21000
Sólidos suspensos	3000-7000	5000-10000	1500-4000	1000-3000	1000-2500	600-1000	2000-4000
Cloretos (Cl⁻)	15000-30000	4000-8000	1000-2000	20000-30000	15000-25000	500-1000	6000-9500
Crómio total	–	–	–	–	2000-5000	40-100	100-250

Todos os valores excepto pH estão expressos em mg/L

ESTADO ACTUAL DE CONHECIMENTOS

A resolução dos problemas de poluição, devido ao custo do tratamento, pode transformar-se num problema de sobrevivência para a própria indústria, sendo então necessário procurar soluções económicas e eficientes e aplicar-se medidas internas que possibilitem a reciclagem e recuperação de produtos, minimizando o volume e carga do poluente.

Actualmente, as soluções utilizadas para reduzir os problemas de poluição provocados pelos efluentes têm consistido na utilização de estações de tratamento de águas residuais e de aterros para os resíduos sólidos, localizados em regiões de grande concentração das indústrias. Nesta abordagem tradicional, o efluente global, produzido pela mistura de diferentes correntes individuais, é submetido a tratamentos físicos, químicos e biológicos, ditos de fim de linha. O uso destas tecnologias requer algum espaço e não permite a recuperação ou a reciclagem dos produtos utilizados nem da água. De facto, após o tratamento convencional (precipitação do crómio, sedimentação primária, oxidação biológica e sedimentação secundária) os efluentes ainda não atingem os limites legais requeridos, pelo menos para alguns parâmetros como a CQO.

Tem-se tornado cada vez mais evidente que soluções científicas para o problema podem ser encontradas através de medidas de controlo do próprio processo (Sivakumar *et al.*, 2004). Assim, a par dos tratamentos de fim de linha, a evolução tecnológica e o trabalho de investigação têm permitido o desenvolvimento de tecnologias limpas que permitem minimizar a carga poluente produzida.

2.1 ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS

A crescente consciencialização social sobre o respeito pelo meio ambiente, o incremento das exigências legislativas sobre a sua protecção, o avolumar dos resíduos produzidos ao lado da escassez dos recursos energéticos e das matérias-primas, são os principais factores a motivar os estudos.

A investigação que tem vindo a ser desenvolvida aponta soluções ao nível do processo produtivo, dos resíduos sólidos e dos efluentes líquidos.

2.1.1 PROCESSO DE FABRICO

Relativamente ao processo de fabrico, Ribeiro (1999) refere alguns trabalhos como os de Pauckener (1992) e Feigek (1997), onde são sugeridas alternativas ao tipo de descarna normalmente utilizada, para que não se obtenham resíduos contaminados com sulfureto, a substituição do sulfureto de sódio, na depilação, por produtos alternativos e o uso da depilação sem destruição do pêlo para conduzir à minimização da carga orgânica poluente. Dayanandan *et al.* (2003) investigaram a viabilidade da aplicação de uma protease alcalina na depilação das peles de cabra, em alternativa ao sulfureto, com melhores resultados no que se refere à tensão e alongamento à ruptura.

A diminuição do azoto amoniacal consegue-se pela utilização do dióxido de carbono, na desescalagem, em substituição dos sais de amónio (Munz, 1989, citado em Ribeiro, 1999).

Para minimizar o teor de crómio nos efluentes, Hanna (1996) refere uma basificação mais eficiente e Rajamani (1992) e Sreeram (2003) referem o recurso

a sistemas de reciclagem de crómio. A procura de alternativas ao uso de crómio tem sido intensificada nos últimos anos, estando a ser posta em prática em alguns casos (Petroselli, 1995). A produção de sais de ferro (III) para serem utilizados como agentes tanantes foi estudada por Tavani e Lacour (2001).

Suresh *et al.* (2001) desenvolveram um novo produto que serve como agente de curtume e de recurtume e pode ser aplicado directamente na depilação, eliminando o estágio convencional de piquelagem. Esta modificação no processo produtivo ajuda a reduzir a CQO, os SDT e cloretos no licor de curtume em 51, 81 e 99%, respectivamente. Traz ainda vantagens do ponto de vista de propriedades da pele, de necessidades de tempo e de água para o processo, comparativamente com o método convencional de curtume ao crómio. Sreeram e Ramasami (2003) apontam o desenvolvimento de tecnologias que podem transformar o processo de curtume num processo eco-sustentável com recuperação e melhor utilização do crómio.

Os métodos biológicos têm vindo a ser usados com relativo sucesso em algumas fases do processo produtivo, estando a ser desenvolvida uma metodologia para depilação e abertura das fibras baseada num bio-processo, reduzindo deste modo a carga tóxica rejeitada (Thanikaivelan *et al.*, 2004).

Quanto à carga poluente proveniente do recurtume/tinturaria, o recurso a processos compactos de recurtume e engorduramento e a produtos especiais de base acrílica (Kaussen, 1997) tem contribuído para a sua diminuição. A substituição de acabamentos de base solvente por acabamentos aquosos diminui a contaminação atmosférica (Pulles, 1994).

2.1.2 RESÍDUOS SÓLIDOS

Relativamente aos resíduos sólidos obtidos no processo de transformação da pele, também são referenciados diversos trabalhos por Ribeiro (1999). Foi estudada a possibilidade de utilização do pêlo proveniente da depilação como fertilizante, bem como a sua utilização para a produção de energia por digestão anaeróbia. Taylor (1989) e Tate (1994) realizaram estudos nos quais a raspa tripa é utilizada para obtenção de gordura; a sua utilização como fertilizante foi investigada por Gratacós (1992). Quanto aos retalhos tripa têm sido estudados e utilizados na obtenção de gelatinas e colas (Adzet, 1995), apresentando os resíduos não curtidos, em geral, viabilidade de tratamento por compostagem. Segundo Sykes (1997), a raspa e retalhos *wet-blue* e vegetal podem ser aproveitados na produção de aglomerado, ou utilizados para recuperação do crómio e para a obtenção de energia por combustão (Sierras *et al.*, 1997).

2.1.3 EFLUENTES LÍQUIDOS

Ao nível dos efluentes líquidos o trabalho que tem sido feito pode ser dividido em três vertentes – tratamento final do efluente global, tratamento de efluentes parciais e reciclagem de banhos.

No tratamento dos efluentes tem sido sugerida a introdução de novas tecnologias como a electro-coagulação (Benedetto, 1996), a separação por membranas e novas formas de tratamento biológico aeróbio e anaeróbio (Anónimo, 1993, Richard, 1998).

Tradicionalmente, os banhos contendo sulfureto são previamente tratados por oxidação catalítica com ar, utilizando sulfato de manganês como catalisador (Ribeiro, 1999). Wiemann *et al.* (1998) estudaram a possibilidade de tratar estes efluentes por digestão anaeróbia.

Vidal *et al.* (2004) estudaram o tratamento de efluentes provenientes da fase da Ribeira, mais concretamente dos banhos de caleiro, por um sistema de lamas activadas utilizando um efluente diluído e baixa carga orgânica. Também recentemente, Muruganathan *et al.* (2004) estudaram a remoção de várias espécies de enxofre de efluentes da Ribeira e também de efluentes simulados utilizando a electro-flutuação e fazendo referência a outros processos como métodos de oxidação utilizando diferentes oxidantes, oxidação electroquímica e adsorção. Outros estudos foram realizados por Farabegoli *et al.* (2004) para avaliar a possibilidade de tratar um efluente sem pré-tratamento e contendo uma quantidade relevante de crómio, usando reactores sequenciais descontínuos (SBR).

A osmose inversa e a ultrafiltração são referidas em estudos de Padilla e Tavani (1999), que levaram a cabo testes à escala laboratorial, permitindo a recuperação do crómio. Investigação recente indica que os sais de crómio recuperados pelo uso de membranas manifestaram melhoria de características para o curtume e recurtume.

Shaan *et al.* (2001) dedicaram-se à simulação e optimização de sistemas de membranas duplas, envolvendo ultrafiltração e nanofiltração, para a recuperação de crómio dos efluente dos diversos banhos individuais. Também Cassano *et al.* (2001) referem que a aplicação do processo de membranas no tratamento dos banhos esgotados de cada etapa oferece perspectivas muito interessantes para a recuperação e reciclagem de recursos primários e para a sobrevivência desta indústria, uma vez que a decisão que tem vindo a ser tomada em vários países industrializados passa pela progressiva redução das operações de curtume. Assim, Sholz e Lucas (2003) descrevem a utilização de um processo integrado que também inclui o uso de membranas que permite racionalizar o ciclo

de produção conseguindo a recuperação e a reciclagem de diversos produtos químicos utilizados nesta indústria.

Song *et al.* (2004) referem, entre os vários processos físico químicos que têm sido estudados para aplicação ao tratamento de efluentes de curtumes, como a coagulação/floculação, a ozonização e a osmose inversa.

Garrote *et al.* (1995) descrevem um tratamento de coagulação/floculação usando FeCl_3 como agente coagulante e Ca(OH)_2 como base/precipitante, que utiliza dois ciclos de tratamento com uma redução de 87% na CQO do efluente, produzindo uma água residual sem cor nem cheiro e sem sólidos suspensos. O principal objectivo é a separação dos sólidos em suspensão, com a consequente redução de CQO, uma vez que os sólidos em suspensão são responsáveis por 79,1% da CQO, e ainda a remoção de crómio e sulfureto.

Com o objectivo de reutilização do efluente final tratado na etapa de recurtume, Viero *et al.* (2002) estudaram a viabilidade de implementação de um processo de separação por membrana integrado com o tratamento convencional: obtiveram um permeado com características adequadas para ser usado no recurtume, fechando parcialmente o ciclo da água, e enviando, posteriormente, os banhos esgotados para a estação de tratamento.

A possibilidade de recuperação de água a partir do efluente do tratamento secundário, usando osmose inversa, para que possa ser reutilizada no processo, foi estudada por Suthanthararajan *et al.* (2004). Com efeito, a adopção de “tecnologias limpas” integradas poderá ser uma solução viável para a conservação da água no processo, uma vez que a minimização do seu uso se torna premente. Rao *et al.* (2003) apresentam um processo integrado de minimização da utilização da água que passa pela reciclagem e optimização, conseguindo uma considerável redução na quantidade de água usada no processo. Também Stoop (2003) apresenta um estudo da gestão integrada da água.

Apesar de todas as alternativas mencionadas e da evolução na investigação e em trabalhos desenvolvidos nesta área, muitos são os autores que referem que o tratamento dos efluentes desta indústria representa um sério problema ambiental e tecnológico (Di Iaconi *et al.*, 2002) devido às suas características. A grande diversidade e baixa biodegradabilidade dos produtos químicos empregues torna a aplicação de processos biológicos complicada devido à presença de compostos tóxicos, inibidores e/ou bio-persistentes, como proteínas de elevado peso molecular (Carucci, 1999) sendo por vezes necessário adicionar uma fonte externa de CQO biodegradável para contrapor à presença dos já referidos compostos orgânicos biorefractários e inibidores (Dilck e Yetis, 1992). Estas dificuldades são normalmente ultrapassadas, embora adoptando soluções que trazem um aumento muito significativo nos custos do tratamento (Farabegoli *et al.*, 2004). Na realidade, já Jochimsen *et al.* (1997) e Ros (1998) referiam que só após um tratamento físico-químico o sistema de lamas activadas poderia ser usado para remover matéria orgânica e azoto.

A utilização de ozono numa estação de tratamento do efluente de uma indústria típica de curtume segundo uma estratégia que reduz os níveis de CBO e CQO aos limites estabelecidos é descrita por Balakrishnan *et al.* (2002). O processo inclui uma pré-ozonização antes do estágio anaeróbico e um pós-tratamento por ozonização antes do arejamento final. A ozonização resulta num leve decréscimo de COT e CQO, com degradação dos compostos noutros mais simples, facilitando deste modo a biodegradação.

Di Iaconi *et al.* (2002) apresentam resultados de uma investigação que visa avaliar as capacidades de um tratamento inovador de efluentes da indústria de curtume, que combina degradação biológica com ozonização, sendo a redução total em CQO de 97% e em SST de 99,9%, enquanto que a etapa de ozonização mantém os teores em COT e CQO praticamente constantes, embora resulte num aumento de biodegradabilidade.

Entre os métodos que têm sido estudados como alternativas aos convencionais (físico-químicos e biológicos) ou como meio de aumentar a

tratabilidade biológica, os Processos de Oxidação Avançados provavelmente representarão a melhor opção num futuro próximo (Esplugas *et al.*, 2002).

3. OXIDAÇÃO QUÍMICA E BIOLÓGICA DE ÁGUAS RESIDUAIS

Muitos compostos orgânicos, principalmente os sintéticos, não são susceptíveis de tratamento biológico, ou porque são tóxicos para a população de microorganismos nas concentrações presentes, ou devido à sua inércia metabólica. É no tratamento de compostos orgânicos desta natureza e de certos poluentes inorgânicos que os processos físico-químicos, nomeadamente os processos de oxidação química podem ser usados com maior vantagem.

Por vezes o nível de toxicidade de um efluente é bastante alto, impossibilitando o tratamento directo pelos métodos biológicos convencionais. Nesta situação, a oxidação química pode ser utilizada como um pré-tratamento, diminuindo a toxicidade. Pode também ser utilizada como pós-tratamento, para oxidar resíduos não biodegradados no processo biológico.

A oxidação química é um processo que tem vindo a demonstrar grande potencial quando comparada com outras tecnologias de tratamento de efluentes contendo compostos tóxicos não biodegradáveis. Através de reacções químicas de oxidação podem degradar-se componentes orgânicos tóxicos, inibidores ou refractários para os sistemas biológicos, diminuir a CQO, a intensidade de cor dos efluentes e também eliminar-se compostos orgânicos não susceptíveis de exclusão por tratamento biológico devido à sua inércia metabólica.

Os métodos de oxidação química são especialmente aplicáveis em (1) tratamento de orgânicos perigosos presentes em baixas concentrações, como acontece em águas subterrâneas contaminadas, (2) pré-tratamento, antes do

tratamento biológico, (3) tratamento de águas residuais com poluentes resistentes aos métodos de biodegradação e (4) pós-tratamento que procede o tratamento biológico, para oxidar resíduos não biodegradáveis. Estes métodos podem também ser combinados com outras tecnologias de tratamento para atingir um tratamento óptimo e eficaz do ponto de vista económico (Venkatadri e Peters, 1993).

O objectivo dos processos de tratamento oxidativos é frequentemente acelerar as modificações “naturais” por exploração de princípios químicos ou bioquímicos com o fim de ultrapassar as restrições cinéticas responsáveis pela lentidão de algumas reacções e paralelamente promover a oxidação de matéria orgânica (Eilbeck e Mattock, 1987). Nestes processos de oxidação, o agente básico é uma substância química oxidante, cuja acção sobre a matéria dissolvida está relacionada com a natureza química da mesma. O agente oxidante mais adequado depende de vários factores, especialmente da natureza do efluente e dos contaminantes presentes (Peres, 2001), mas também de outros aspectos, como eficácia do tratamento, custo, facilidade de manuseio, compatibilidade com etapas anteriores ou posteriores de tratamento ou natureza das operações de oxidação.

Os processos de oxidação química usados no tratamento de efluentes, podem ser divididos em dois grupos distintos:

- Processos convencionais de oxidação;
- Processos de oxidação avançados (POA).

3.1 PROCESSOS CONVENCIONAIS DE OXIDAÇÃO QUÍMICA

Nos processos convencionais de oxidação química, o oxigénio, ozono, cloro, hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, permanganato de potássio e peróxido de hidrogénio são os agentes oxidantes mais frequentemente usados (Eilbeck e Mattock, 1987, Bowers *et al.*, 1992, Vella e Munder, 1992).

O oxigénio do ar, além da sua importância nas oxidações biológicas, tem um papel também importante como oxidante químico em operações de tratamento de água e águas residuais. Apesar de ser bastante atractivo, por ser de fácil obtenção e barato, é muito pouco solúvel em água à pressão atmosférica e temperatura ambiente, não sendo normalmente um agente oxidante suficientemente forte para a maioria dos compostos orgânicos como se poderia supôr pelo seu potencial redox, $E^0 = +1,23$ V, quando comparado por exemplo com o cloro. Provavelmente a sua maior limitação é, na ausência de catalisadores, a oxidação do material orgânico apenas ocorrer com velocidades significativas a temperaturas elevadas. A aplicabilidade da oxidação com oxigénio é demonstrada na remoção das formas divalentes de ferro e manganês que se encontram frequentemente em águas subterrâneas e no arrastamento de gases dissolvidos como o sulfureto de hidrogénio e o metano. A sua aplicação no tratamento de efluentes da indústria de curtumes é referida por Eye e Clement (1972) e Aloy *et al.* (1976), citados em Eilbeck e Mattock (1987).

O ozono é um agente oxidante extremamente poderoso que reage com a maioria dos compostos e microorganismos presentes nas águas e águas residuais. É produzido a partir do oxigénio ou do ar usando energia eléctrica ou radiação ultravioleta. A maior vantagem do uso do ozono como oxidante é que os produtos da redução, O_2 ou eventualmente H_2O , não acrescentam mais carga poluente. Sendo tóxico e corrosivo, não se pode correr o risco da existência de

ozono residual, o qual, se não sofrer decomposição espontânea, deverá ser rapidamente removido por decomposição catalítica e/ou térmica ou por adsorção em carvão activado. A desvantagem na sua utilização está relacionada com razões económicas e com a baixa solubilidade deste gás na água. O ozono é utilizado principalmente na remoção de cor, de sabores e cheiros, na desinfecção, na remoção de ferro e manganês e na oxidação de cianetos e compostos fenólicos (Eilbeck e Mattock, 1987).

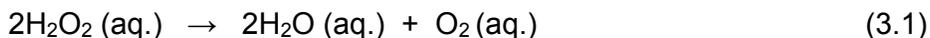
O permanganato de potássio é um sólido cristalino, estável, moderadamente solúvel em água (64 g L^{-1} a 20°C). O ião permanganato é um poderoso oxidante ($E^0 = 1,67 \text{ V}$) que oxida rapidamente catiões ferro (II) e manganês (II), sulfitos, cianetos, fenóis e muitos outros compostos orgânicos. Os produtos da redução do permanganato pelas várias substâncias orgânicas e a velocidade a que a reacção se dá dependem do pH do meio, sendo a velocidade maior em meio alcalino e ácido do que em neutro. O permanganato aplica-se no tratamento de águas de processo, de águas residuais industriais e de água potável (controlo do cheiro, odor e crescimento de algas em reservatórios, remoção de fenóis, manganês e ferro, sulfureto de hidrogénio e compostos relacionados). Este processo é mais eficiente do que o que usa cloro quando se trata da eliminação de compostos fenólicos.

O cloro é um gás amarelo-esverdeado, extremamente reactivo, tóxico e altamente irritante para as mucosas. É um poderoso oxidante que, tal como o oxigénio, é comburente, aumentando o risco de incêndios. Dado o seu baixo custo, o cloro como gás ou na forma de hipoclorito é o oxidante químico mais usado no tratamento de águas e águas residuais. Pode-se reconhecer ao cloro duas importantes funções: a de oxidante e a de desinfectante de água para abastecimento público e efluentes líquidos, destruindo ou pelo menos inactivando organismos patogénicos. A desvantagem do cloro é o facto de reagir rapidamente com a maioria das moléculas orgânicas originando produtos clorados (clorofenóis,

tri-halometanos, ácidos halo-acéticos, por exemplo) que introduzem sabores e odores desagradáveis na água potável e cuja presença em descargas de águas residuais é ambientalmente indesejável.

O dióxido de cloro é um gás amarelo, muito solúvel na água: a 4°C a água dissolve 20 vezes o seu volume em ClO_2 . É um agente oxidante forte, como é evidenciado pelo seu potencial, que é aproximadamente o mesmo que o do permanganato. A pressões parciais superiores a 70 mm Hg aumenta o risco de explosão mas as suas soluções em água são seguras e razoavelmente estáveis para que sejam usadas nas operações de tratamento. A sua principal aplicação nos processos de tratamento de águas é na desinfecção e na remoção de cheiros e sabores de águas que se destinam a abastecimento público, sendo o seu efeito bactericida superior ao do cloro. Ao contrário do cloro, na desinfecção de águas com elevados teores de amónia, não forma cloroaminas. A remoção de clorofenóis por dióxido de cloro deve ser conduzida de forma a evitar a formação de cloroquinonas, pois além de conferirem à água cheiro ou sabor desagradável, os compostos organoclorados presentes na água após tratamento têm efeitos fisiológicos a longo prazo.

O peróxido de hidrogénio é um líquido incolor, solúvel na água e um poderoso agente oxidante ($E^0 = 1,80 \text{ V}$). É um composto termodinamicamente instável, decompondo-se em água e oxigénio segundo a reacção:



Esta reacção ocorre lentamente na ausência de impurezas catalíticas (principalmente metais de transição e os seus compostos); no entanto, é muito rápida e até mesmo explosiva na presença desses catalisadores. É uma reacção fortemente exotérmica ($\Delta H^\circ = -98 \text{ kJ mol}^{-1}$). Por estas razões o peróxido de

hidrogénio é considerado um agente oxidante perigoso e indesejável, mas desde que se tomem as precauções necessárias para evitar o seu contacto com contaminantes e se utilizem soluções estabilizadas, pode ser armazenado e manipulado com bastante segurança (Eilbeck e Matock, 1992).

O uso clássico do peróxido de hidrogénio é no branqueamento, em particular na indústria têxtil e de pasta de papel, tendo vindo cada vez mais a ganhar importância na área da protecção ambiental, síntese química e hidrometalurgia.

Na área ambiental, o peróxido de hidrogénio encontra aplicação no tratamento de efluentes industriais, lavagem de gases, tratamento de águas residuais e desinfecção. As aplicações do peróxido de hidrogénio para remover compostos orgânicos das águas residuais incluem a remoção de fenóis, formaldeídos, gorduras, óleos e sólidos em suspensão. É ainda usado para a remoção de sulfuretos presentes em efluentes de refinarias, destilarias, *indústrias de curtumes*, têxteis, papel ou alimentares, por exemplo, e cianetos. O pH, a temperatura, o tempo de contacto, a taxa de aplicação e a reactividade dos compostos são factores que podem influenciar o tratamento com o peróxido de hidrogénio. Em geral, os compostos inorgânicos reagem mais rapidamente que os orgânicos. Apresenta algumas vantagens sobre os outros oxidantes na remoção de compostos fenólicos uma vez que não forma compostos organoclorados, os custos de instalação são muito inferiores aos da ozonização e apresenta menores custos de operação e menor produção de lama relativamente ao permanganato de potássio.

O peróxido de hidrogénio pode também ser uma fonte de oxigénio, por dissociação em oxigénio e água, para tratamentos biológicos e para a bio-remediação de solos contaminados. Pode também ser usado como agente de desinfecção e no controlo do crescimento de biofilmes indesejados. Para Venkatradi e Peters (1993), o tratamento com peróxido de hidrogénio pode reduzir a toxicidade e aumentar a biodegradabilidade dos compostos orgânicos inibidores do tratamento biológico.

3.2 PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO (PAO)

Existem muitas situações em que os compostos são especialmente refractários à acção directa dos agentes oxidantes convencionais utilizados individualmente. Nestes casos, para serem degradados por via química, torna-se necessário recorrer ao uso de outros oxidantes mais eficazes ou à aplicação de novos processos baseados na combinação de alguns dos oxidantes habituais.

Os processos de oxidação que são baseados na geração de radicais hidroxilo intermediários denominam-se **Processos Avançados de Oxidação (PAO)**, muitas vezes referidos como AOP (Advanced Oxidation Processes), e têm vindo a ser progressivamente utilizados para a diminuição da matéria orgânica presente em efluentes, demonstrando uma elevada eficiência, sobretudo quando se trata da aplicação de métodos catalíticos e fotocatalíticos.

Os vários processos de oxidação química avançada encontram-se divididos em dois grupos, tal como se apresenta na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Processos avançados de oxidação química

HOMOGÉNEOS		HETEROGÉNEOS	
Sem irradiação	Com irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
	H ₂ O ₂ / UV	Cat./ H ₂ O ₂ / UV	Electro-Fenton
H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ (Fenton)	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ /UV (foto-Fenton)	Cat./ O ₂ / UV	Cat./ H ₂ O ₂ (tipo-Fenton)
O ₃	O ₃ / UV		
O ₃ / H ₂ O ₂	O ₃ / H ₂ O ₂ / UV		

Os processos homogêneos ocorrem numa única fase e utilizam ozono, peróxido de hidrogénio ou reagente de Fenton como geradores de radicais hidroxilo. Os heterogêneos utilizam semicondutores como catalisadores (dióxido de titânio, óxido de zinco, etc). A utilização de radiação UV e as propriedades semicondutoras do catalisador permitem a formação dos radicais hidroxilo e a consequente oxidação do efluente. Um processo homogêneo, comparativamente a um heterogêneo, possui baixa resistência à transferência de massa entre fases e favorece a velocidade de degradação dos poluentes (Kavitha e Palanivelu, 2004)

A produção de radicais hidroxilo (HO^\bullet) em fase aquosa pode conseguir-se, por exemplo, pelas combinações $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, conhecido por Reagente de Fenton (Walling, 1975), foto-Fenton (Pignatello, 1992), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Taube, 1956), O_3/UV (Baxendale e Wilson, 1957) e TiO_2/UV (Ollis e Al-Ekabi, 1993), tal como refere Peres (2001). Além destes, na tabela 3.2 apresentam-se outros processos de oxidação química e os respectivos radicais formados (Gulyas, 1997).

Tabela 3.2 - Processos de oxidação química à temperatura ambiente e respectivos radicais gerados

Processo	Radicais gerados
Ozonização	$\text{HO}^\bullet, \text{O}_2^\bullet, \text{HO}_2^\bullet, \text{O}_3^\bullet, \text{HO}_3^\bullet$
Ozono/Peróxido de hidrogénio	$\text{HO}^\bullet, \text{O}_2^\bullet, \text{HO}_2^\bullet, \text{O}_3^\bullet, \text{HO}_3^\bullet$
Ozono/UV	$\text{HO}^\bullet,$
Peróxido de hidrogénio/UV	$\text{HO}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet$
Oxidação fotocatalítica	$\text{HO}^\bullet, \text{}^\bullet\text{O}_2^-$
Foto-Fenton	$\text{HO}^\bullet,$
Reagente de Fenton	$\text{HO}^\bullet,$
Ultra-sons	$\text{HO}^\bullet, \text{H}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet$
Ultra-sons/ Peróxido de hidrogénio	$\text{HO}^\bullet,$

Os radicais livres hidroxilo (HO^\bullet), muito reactivos e oxidantes, são em geral muito eficazes na destruição de compostos orgânicos. Com um potencial de oxidação bastante elevado (tabela 3.3), oxidantes mais poderosos que o ozono e H_2O_2 , são formados em solução ou na superfície do fotocatalisador e tendem a reagir com a maior parte dos compostos orgânicos. A oxidação a espécies intermediárias menos refractárias, ou mesmo a mineralização completa do contaminante a CO_2 e H_2O (e formação de sais/ácidos inorgânicos como sulfatos, fosfatos, nitratos, amónia e halogenetos) poderão ser atingidas através de uma sequência de reacções oxidativas inicializadas com a abstracção de um átomo de hidrogénio ou por ligações insaturadas carbono-carbono (Oliveros *et al.*, 1997).

Tabela 3.3 – Potenciais de oxidação de alguns oxidantes químicos (Legrini *et al.*, 1993)

Espécies	Potencial de oxidação (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxigénio atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrogénio	1,78
Radical peridroxilo	1,70
Permanganato de potássio	1,68
Ácido hipobromoso	1,59
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Ácido hipoiódoso	1,45
Cloro	1,36
Oxigénio	1,23
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Os Processos de Oxidação Avançados estão amplamente descritos na literatura por diversos autores, em estudos básicos sobre estes processos em solução aquosa e em outros trabalhos investigando a sua aplicação directa na oxidação de variados compostos orgânicos presentes em águas como contaminantes ou ainda em alguns efluentes industriais. Correspondem a desenvolvimentos recentes no domínio do tratamento químico de águas e águas residuais, traduzindo-se numa alternativa muito promissora e atractiva aos processos clássicos de tratamento (Hager, 1990), constituindo, provavelmente, a melhor opção num futuro próximo (Esplugas *et al.*, 2002).

Uma grande vantagem destes processos é serem processos destrutivos, isto é, os contaminantes são destruídos quimicamente em vez de sofrerem apenas uma mudança de fase como sucede, por exemplo, em processos de adsorção, filtração, etc.

3.2.1 PROCESSO FENTON

Tal como já tinha sido referido em 3.1, o peróxido de hidrogénio, embora sendo um forte oxidante, apresenta alguma ineficácia, especialmente no que diz respeito às baixas velocidades de reacção com certos contaminantes refractários em concentrações elevadas, tais como os compostos aromáticos altamente clorados e inorgânicos, como por exemplo, cianetos, mesmo para concentrações de peróxido razoáveis. Um dos problemas associados ao elevado tempo de reacção requerido para a oxidação sem uso de catalisador, particularmente de material orgânico, é a perda de reagente que ocorre via reacção de dissociação do peróxido, originando oxigénio e água, com a consequente necessidade de quantidades excessivas de peróxido e a respectiva desvantagem económica (Eilbeck e Mattock, 1992). Sem activação, o potencial de oxidação do peróxido de hidrogénio não é suficientemente elevado para eliminar determinados compostos orgânicos, por exemplo substâncias classificadas de “humatos” (Steensen, 1997). Com os fenóis, provenientes da destilação de alcatrão, o peróxido de hidrogénio reage muito lentamente ou não reage se não estiver em presença de um catalisador (Sims, 1983). Benitez *et al.* (2000) realizaram experiências de degradação oxidativa de clorofenóis e observaram que o peróxido de hidrogénio sozinho não degradava os compostos estudados.

Sais de metais de transição, como sais de ferro, e luz UV podem activar o peróxido de hidrogénio levando à formação de radicais hidroxilo, oxidantes mais fortes que o peróxido de hidrogénio ou o ozono (Venkatadri e Peters, 1993). O passo determinante das reacções onde o peróxido actua como oxidante é a quebra das ligações O-O, que pode ocorrer por fissão homolítica, induzida termica ou fotoquimicamente (radiação UV) originando dois radicais hidroxilo, ou por catálise homogénea, resultando da activação de iões metálicos como no reagente de Fenton.

Em 1894, H. J. H. Fenton observou pela primeira vez as propriedades fortemente oxidantes de uma solução de peróxido de hidrogénio e ferro solúvel

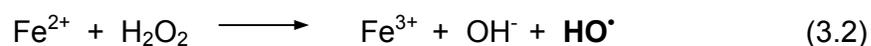
(Walling, 1975). Trabalhos posteriores, utilizando este reagente, mostraram que uma grande variedade de substratos orgânicos podiam ser facilmente oxidados sem recorrer a altas pressões, altas temperaturas ou equipamento complexo.

Estudos mais recentes mostraram que o mecanismo de oxidação de Fenton se deve à reactividade dos radicais hidroxilo gerados em meio ácido pela decomposição catalítica do peróxido de hidrogénio na presença de ferro. Assim, na presença do ião ferroso, o peróxido de hidrogénio dissocia-se em OH^- e radical hidroxilo HO^\bullet , que por sua vez, vai “atacar” a matéria orgânica (Bigda, 1995).

Por contraste com outros métodos de oxidação, o processo Fenton permite obter, nas melhores condições experimentais, 100% de remoção de cor aparente e quase completa remoção de CQO. As altas eficiências de remoção deste método podem ser explicadas pelo facto de as reacções de oxidação estarem associadas à coagulação que ocorre devido à presença de catiões $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, que funcionam quer como catalisador quer como coagulante (Szyrkowicz *et al.*, 2001).

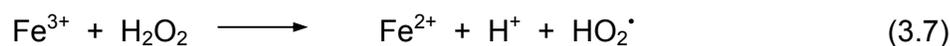
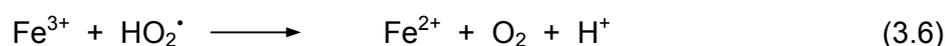
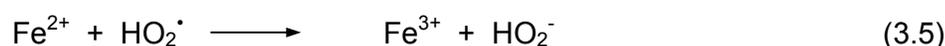
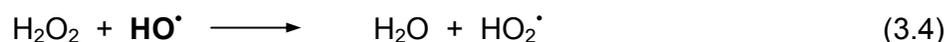
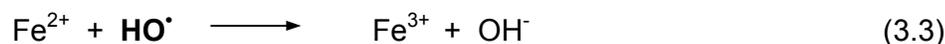
3.2.1.1 Mecanismo da Reacção

No reagente de Fenton, a formação dos radicais hidroxilo (reacção 3.2) que normalmente são referenciados como as espécies oxidantes dominantes, é determinante da velocidade de reacção (Wlassics, 1995):



Os radicais hidroxilo podem ser gerados por pequenas quantidades de ferro em concentrações tão baixas como 0,05 mM. Além desta etapa de iniciação, é possível que ocorram diversas reacções competitivas durante o tratamento com o

reagente de Fenton, envolvendo Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 , HO^\bullet , HO_2^\bullet e radicais derivados do substrato (Ventakadri e Peters, 1993):

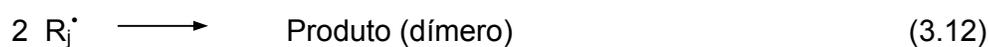
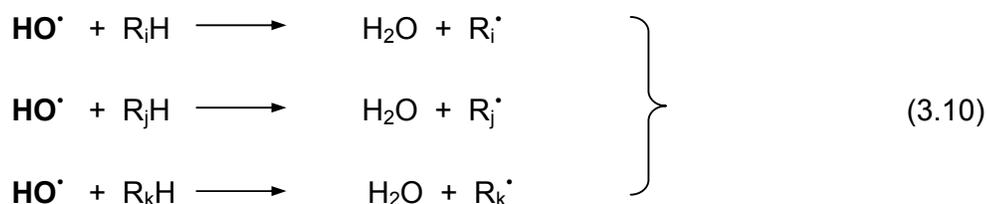


Metilitsa (1999) concluiu que, quando se trabalha com um excesso de iões Fe^{2+} , ocorrem preferencialmente as reacções (3.2) e (3.3); mas quando se trabalha com um excesso de H_2O_2 em meio ácido ocorrem preferencialmente as reacções (3.2), (3.4) e (3.5) e as reacções (3.6) e (3.7) são consideradas desprezáveis. Por fim, para concentrações semelhantes de Fe^{2+} e H_2O_2 , ocorrem apenas as reacções (3.2), (3.3), (3.4) e (3.5).

O radical hidroxilo é uma espécie com um tempo de vida extremamente curto, mas muito reactivo, podendo ser sequestrado por outras espécies como o Fe^{2+} (reacção 3.3) ou mesmo H_2O_2 (reacção 3.4). Na ausência de um substrato observa-se a decomposição autocatalítica do peróxido de hidrogénio em oxigénio gasoso e água (Al-Hayek e Doré, 1985) mas, na sua presença, os radicais hidroxilo oxidam a matéria orgânica (reacção 3.8).



Walling (1975) apresentou um modelo para a oxidação com o reagente de Fenton que, após a formação do radical hidroxilo, envolvia os seguintes passos:

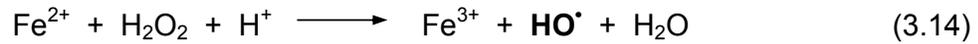


Os radicais hidroxilo são responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos RH presentes nos efluentes originando H_2O e R^\bullet (reacção 3.10).

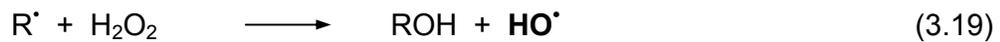
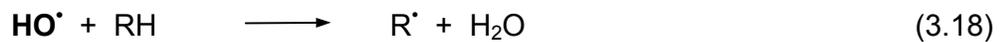
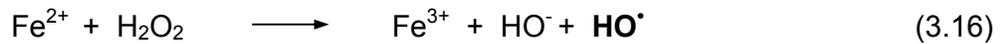
Os compostos orgânicos que, por abstracção de um átomo de hidrogénio, originam novos radicais R^\bullet , podem em seguida ser oxidados por Fe^{3+} (reacção 3.11) mas podem também sofrer dimerização (reacção 3.12) ou ser reduzidos por Fe^{2+} (reacção 3.13) (Kuo, 1992, Lou e Lee, 1995, Peres, 2001).

Para a reacção em cadeia prosseguir, o Fe^{3+} formado tem de ser reduzido a Fe^{2+} pelo R^\bullet ou, então, a reacção cessa. A reacção (3.11) garante a continuidade da oxidação, regenerando Fe^{2+} para prosseguir a cadeia redox, podendo, no limite, levar à oxidação do substrato a dióxido de carbono e água.

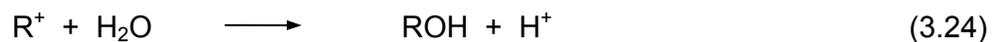
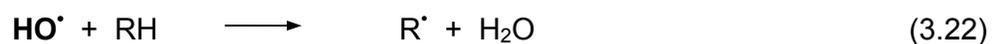
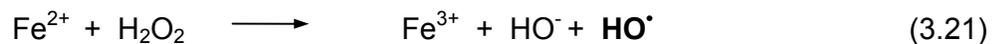
As primeiras reacções representativas do processo de Fenton são, segundo Zhao *et al.*, (2004), as seguintes:



Loizidou *et al.* (1993) apresentaram um mecanismo constituído por uma série de reacções redox, onde se formam os radicais hidroxilo e peridroxilo:



Kuo (1992) refere que se o peróxido for adicionado a um sistema aquoso contendo um substrato orgânico (RH) e excesso de ferro, em meio fortemente ácido, podem ocorrer reacções redox complexas, de acordo com Walling e Kato (1971):

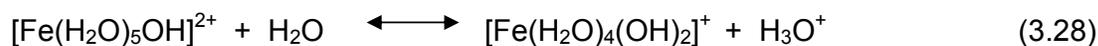
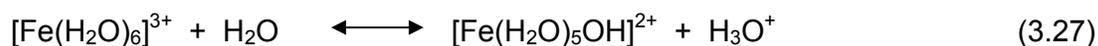




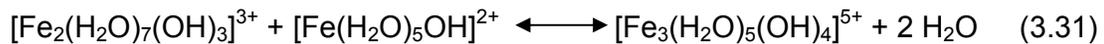
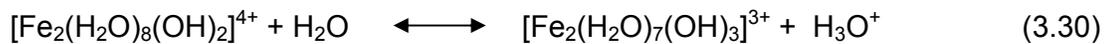
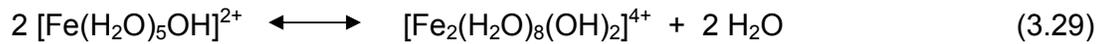
Segundo Lin e Peng (1995), o processo básico do tratamento de corantes com reagente de Fenton consiste na oxidação e coagulação de moléculas do corante, e propõem também o mesmo mecanismo para a oxidação.

O radical hidroxilo formado ataca o composto orgânico RH, moléculas insaturadas de corante e, desta maneira, o cromóforo ou cromogéneo da molécula de corante será destruído. O ferro (III) formado reage com o hidróxido para formar complexos hidroxiférricos capazes de capturarem o corante descolorado ou outras moléculas orgânicas, precipitando. A dimerização das moléculas orgânicas, como os corantes, é vantajosa para a descoloração. Esta acção de coagulação/precipitação é referida como talvez o maior contributo para a redução em CQO do processo Fenton.

Segundo Szpyrkowicz *et al.* (2001), o processo de coagulação, que ocorre simultaneamente com a oxidação, envolve também a formação de complexos hidroxiférricos:



Os produtos das reacções (3.27) e (3.28) polimerizam quando o pH da solução é mantido entre 3,5 e 7, segundo as seguintes reacções:



Pode ainda definir-se um sistema de reacção tipo-Fenton como aquele que envolve iões férrico (Fe^{3+}) com a capacidade de também catalisarem a decomposição do peróxido de hidrogénio (Gallard e De Laat, 2000).

O H_2O_2 não consumido na reacção não é preocupante porque rapidamente se decompõe para formar apenas água e oxigénio como produtos, o que do ponto de vista ambiental é uma mais valia do uso deste reagente.

3.2.1.2 Cinética da Reacção

A cinética da reacção é condicionada pelo tipo de substrato orgânico presente no efluente e pelas condições em que se realiza a oxidação. É consensual que a temperatura, a concentração de matéria orgânica, as concentrações de oxidante e de catalisador influenciam a velocidade de reacção. Vários estudos indicam que a reacção global com o reagente de Fenton é de primeira ordem em relação à concentração de substrato orgânico no efluente.

Esplugas *et al.* (2002) referem que a cinética parece ser de 1ª ordem em relação à concentração do radical hidroxilo e da matéria orgânica.

Benitez *et al.* (2000) estudaram a degradação de clorofenóis concluindo que a cinética é de 1ª ordem.

Sedlak e Andren (1991), Huang *et al.* (1993) e Davilla *et al.* (1994), citados em Guedes, 1998, apontam a reacção global de oxidação com reagente de Fenton como de 1ª ordem relativamente à concentração de matéria orgânica.

Também para Lin e Lo (1997), a oxidação química no processo de tratamento de Fenton em reactor fechado pode representar-se por uma reacção global de 1ª ordem, o que significa que:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (3.32)$$

em que C_0 é a concentração inicial de carbono orgânico dissolvido e k é a constante cinética global que se define do seguinte modo:

$$k = k_0 \exp (-E/RT) \quad (3.33)$$

sendo k_0 o factor de frequência, E a energia de activação, R a constante dos gases perfeitos e T a temperatura.

Szpyrkowicz *et al.* (2001) observaram que o modelo matemático que descreve o processo assumindo cinética de primeira ordem, proposto por Lin e Lo (1997), conduzia a resultados negativos. No caso de corantes dispersos provaram que um modelo de reacção de 2^a ordem era mais adequado para descrever a redução de CQO em reactor fechado:

$$dCQO/dt = -kCQO^2 \quad (3.34)$$

sendo k a constante cinética de segunda ordem.

3.2.1.3 Eficiência e Velocidade da Reacção

Chamarro *et al.* (2001), concluem do seu trabalho (degradação do ácido acético e fórmico, fenol, 4-clorofenol, 2-4 diclorofenol e nitrobenzeno) que há dois importantes factores que afectam a velocidade da reacção de Fenton: a concentração de peróxido e a concentração de ferro. A concentração de peróxido é importante para obter uma maior eficiência de degradação enquanto a concentração de ferro é importante para a cinética da reacção.

Segundo Bigda (1995), a eficiência da reacção depende da razão H_2O_2 /carbono orgânico, enquanto que a velocidade de oxidação é determinada pela concentração inicial do ferro e pela temperatura. Para muitos componentes, a literatura indica que a razão óptima catalisador/peróxido de hidrogénio é 1:5 em peso e o pH ideal para a reacção de Fenton se situa entre 3,0 e 4,0.

Quando se trata de uma mistura complexa, os componentes de maior reactividade, como o benzeno ou o fenol, são oxidados mais rapidamente que os menos reactivos, como os hidrocarbonetos clorados. Alguns ácidos orgânicos como ácido acético, maleíco ou fumárico não são oxidados pelo reagente de Fenton nas condições usuais, enquanto que os ácidos láctico, propiónico, fórmico e outros são oxidados facilmente. No entanto, existem alguns casos em que componentes não reactivos podem passar a reactivos se as condições operatórias se tornarem adequadas, isto é, fazendo variar o pH, a temperatura, a concentração do peróxido de hidrogénio e do catalisador.

Verifica-se uma perda na selectividade à medida que o teor de poluentes diminui, facto que pode ser explicado pela existência de uma reacção preferencial, na qual os radicais hidroxilo reagem com o peróxido ou com o ião ferroso em vez de se ligarem aos compostos orgânicos.

Durante a oxidação, ao mesmo tempo que os componentes indesejáveis desaparecem das águas residuais, poderão formar-se outros produtos. Os compostos que não são degradados pelo reagente de Fenton acima referidos, tal

como outros ácidos de cadeia curta (oxálico, malónico) são de especial interesse uma vez que são produtos típicos de oxidação de moléculas grandes após fragmentação. Assim, a oxidação química parcial pode conduzir a produtos biodegradáveis com destruição simultânea das espécies inibidoras (Marco *et al.*, 1997, citado em Chamarro *et al.*, 2001).

3.2.1.4 Factores que Controlam a Reacção

Os principais factores que afectam a reacção de oxidação, para além do possível efeito da concentração da matéria orgânica, se a reacção global não for de ordem zero, são a concentração do catalisador Fe(II), a concentração do oxidante (peróxido de hidrogénio), a temperatura e o pH.

a. pH

Vários estudos apontam o pH como um factor determinante na eficiência da reacção. O resultado desses estudos é praticamente consensual quanto ao valor de pH a adoptar, e este não depende do tipo de efluente a tratar. Sims (1983) refere 2-5 como gama óptima enquanto Zhu *et al.* (2001) referem 2-4. Para Rivas (2001) o pH óptimo de trabalho para este processo de oxidação situa-se normalmente entre 3 e 5, mas na oxidação de certas espécies químicas como hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, nitrobenzeno ou aminas, é mais apropriado o pH neutro.

A diminuição da eficiência da reacção na zona básica deve-se à transição dos iões Fe^{2+} hidratados para espécies coloidais férricas que decompõem catalíticamente o peróxido de hidrogénio em oxigénio e água sem formação de radicais hidroxilo.

Para Kwon *et al.* (1999), a percentagem de degradação decresce para valores de pH superiores a 4, devido à diminuição da concentração de Fe^{2+} que precipita sob a forma de hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$, não sendo possível a regeneração da espécie activa Fe^{2+} . Outros autores explicam a diminuição da eficácia do processo pela formação de complexos de Fe^{2+} e precipitação de compostos de Fe^{3+} , favorecidos pelo aumento de pH (Zepp *et al.*, 1992). Para Nesheiwat e Swanson (2000), um pH baixo é importante para manter Fe^{3+} em solução. A pH inferior a 3,0 $\text{Fe}(\text{III})$ está em solução; a pH entre 3 e 5 encontra-se numa forma coloidal e a pH superior a 5,0 $\text{Fe}(\text{III})$ precipita sob a forma $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Em todo o caso, para Varona (1998), quando Fe^{2+} é originalmente adicionado, a formação dos primeiros radicais HO^\bullet deve-se à reacção (3.35) e a oxidação deveria ser possível mesmo a pH superior a 3, desde que se usasse a correspondente quantidade estequiométrica de ferro.



Segundo o mesmo autor, em condições especiais de oxidação (elevada $[\text{Fe}^{2+}]$ e elevada razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fenol}$) foi possível obter elevadas eficiências de oxidação a pH inicial à volta de 7, o que se explica pela formação de compostos ácidos durante a oxidação que baixariam o pH significativamente, para valores próximos de 3.

Para valores de pH inferiores a 2, a produção de radicais hidroxilo diminui, não se produzindo mesmo radicais hidroxilo para pH 1. A formação do ião peroxónio (H_3O_2^+) por solvatação de um protão, conduzirá o peróxido de

hidrogénio a um comportamento electrofílico, melhorando a sua estabilidade e reduzindo a sua reactividade com Fe^{2+} (Schirman e Delavarenne, 1979, citados em Peres, 2001). Por outro lado, para estes valores de pH, a quantidade de Fe^{3+} solúvel, responsável pela continuidade do processo de oxidação, é muito pequena, existindo outras espécies de Fe^{3+} em equilíbrio, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (Verona *et al.*, 1998).

Para Szpyrkowicz *et al.* (2001), a importância de manter o pH na gama ácida está provavelmente relacionada com a eficiência do coagulante, aumentada pela sua polimerização, o que põe em evidência no seu trabalho onde mostra os resultados do processo a diferentes valores de pH. A $\text{pH} \geq 5$ o valor de CQO aumenta e ainda excede o valor inicial, estando este fenómeno provavelmente relacionado com a inibição causada pelos iões hidróxido à reacção de formação dos radicais hidroxilo. Como consequência, a quantidade de peróxido de hidrogénio não reagido aumenta com o aumento de pH (Lin e Lo, 1997), provocando um aumento aparente de CQO da solução como consequência da reacção 3.36, que ocorre durante o processo de digestão da matéria orgânica para a sua determinação.



(3.36)

Segundo Kang e Chang (1997), um aumento de pH acima de valores neutros favorece a decomposição do peróxido em água e oxigénio gasoso, fazendo com que a quantidade deste reagente presente em solução diminua e, consequentemente, a CQO aparente também decresça.

A adição de peróxido de hidrogénio no início do trabalho provoca um decréscimo do pH mais acentuado do que o provocado pela adição de sulfato

ferroso. O pH continuará a diminuir enquanto ocorre a reacção, dependendo da concentração de sulfato ferroso, e atribui-se esta descida à fragmentação do substrato orgânico em ácidos orgânicos.

b. Temperatura

A temperatura é um factor preponderante para o início da reacção, visto que esta pode demorar a iniciar, principalmente se a temperatura for inferior a 18°C. Este é assim um período crítico, visto que o início do processo pode ser súbito, principalmente se a concentração de peróxido de hidrogénio for elevada, pelo que a adição do peróxido deva ser feita com algum cuidado e de forma lenta.

A velocidade de reacção com o reagente de Fenton aumenta com o aumento da temperatura, de forma bastante pronunciada para valores entre 5°C e 20°C. No entanto a extensão da degradação diminui a partir de 40-50 °C. Aparentemente ocorrem dois efeitos opostos: um aumento de temperatura conduz, por um lado, a um aumento de energia cinética e, consequentemente a um incremento na velocidade da reacção; por outro, acelera a decomposição do peróxido em oxigénio e água (Nesheiwat e Swanson, 2000), diminuindo a quantidade de peróxido de hidrogénio realmente disponível para a reacção. Vários estudos referenciam temperaturas de operação entre 20 e 30 °C.

Deve atender-se a uma moderação da temperatura, não só por razões económicas mas também por motivos de segurança. Quando a concentração de peróxido de hidrogénio é superior a 10 - 20 g/ L, o que acontece na oxidação de efluentes com elevada carga orgânica, torna-se por vezes necessário uma adição controlada do peróxido de hidrogénio, de modo a moderar o aumento de temperatura que ocorre durante a reacção .

c. Concentração de Ferro

Na ausência de ferro não há nenhuma evidência de formação de radicais hidroxilo. À medida que se aumenta a concentração de Fe(II) obtém-se maiores remoções de CQO até um determinado limite a partir do qual o aumento não é significativo. Este facto leva a crer que existe uma gama óptima para a quantidade de catalisador a utilizar, que é característica do reagente de Fenton, mas que varia conforme o tipo de águas residuais a tratar. Normalmente os factores que podem influenciar a definição da gama óptima são:

1. um limiar mínimo de concentração de ferro entre 3 a 15 mg/L para permitir o progresso da reacção num período razoável de tempo, qualquer que seja a concentração do material orgânico;
2. uma razão Fe^{2+} :substrato acima do limiar mínimo, normalmente 1:10-1:50; e
3. uma alíquota suplementar de ferro que compense o consumo de ferro em reacções, e garanta a existência de ferro livre para catalisar a formação dos radicais hidroxilo.

A dosagem do ferro deve ser expressa como razão Fe^{2+} : H_2O_2 em peso, sendo a gama típica 1:5 -1:25.

Tang e Huang (1997) obtêm a razão molar óptima teórica, (H_2O_2 : Fe^{2+}), para qualquer substrato pela expressão:

$$\left(\frac{\text{H}_2\text{O}_2}{\text{Fe}^{2+}} \right)_{\text{opt}} = \frac{K_{\text{Fe}^{2+}\cdot\text{OH}}}{K_{\text{H}_2\text{O}_2\cdot\text{OH}}} = \frac{4,3 \times 10^8}{2,7 \times 10^7} = 15,9 \quad (3.37)$$

Qualitativamente, verifica-se o aumento da velocidade de oxidação com o aumento da concentração de Fe^{2+} , como resultado do aumento da concentração de radicais HO^{\bullet} produzidos de acordo com a reacção fundamental de Fenton (Varona *et al.*, 1998). Na prática deve ser usada uma concentração óptima com o objectivo de diminuir os custos em reagentes e minimizar a quantidade de Fe^{2+} precipitado (Chen e Pignatello, 1997).

Há inúmeros trabalhos que referem a oxidação quer com Fe^{2+} quer com Fe^{3+} (sistema tipo-Fenton). Experiências levadas a cabo com fenol mostraram que a curva cinética apresenta um perfil diferente, uma vez que com Fe^{2+} a oxidação é inicialmente mais rápida, ao contrário do que acontece com Fe^{3+} (Gallard e De Laat, 2000, De Laat *et al.*, 2004), mas passado este período inicial as velocidades são muito similares e no fim do processo o grau de oxidação é muito semelhante em ambos os casos (Varona *et al.*, 1998).

Flaherty e Huang (1997) investigaram a resposta do sistema Fenton no tratamento de efluentes têxteis refractários usando Fe^{2+} e Fe^{3+} , concluindo que o ião férrico apresenta propriedades catalíticas comparáveis às do tradicional ião ferroso.

Também Peres (2001) analisou a influência da substituição de Fe^{2+} por Fe^{3+} na oxidação do ácido p-hidroxibenzóico, verificando também que o sistema tipo-Fenton apresenta uma velocidade inicial de degradação menor quando comparado com o sistema Fenton tradicional, observando que, no final do processo, o grau de oxidação atingido é praticamente o mesmo em ambos os sistemas.

Teel e Watts (2002) investigaram a aplicação do reagente de Fenton modificado (Fe^{3+}) na degradação de tetracloreto de carbono em solos contaminados, observando que beneficia de outras vantagens como o aumento da dessorção do contaminante e possibilidade da sua destruição. O uso das reacções tipo-Fenton na remediação de solos e águas subterrâneas foi inicialmente referida por Watts *et al.* (1990), tendo desde então sido bastante investigada.

Xu *et al.* (2004) avaliaram a eficiência do processo Fenton usando diferentes metais na degradação de corantes em solução, verificando-se que as capacidades catalíticas variavam do seguinte modo: $\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ag}^+$.

d. Concentração de peróxido de hidrogénio

A diminuição do carbono orgânico dissolvido está directamente relacionada com a quantidade de peróxido de hidrogénio adicionada, isto é, aumentando a quantidade de peróxido de hidrogénio adicionado pode ocorrer uma diminuição do carbono orgânico dissolvido, com ou sem variação da toxicidade, até se atingir um limite, a partir do qual a adição de peróxido de hidrogénio provoca um decréscimo pronunciado da toxicidade da água residual.

Peres (2001) estudou a oxidação do ácido *p*-hidroxibenzóico e observou que a oxidação começa logo após a adição do peróxido de hidrogénio, prosseguindo a uma velocidade elevada nos primeiros minutos, tendendo depois a abrandar, e que uma maior quantidade de H_2O_2 adicionada conduzia a uma maior degradação em menos tempo, até um determinado limite - conversão máxima -, a partir do qual aumentar a quantidade de H_2O_2 só trazia alguma vantagem em termos de velocidade de reacção.

Na maioria dos casos pode ser feita uma observação da mudança da coloração da água residual, que pode ser utilizada como método de avaliação do progresso da reacção: normalmente escurece com a adição de peróxido de hidrogénio e clarifica à medida que a reacção prossegue.

3.2.1.5 Precipitação no Processo Fenton

De acordo com Campos e Spahr (1995), parte significativa da redução da CQO deve-se à precipitação de compostos iniciais ou de compostos que foram parcialmente oxidados. A precipitação ocorre pela combinação de matéria orgânica com óxidos de ferro, originando complexos organometálicos insolúveis. Deste modo é possível que exista uma sinergia entre os processos de oxidação e precipitação.

Do processo de oxidação química com o reagente de Fenton resultam ácidos carboxílicos que precipitam o catião Fe^{3+} a um pH entre 3 e 4. Para esta gama de pH o precipitado é estável, mas decompõe-se quando o pH sobe para valores básicos, redissolvendo os compostos orgânicos e permanecendo o ferro precipitado.

Uma desvantagem deste processo de oxidação química é a formação de lamas devida à precipitação dos hidróxidos de ferro e de complexos organometálicos insolúveis. O ferro utilizado no processo poderá ser posteriormente recuperado e reciclado. O ferro que se encontra na fase líquida precipitará por aumento do pH podendo ser assim recuperado; por outro lado, o ferro que se encontra nas lamas resultantes do processo Fenton poderá ser recuperado acidificando as lamas.

3.2.1.6 Aplicações do reagente de Fenton

Os radicais hidroxilo gerados através do reagente de Fenton têm mostrado oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos complexos em sistemas puros, efluentes industriais e solos (Flaherty e Huang, 1997).

Este processo avançado de oxidação pode ser usado no tratamento de uma grande variedade de resíduos contaminados com uma grande diversidade de compostos tóxicos e efluentes industriais complexos resultantes das indústrias de corantes, borrachas, pesticidas, aditivos plásticos.

Al-Hayek e Doré (1985) estudaram a oxidação Fenton em compostos modelo como fenóis, ácidos aromáticos e ácidos alifáticos, concluindo que a reactividade depende da natureza dos compostos orgânicos e que a reacção em qualquer caso é condicionada pela presença de Fe^{2+} no meio reaccional.

Vella e Munder (1992) investigaram a oxidação com o reagente de Fenton de compostos fenólicos em solução aquosa (2-clorofenol, 2-nitrofenol, fenol, 2,4-dimetilfenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, 4-cloro-m-cresol, 2,4-dinitrofenol e 4,6-dinitro-o-cresol) e numa matriz de água residual incluindo 4-nitrofenol, duas anilinas substituídas e numerosos compostos inorgânicos.

Kuo (1992) usou o reagente de Fenton para tratar efluentes de indústria têxtil simulados, com diferentes tipos de corantes, e reais, obtendo, em cerca de 30 minutos ou menos, descolorações da ordem de 97% e remoções de CQO de 90%, a um pH óptimo de cerca de 3,5.

Ventakadri e Peters (1993) referem vários estudos de aplicação do reagente de Fenton a compostos puros em solução, realizados por diversos autores: fenol (Sudoh *et al.*, 1986), clorofenóis (Barbeni *et al.*, 1987), 2,4-diclorofenol e dinitro-o-cresol (Bowers *et al.*, 1989), ácido hidroximetanossulfónico (Martin *et al.*, 1989), formaldeído (Murphy *et al.*, 1989), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) (Kelley *et al.*, 1990), clorobenzeno (Sedlack e Andren, 1991), e nitrofenóis e

nitrobenzeno (Lipezynska, 1991). Benitez *et al.* (2000) testaram soluções aquosas de vários clorofenóis (4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-trinitroclorofenol e 2,3,4,6-tetraclorofenol).

Alguns estudos da aplicação do reagente de Fenton, à escala laboratorial, no tratamento de águas residuais, são também citados por Ventakadri e Peters (1993) como os de Walton *et al.* (1985), que obtiveram uma redução de 90% de tiosulfatos e sulfuretos em poucos minutos. O tratamento de águas residuais contendo dodecilbenzenossulfonato de sódio, ácido p-toluenossulfónico e p-nitrofenol e corantes azo, usando o reagente de Fenton, foi também estudado pelos mesmos autores. Referem também o seu uso no tratamento de águas residuais contendo fenol e formaldeído resultantes da produção de resinas de fenol/formaldeído.

Bowers *et al.* (1992) estudaram a aplicação do reagente de Fenton na remoção de compostos fenólicos de águas residuais como pré-tratamento do tratamento biológico, tendo observado uma significativa redução da toxicidade e aumento da biodegradabilidade. A oxidação com o reagente de Fenton pode aumentar a biodegradabilidade da solução de pentaclorofenol (PCP) de 30 a 100% (Ravikumar e Gurol, 1991) e de 32 a 73% a da solução de tricloroetileno (Gurol e Ravikumar, 1992), tal como é referido por Guedes (1998).

O reagente de Fenton também foi proposto para a descontaminação de solos, tanto para tratamento de PAHs refractários antes do tratamento biológico como para pós-tratamento de PAHs residuais. Solos contaminados com misturas de PAHs foram testados com sucesso com um período de reacção de 16 horas (Kelley *et al.*, 1990).

Nesheiwat e Swanson (2000) apresentam esta tecnologia para destruir contaminantes, por exemplo, dissolvidos em águas subterrâneas ou adsorvidos nas partículas do solo, abrangendo a matriz aquífera.

Foi estudada a redução da carga orgânica em lixiviados de aterros por Loizidou *et al.* (1993) verificando-se que este processo de oxidação era eficaz,

obtendo-se uma significativa redução de 35% em CQO. Ensaio cinéticos mostraram que o processo é razoavelmente rápido no início e que a maior parte da oxidação se dá nas primeiras horas. Para um tempo de contacto de 24 horas verificou-se uma redução de 34% em CQO, obtendo-se nas primeiras 4 horas uma redução de cerca de 30%. Kang e Hwang (2000) aplicaram de forma eficaz o reagente de Fenton na remoção de substâncias orgânicas por oxidação e coagulação, no tratamento de lixiviados de aterros, não biodegradáveis, obtendo a máxima eficiência na gama de pH 2,5-4, decrescendo drasticamente para valores superiores a 5.

Bowers e Roth (1994) investigaram a aplicação de Processos Avançados de Oxidação (reagente de Fenton, H_2O_2/UV e H_2O_2/O_3) na descoloração de seis classes diferentes de corantes e de efluentes simulados da indústria têxtil, obtendo bons resultados com o uso do reagente de Fenton. Numa mistura de corantes com CQO = 1610 mg/L (concentração de cada corante = 1 g/L) a CQO foi reduzida para 80 mg/L e na descoloração do Remazol a CQO também sofreu redução de 635 mg/L para 60 mg/L.

Lin e Peng (1995) consideraram este processo de oxidação eficaz na descoloração e redução da CQO de águas residuais reais que contenham corantes reactivos, directos, básicos, ácidos ou dispersos e investigaram a eficiência do tratamento pelo reagente de Fenton integrado num processo de coagulação química, oxidação de Fenton e lamas activadas, à escala laboratorial. Kang e Chang (1997) avaliaram a eficiência de remoção de cor e de CQO em efluentes têxteis secundários, reais e artificiais, contendo álcool polivinílico, usando o reagente de Fenton e ferro (II) e comparando os processos de coagulação ferrosa, pré-oxidação Fenton e coagulação Fenton, obtendo melhores resultados com este último. Segundo Bandara *et al.* (1997), o reagente de Fenton é um processo eficaz para a degradação do corante azo Orange II em solução. O reagente de Fenton foi o processo que conduziu a melhores resultados na oxidação de corantes dispersos quando comparado com ozono, hipoclorito ou com oxidação electroquímica (Szpyrkowicz *et al.*, 2001). Zhu *et al.* (2001) estudaram a aplicação do reagente de Fenton, à escala laboratorial, como

método de pré-tratamento para a degradação biológica de um efluente contendo o corante refractário 4,4'-*diaminostilbene*-2,2'-ácido dissulfónico. Referem que este método apresenta as vantagens da oxidação e coagulação e ainda aumenta o oxigénio dissolvido na água, tendo desenvolvido um processo de tratamento baseado na oxidação e na coagulação-floculação, estudando a melhor sequência de tratamento e obtendo melhores resultados quando se inicia pela coagulação-floculação. Pérez *et al.* (2002) investigaram a degradação do conteúdo orgânico de efluentes têxteis do processo de branqueamento, obtendo resultados bastante satisfatórios com o reagente de Fenton e concluíram que a temperatura era um parâmetro chave, aumentando marcadamente a velocidade de reacção e que a razão de reagentes utilizada era um parâmetro de grande importância. Swaminathan *et al.* (2003) estudaram a reacção de Fenton na degradação e descoloração de corantes azo e corantes ácidos investigando o efeito do pH, H₂O₂, Fe²⁺ e tempo de contacto. A máxima remoção de cor e de CQO foi conseguida para [Fe²⁺]=10-25 mg/L, [H₂O₂]=400-500 mg/L e pH 3, verificando-se que a reacção inicial de oxidação era de 1ª ordem. Muito recentemente Xu *et al.* (2004) aplicaram o processo Fenton a vinte corantes diferentes em solução aquosa (corantes ácidos, reactivos, directos, catiónicos, dispersos e de cuba), tendo conseguido a descoloração e uma grande diminuição de COT para os primeiros quatro tipos de corantes.

O reagente de Fenton foi utilizado na oxidação de quatro trihalometanos (clorofórmio, bromofórmio, dibromoclorometano e bromodichlorometano) vulgarmente presentes em água de utilização doméstica pós tratamento com cloro, tendo sido obtida uma degradação máxima de bromofórmio de 85% em três minutos (Tang e Tassos, 1997).

Varona *et al.* (1998) investigaram a cinética de oxidação de fenol, o-, m-, e p-cresol em solução. Também Gallard e De Laat (2000) testaram um modelo cinético de pseudo 1ª ordem para a oxidação de compostos orgânicos em soluções aquosas pelo processo tipo Fenton (Fe(III)/ H₂O₂), usando atrazina como composto modelo.

Chamarro *et al.* (2001) escolheram diferentes compostos orgânicos (ácido acético e fórmico, fenol, 4-clorofenol, 2-4 diclorofenol e nitrobenzeno) para estudar a degradação de moléculas orgânicas pequenas, usando o reagente de Fenton. A eliminação total do carbono orgânico requereria grande quantidade de oxidante e/ou tempos de residência muito longos, mas a oxidação parcial conduziu a um aumento na biodegradabilidade indicando que um tratamento biológico subsequente seria uma alternativa eficaz de baixo custo.

Foram realizados estudos com dois herbicidas não biodegradáveis (metobromurão e isoproturão) aplicando, entre outros processos avançados de oxidação, o sistema Fenton, tendo sido testado um processo combinado com tratamento biológico que, operando de modo contínuo à escala laboratorial, conduzia a 100% de remoção do herbicida isoproturão e 95% de CQO (Parra *et al.*, 2000). Também o carbofurão (2,3-dihidro-2,2-dimetilbenzenofurano-7-metilcarbamato), um pesticida frequentemente usado na agricultura e que apresenta uma elevada persistência na água devido à sua estabilidade química, e que é cada vez mais frequentemente detectado em águas superficiais e residuais, foi objecto de estudos por Benitez *et al.* (2002), utilizando Processos Avançados de Oxidação, nomeadamente o reagente de Fenton.

O Benzo(a)pireno, um hidrocarboneto aromático policíclico (PAH), em solução de etano, foi tratado por oxidação Fenton, sendo mais de 99,8% removido em 30 minutos segundo uma reacção de pseudo-primeira ordem. Segundo Lee e Hosomi (2001), o tratamento proposto poderá ser eficazmente aplicado na remediação de solos contaminados por este hidrocarboneto não biodegradável.

O tricloroetileno foi o composto modelo utilizado para estudar a aplicação do reagente de Fenton usando ferro solúvel e metálico na sua mineralização. O sistema catalisado pelo ferro a pH 3 degrada eficazmente este composto, sendo uma possibilidade para a remediação *in situ* de solos e águas subterrâneas e *ex situ* de efluentes (Teel *et al.*, 2001).

Segundo Rivas *et al.* (2001), a oxidação com reagente de Fenton tem demonstrado ser uma técnica praticável para tratar compostos fenólicos presentes nos efluentes de indústrias alimentares. O ácido p-hidroxibenzóico, usado como composto modelo em solução aquosa, foi oxidado através do sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, tendo sido estudadas as variáveis de operação típicas do sistema Fenton. Também o ácido p-hidroxifenilacético, seleccionado como composto modelo por se tratar do maior poluente presente em águas residuais provenientes de processos de extracção de azeite e de destilação de vinho, foi usado por Benitez *et al.* (2001), com o objectivo de estabelecer a influência das variáveis de operação e o nível de degradação obtido com este processo. Guedes *et al.* (2003) e Peres *et al.* (2004), usaram a oxidação por reagente de Fenton para tratamento de águas de cozimento de cortiça, tendo os últimos autores testado dois métodos de tratamento: a coagulação/floculação (redução de 45, 71 e 58% em CQO, polifenóis totais e compostos aromáticos, respectivamente) e um processo integrado Fenton-coagulação/floculação (redução de 74, 99 e 98% em CQO, polifenóis totais e compostos aromáticos, respectivamente), proporcionando um considerável melhoramento relativamente ao primeiro método, traduzindo-se também num notável aumento da biodegradabilidade.

Martínez *et al.* (2003) estudaram a pré-oxidação de um efluente farmacêutico muito poluído (CQO de 362 g/L) com o reagente de Fenton, usando a técnica de experimentação factorial e optimizando os parâmetros que influenciam a remoção de CQO do efluente, como a temperatura, a concentração do ferro (II) e do peróxido de hidrogénio, conseguindo uma redução global em CQO de 56,4%, com a temperatura a ter uma influência muito leve e com uma redução de mais de 90% da CQO total nos primeiros 10 minutos. Consideraram a reacção de Fenton como um pré-tratamento adequado para este tipo de efluentes.

Vários investigadores referem que o reagente de Fenton é capaz de reduzir eficazmente compostos orgânicos refractários, associados à cor e CQO em efluentes têxteis sintéticos (Kuo, 1992; Gregor, 1994; Solozhenko *et al.*, 1995) e em efluentes têxteis reais (Lin e Peng, 1995).

3.2.1.7 Vantagens e desvantagens na aplicação do reagente de Fenton

Mais de um século após a descoberta do reagente de Fenton, a sua aplicação no tratamento de águas residuais contendo compostos orgânicos refractários era praticamente insignificante (Venkatadri e Peters, 1993). O facto de o potencial de oxidação dos radicais hidroxilo ser bastante elevado (+2,80 V) e a energia de ligação de H-OH (118,6 kcal/mol) ser bastante superior à das ligações H-R conhecidas torna todos os hidrocarbonetos oxidáveis. São capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos.

Pode-se enumerar alguns aspectos vantajosos da aplicação do reagente de Fenton como sistema de oxidação face a outros tratamentos:

- Os custos de equipamento das instalações para oxidação com reagente de Fenton são bastante mais baixos comparados com os de outros sistemas de oxidação.
- Não são necessárias altas pressões nem altas temperaturas, sendo o equipamento tecnologicamente simples e de dimensões reduzidas. O progresso da reacção pode ser monitorizado de diferentes formas (Bigda, 1995).
- Os custos de operação de sistemas que utilizam peróxido de hidrogénio são geralmente menores do que os que utilizam ozono, cloro, dióxido de cloro ou permanganato de potássio. Os custos de equipamento podem ser mais baixos quando comparados com os necessários para o processo de oxidação por UV (Venkatadri e Peters, 1993).
- O reagente de Fenton é fácil de manusear, ambientalmente limpo e não conduz à geração de sub-produtos tóxicos (Casero *et al.*, 1997, Arslan e Balcioglu, 1999).

- Reduz a toxicidade de águas residuais tornando possíveis tratamentos biológicos convencionais, como no pré-tratamento de efluentes de tinturarias em que se elimina os corantes tóxicos para os microorganismos (Kuo, 1992).
- Permite dar uma resposta imediata no caso de graves problemas ambientais, uma vez que o arranque da instalação é rápido (Flaherty e Huang, 1997), sendo capaz de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos.
- É aplicável mesmo na presença de compostos orgânicos coloridos ou efluentes de coloração escura, os quais, por absorção de luz ultravioleta interferem com processos que envolvam radiação U.V. e diminuem a eficácia desses sistemas.

Este método não só apresenta as vantagens de ambos os processos de oxidação e coagulação, como também aumenta o oxigénio dissolvido na água (Zhu *et al.*, 2001).

A desvantagem do tratamento com reagente de Fenton poderá ser a produção de lamas com hidróxidos de ferro e complexos organometálicos insolúveis., embora possam, eventualmente, ser recicláveis.

O reagente de Fenton surge como uma hipótese alternativa bastante plausível para o tratamento de certos efluentes, nos quais, pelas suas características, se poderá incluir os efluentes da etapa de *recurtume/tinturaria* da indústria de curtumes.

Estes métodos podem também ser combinados com outras tecnologias de tratamento para atingir um tratamento aceitável do ponto de vista económico.

Atendendo a que um tratamento oxidativo completo normalmente é um processo dispendioso, em termos industriais a oxidação química alia-se com frequência ao tratamento biológico que oferece relativas vantagens económicas (Ledakowicz e Gonera, 1999).

Apesar de os processos biológicos serem frequentemente os mais económicos para tratamento de efluentes industriais, os Processos Avançados de Oxidação oferecem um meio eficaz de rapidamente tratar compostos biorefractários com um eficiente controlo do processo. O Reagente de Fenton é um processo que tem sido estudado no tratamento de contaminantes orgânicos biorefractários e aplicado ao tratamento de efluentes (Kuo, 1992, Lin e Lo, 1997 e Lin *et al.*, 1999, Zhu *et al.*, 2001).

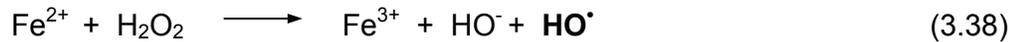
3.2.2 PROCESSO FOTO-FENTON

No processo Fenton a regeneração de Fe^{2+} como fonte de radicais é extremamente lenta (Pignatello, 1992, Oliveros *et al.*, 1997), sendo necessário concentrações elevadas de ferro e de peróxido de hidrogénio para conseguir a mineralização de um contaminante. A combinação deste processo com radiação na zona do visível e ultra-violeta (reacção de Fenton foto-assistida) acelera fortemente a reacção de Fenton aumentando a eficiência oxidativa do sistema (Pignatello, 1992, Bauer, 1997, Pignatello e Chapa, 1994, Bauer e Fallmann, 1997, Arslan e Balcioglu, 1999, McGinnis *et al.*, 2000).

3.2.2.1 Mecanismo do processo

O processo homogéneo de degradação oxidativa, catalisada por Fe^{2+} em presença de peróxido de hidrogénio e radiação ultra-violeta, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ designa-se por Foto-Fenton.

Neste processo, a matéria orgânica pode ser oxidada, tal como no sistema Fenton, via formação de radicais hidroxilo que, neste caso, são gerados em maior concentração, acelerando o processo de oxidação. Os radicais hidroxilo podem ter origem em três tipos de reacções diferentes: a reacção de Fenton tradicional entre o Fe^{2+} e o peróxido de hidrogénio (reacção 3.38); a fotólise de complexos hidróxidos do Fe^{3+} , regenerando Fe^{2+} (reacção 3.39), assim como reacções fotoquímicas de complexos formados entre o Fe^{3+} e o substrato orgânico ou seus intermediários de degradação, especialmente ácidos orgânicos (Oliveros *et al.*, 1997 e Kim *et al.*, 1997); e, por último, pela fotólise directa do peróxido de hidrogénio (reacção 3.40).



O complexo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, que é o complexo hidroxilado monomérico de ferro predominante em condições ácidas em solução aquosa na gama de pH 2,5-1, é a espécie com maior capacidade para produzir radicais hidroxilo por absorção de radiação UV ou visível em soluções ácidas, sendo reduzido a Fe^{2+} , apresentando bandas de absorção entre 290 e 400 nm (Sun e Pignatello, 1993). No mecanismo deste processo esta espécie representa, pois, um papel importante.



Em presença de complexos de ferro, que são fortemente absorvedores de radiação, a fotólise directa de H_2O_2 (reacção 3.40) contribuirá apenas em pequena escala para a fotodegradação de contaminantes orgânicos (Safarzadeh-Amiri *et al.*, 1997).

A figura (3.1) mostra esquematicamente as reacções químicas postuladas para a formação dos radicais HO^\bullet e para a oxidação do composto orgânico **A** (Kim *et al.*, 1997) na reacção de Fenton foto-assistida.

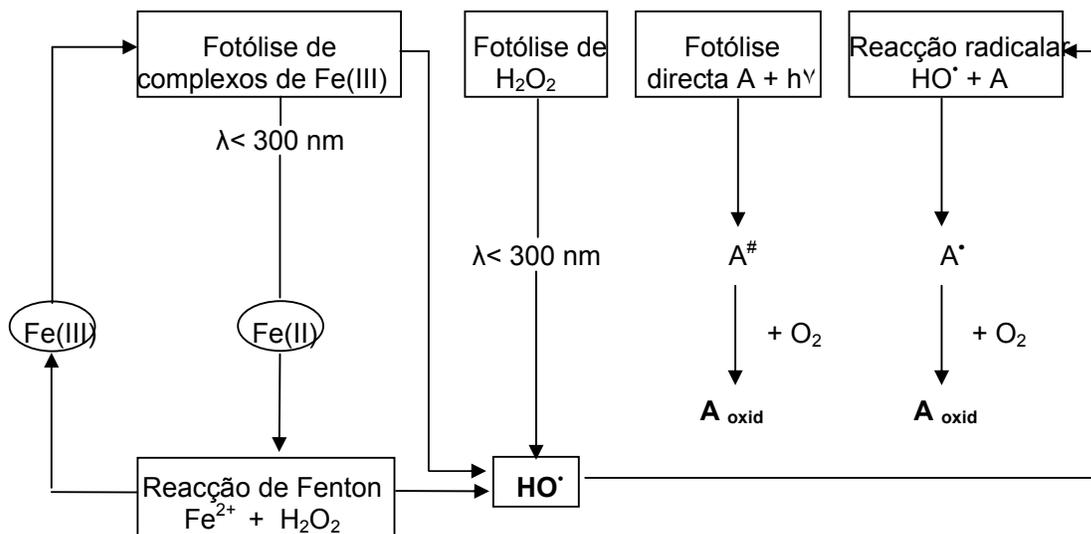
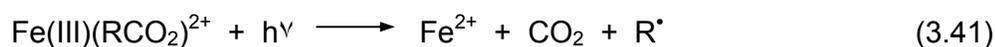


Figura 3.1- Esquema das reacções químicas do processo Fenton foto-assistido com oxidação do composto orgânico A (Kim *et al.*, 1997).

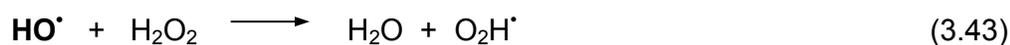
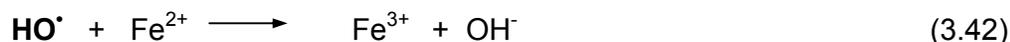
Lei *et al.* (1998), baseando-se em trabalho publicado por Bossmann *et al.* (1998), referem uma nova evidência que suporta a formação do ião ferril ($\text{Fe}_{\text{aq}}^{4+}$) em vez do radical hidroxilo como intermediário na reacção de Fenton foto-assistida durante a degradação de 2,4-xilidina.

Para Kavitha e Palanivelu (2004), o aumento observado na eficiência de degradação de fenol para o sistema foto-Fenton é principalmente devido à fotólise de complexos hidróxidos do Fe^{3+} que gera radicais hidroxilo regenerando Fe^{2+} (reacção 3.39), (Faust e Hoigné, 1990) e à foto-descarboxilação de carboxilatos férricos (reacção 3.41) (Safarzadeh-Amiri *et al.*, 1997) em adição à reacção de Fenton, resultando numa degradação de 95-99% comparada com 82% de degradação no processo Fenton.



Para Bauer e Fallmann (1997), esta reacção, que não produz radicais HO^\bullet mas que oxida directamente ligandos orgânicos como carboxilatos, via reacção de transferência de carga ligando-metal e que é normalmente mais rápida que a reacção (3.38), é também de grande importância para a degradação dos poluentes.

A eficiência do sistema pode ser reduzida se ocorrerem reacções que vão competir com a degradação dos poluentes, como é o caso das reacções do radical hidroxilo com o Fe^{2+} (reacção 3.42) e com o peróxido de hidrogénio (reacção 3.43).



3.2.2.2 Factores que influenciam o processo Foto-Fenton

Quando o sistema é irradiado com uma fonte emitindo na zona do ultravioleta próximo ocorre a geração de radicais hidroxilo, iniciando o processo oxidativo; no entanto, se os contaminantes forem substâncias que absorvam na gama do visível, a degradação poderá mesmo ocorrer por activação da molécula do contaminante orgânico com irradiação de luz visível (Wu *et al.*, 1999).

Tal como o sistema Fenton, a eficiência do processo fotocatalítico depende de vários factores.

1) pH

O pH adequado para um sistema foto-Fenton deve situar-se na gama 2-3, independentemente do tipo de efluente a tratar (Wu *et al.*, 1999) uma vez que este factor influencia a existência em solução do ião Fe^{3+} . Para valores de pH superiores a 4 há formação de óxidos de ferro insolúveis, reduzindo-se a fracção de Fe^{3+} dissolvida (Kwon *et al.*, 1999). Para Kim (1998), o pH óptimo será 3, correspondendo ao valor para o qual os complexos hidróxidos de Fe^{3+} são mais solúveis e predomina a espécie de maior fotoactividade, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.

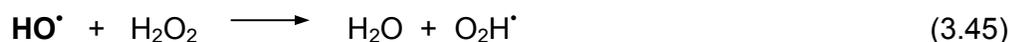
Para Pignatello (1992), citado em Huston e Pignatello (1999), o pH óptimo da reacção foto-Fenton é 2,8, em que aproximadamente metade de $\text{Fe}(\text{III})$ está presente como ião Fe^{3+} e metade como ião $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, que são as espécies foto-activas. Abaixo deste valor a concentração de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ diminui e a pH mais elevado o $\text{Fe}(\text{III})$ precipita sob a forma de oxihidróxidos.

Chen *et al.* (1997) demonstraram que o pH tem grande influência na degradação do fenol pelo sistema homogéneo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ /compostos de ferro e que a pH 3,5 a reacção ocorre com maior velocidade. No entanto, Lei *et al.* (1998), não tendo observado dependência significativa do pH da mistura reaccional, para valores entre 2 e 4, na velocidade de reacção degradativa, verificaram uma oxidação efectiva de 2,4- xilidina a pH 4.

McGinnis *et al.* (2000) estudaram a degradação do etilenoglicol em sistemas foto-Fenton tendo encontrado também como pH óptimo para a reacção o valor 3, com um decréscimo significativo na velocidade da reacção para valores abaixo de 2,8 e acima de 3,2.

2) H₂O₂

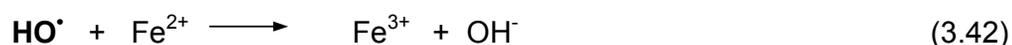
Kim *et al.* (1997) estudaram a degradação da matéria orgânica de lixiviados de aterros, investigando o efeito do pH e H₂O₂ e Fe²⁺ adicionados. Entre 0 e 50% de H₂O₂ requerida para a conversão estequiométrica, a degradação da CQO é mais elevada do que o valor teórico. Para uma adição de H₂O₂ correspondente a 25% da quantidade estequiométrica, a degradação da CQO é cerca do dobro do que seria teoricamente esperado, o que poderá ser explicado pelo efeito dos radicais hidroxilo produzidos adicionalmente devido à fotólise dos complexos hidroxiférricos e ao efeito directo da radiação UV nas moléculas do poluente. A adição de peróxido de hidrogénio acima da quantidade estequiométrica não se traduz num grande aumento na degradação, podendo este efeito dever-se à auto-decomposição do H₂O₂ em oxigénio e água e à recombinação do radical hidroxilo da seguinte forma:



Uma vez que o radical **HO[•]** reage com H₂O₂, o próprio peróxido contribui para o desaparecimento do **HO[•]**. Assim, o peróxido de hidrogénio deve ser adicionado numa concentração óptima para se obter a melhor degradação.

3) Fe(II)

Também para Kim *et al.* (1997), a diminuição da CQO é função da quantidade de Fe(II) adicionada, aumentando a degradação da CQO com o aumento do Fe(II) adicionado. No entanto, a adição de Fe(II) acima da razão molar $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+} = 25:1$ não afecta a degradação, mesmo se a concentração de Fe(II) passar para o dobro. A adição de grande quantidade de Fe(II) resulta numa turvação acastanhada que prejudica a absorção da luz UV requerida para a fotólise causando a recombinação dos radicais HO^\bullet . Neste caso, Fe^{2+} reage com os radicais hidroxilo eliminando-os.



É desejável que a razão ($\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$) seja a menor possível para que a recombinação possa ser evitada e a produção de lama do complexo de ferro também seja reduzida.

Segundo Tang e Huang (1997), as concentrações de Fe^{2+} e peróxido de hidrogénio a utilizar serão definidas por uma razão óptima de concentrações de modo a minimizar a ocorrência de reacções competitivas (reacção 3.42 e 3.43), que tendem a diminuir a eficiência do processo.

Embora se conheçam alguns estudos efectuados em efluentes reais, como é o caso dos efluentes da indústria da cortiça, provenientes da etapa do cozimento (Silva *et al.*, 2004), efluentes da indústria de resinas fenólicas (Kavitha e Palanivelu, 2004), existem muitos trabalhos publicados incidindo no tratamento oxidativo pelo sistema foto-Fenton de diferentes compostos modelo ou efluentes

simulados. Estes estudos incluem alguns dos compostos presentes nos efluentes das indústrias de curtumes tais como corantes (Arslan, *et al.*, 2000, Sarria *et al.*, 2002, Sarria *et al.*, 2003), compostos fenólicos (Ghaly *et al.*, 2001), outros compostos fenólicos naturais como taninos e lenhinas (Gernjak *et al.*, 2003) e ácido fórmico (Rossetti *et al.*, 2004). Também foi estudada a degradação do álcool polivinílico (Lei *et al.*, 1998), dimetil anilinas (Oliveros *et al.*, 1997), pentaclorofenol e creosote (Engwall *et al.*, 1999) e pesticidas (Huston *et al.*, 1999).

Estes trabalhos confirmaram que a aplicação do processo foto-Fenton é uma boa alternativa para o tratamento de efluentes com contaminantes orgânicos. Os custos de tratamento poderão ser reduzidos se for usado apenas numa etapa de um processo integrado de tratamento.

3.3 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO BIOLÓGICA

A capacidade dos microrganismos para a degradação de resíduos orgânicos em sistemas aquáticos é de reconhecida importância, sendo, portanto, bastante utilizados processos biológicos na descontaminação de efluentes.

Dos microrganismos usados na remoção da matéria orgânica são particularmente interessantes os químio-heterotróficos, uma vez que utilizam os compostos orgânicos, quer para a produção de energia, quer como fonte de carbono para a síntese celular. A libertação de energia livre neste tipo de microrganismos com metabolismo respiratório implica a existência de um dador e de um aceitador de electrões. O primeiro elo da cadeia metabólica é o substrato e determina o tipo de microrganismos; o último elo é o aceitador de electrões e determina o regime metabólico. Quando o aceitador final de electrões é o oxigénio molecular, o regime metabólico diz-se aeróbio e os microrganismos respectivos designam-se por estritamente aeróbios. Os microrganismos que geram energia por fermentação num meio sem oxigénio designam-se por estritamente anaeróbios. Há ainda a considerar microrganismos facultativos que, quando na ausência de oxigénio, utilizam um composto oxidado (nitrito ou sulfato, por exemplo) como aceitador de electrões, correspondendo esta situação a um regime anóxico.

3.3.1 METABOLISMO AERÓBIO

Num tratamento biológico aeróbio os microrganismos degradam uma fracção da matéria orgânica conduzindo à formação de novas células e a um aumento de biomassa (assimilação). O restante é oxidado, habitualmente com oxigénio do ar, sendo o substrato convertido em produtos finais como o dióxido de carbono, água e outros produtos de oxidação, embora por vezes fique ao nível de produtos intermediários (metabolitos), no sentido de proporcionar a energia de manutenção para funções vitais (reprodução, movimento, etc). Na degradação aeróbia do substrato orgânico consome-se, em geral, cerca de 2/3 para as necessidades energéticas e 1/3 para o crescimento celular (Ramalho, 1991).

Quando a concentração de substrato é muito pequena, as necessidades energéticas são satisfeitas pela auto-degradação dos próprios microrganismos. Trata-se portanto, da combustão de substratos endógenos (substâncias de reserva e certos constituintes celulares) com decréscimo de biomassa. Em regime aeróbio, as substâncias de reserva destinam-se a cobrir apenas o metabolismo endógeno de manutenção e não o crescimento celular.

Os efluentes da etapa de recurtume/tinturaria contêm diferentes tipos de substâncias orgânicas susceptíveis de serem usadas como alimento para o crescimento dos microrganismos. Podem estar presentes, porém, substâncias inibidoras ou dificilmente biodegradáveis, o que acarretaria uma diminuição da eficiência do processo de tratamento biológico (Szpyrkowicz *et al.*, 2001, Schrank *et al.*, 2004). Para minimizar ou mesmo eliminar este inconveniente pode tentar-se a oxidação parcial dessas substâncias, através de processos de oxidação química, obtendo-se compostos orgânicos mais simples, facilmente biodegradáveis (Lin e Peng, 1995, Jochimsen e Jekel, 1997, Di Iaconi *et al.*, 2002, Fahmi *et al.*, 2003).

3.3.2 CINÉTICA DE CRESCIMENTO CELULAR E DE CONSUMO DO SUBSTRATO

No crescimento de uma cultura de microrganismos, por exemplo bactérias, em reaktor fechado podem-se observar-se as seguintes fases:

1. fase de aclimação, que representa a adaptação do inóculo às novas condições ambientais até as células se começarem a reproduzir;
2. fase de crescimento exponencial, em que as células se dividem sem restrições de substrato;
3. fase de crescimento retardado, em que começa a haver metabolização dos nutrientes armazenados;
4. fase estacionária, em que a concentração de células permanece praticamente constante;
5. fase de decaimento, em que a velocidade de morte é superior à velocidade de reprodução.

Nos processos de tratamento biológico estão presentes culturas mistas de microrganismos que actuam sobre um substrato complexo, tendo cada microrganismo a sua própria cinética de crescimento que depende de factores ambientais (pH, temperatura, nutrientes, etc) e de factores físicos (configuração do reaktor).

Após a população de microrganismos estar adaptada ao substrato, o que corresponde ao final da fase de aclimação, pode multiplicar-se, conduzindo a um aumento de biomassa (fase de crescimento exponencial).

É geralmente aceite que a velocidade de crescimento celular e a velocidade de consumo de substrato, correspondentes a esta fase, seguem cinéticas de primeira ordem, podendo expressar-se a velocidade de crescimento da biomassa, r_g , do seguinte modo:

$$r_g = \mu X \quad (3.46)$$

que, em reactor fechado, se pode exprimir como $r_g \equiv \frac{dX}{dt}$.

A velocidade de consumo de substrato, r_s , pode definir-se como:

$$-r_s = q X \quad (3.47)$$

ou, em reactor fechado, $-r_s = -\frac{dS}{dt}$.

X e S representam, respectivamente, as concentrações de microrganismos e de substrato e μ e q as velocidades específicas de crescimento de biomassa e substrato, respectivamente.

Das equações (3.46) e (3.47) resulta:

$$\frac{r_g}{-r_s} = \frac{\mu}{q} \quad (3.48)$$

ou

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{q}{\mu} \frac{dX}{dt} \quad (3.49)$$

A razão $\frac{\mu}{q}$ (biomassa sintetizada por unidade de substrato consumido) é designada por rendimento biológico intrínseco. Na fase de crescimento

exponencial, a morte celular pode ser considerada desprezável, pelo que o rendimento biológico intrínseco é aproximadamente igual ao rendimento biológico observado (Y), que não é mais do que o acréscimo de biomassa medido por unidade de substrato eliminado. Assim, pode escrever-se:

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y} \frac{dX}{dt} \quad (3.50)$$

que, após integração, origina:

$$S = S_0 - \left(\frac{1}{Y}\right)(X - X_0) \quad (3.51)$$

em que X designa a biomassa (expressa em SSV), S, a concentração de substrato e Y, o rendimento biológico observado.

Considerou-se $\mu = k S$ (modelo de 1ª ordem), resultando

$$\frac{dX}{dt} = k S X \quad (3.52)$$

Substituindo o valor de S dado pela eq. (3.51) na eq. (3.52) obtém-se a eq. (3.53) que, após integração, permitiu obter o modelo cinético de crescimento da biomassa representado pela eq. (3.54).

$$\frac{dX}{dt} = k \left(S_0 - \left(\frac{1}{Y}\right)(X - X_0) \right) X \quad (3.53)$$

$$X = \frac{X_0 (S_0 + X_0 / Y)}{X_0 / Y + S_0 \exp(-(X_0 / Y + S_0) k t)} \quad (3.54)$$

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Como a tratabilidade de um determinado tipo de efluente depende da natureza dos seus constituintes e respectiva concentração, iniciou-se o trabalho precisamente pelo estudo do processo de oxidação Fenton aplicado a agentes de recurtume/tinturaria vulgarmente utilizados na indústria dos curtumes, parte dos quais aparece, depois, nas águas residuais.

Assim, seleccionou-se para o estudo um extracto de acácia como tanino vegetal, o Relugan RE, uma resina acrílica, como tanino sintético, e o Lipsol EMK como agente de engorduramento. Os corantes azo Acid Black 210 e Bordeaux BV foram também ensaiados não só por serem bastante utilizados mas também porque, no caso do corante Acid Black, se conhece a dificuldade no tratamento convencional do efluente quando este é o corante utilizado no tingimento.

As soluções de qualquer um destes agentes foram preparadas de forma a que a sua concentração fosse equivalente à que se pode esperar num banho após esgotamento, de modo a reproduzir, em termos de concentração, as condições de um efluente real do processo de recurtume/tinturaria.

Para a solução de corante (Acid Black 210 ou Bordeaux BV) foi adoptada a concentração 1,25 g/L.

As concentrações de cada um dos outros agentes (extracto de Acácia Mimosa, Relugan RE e Lipsol EMK) foram calculadas tendo como base a utilização de 500 kg de pele, 150% de água e 3% de produto e que a eficiência de fixação destes agentes à pele no processo de recurtume/tinturaria é de 80%.

Assim, as soluções de extracto de acácia, Relugan RE e Lipsol EMK foram preparadas com uma concentração de 4g/L.

No Apêndice II apresentam-se algumas características destes agentes de recurtume/tinturaria.

Numa fase posterior do trabalho, utilizou-se um efluente real, proveniente da fase de recurtume/tinturaria, obtido no tingimento de couro com o corante preto (Acid Black 210). Este efluente foi recolhido na empresa de curtumes Monteiro Ribas Indústrias.

4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

No decurso do trabalho foram analisados vários parâmetros: pH, potencial redox , temperatura, CQO, COT, CBO₅, cor, oxigénio dissolvido, sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV), azoto total Kjeldahl (NTK), crómio total e hexavalente, fenóis e ferro.

Os equipamentos e métodos analíticos utilizados estão referidos no Apêndice III. Para além dos equipamentos referidos neste Apêndice foi utilizado equipamento e material corrente de laboratório.

4.3 INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS

4.3.1 PROCESSO FENTON

Os estudos de oxidação química com Reagente de Fenton foram realizados em descontinuo num reactor de 1 litro, como se mostra esquematicamente na Figura 4.1. O reactor estava equipado com uma camisa de circulação de água ligada a um banho termostático (Grant LVF6), para manter a temperatura no valor desejado. A agitação da solução era conseguida com uma barra magnética revestida a teflon, accionada por uma placa magnética (Agimatic-E Selecta).

A oxidação foi acompanhada em tempo real através da medição simultânea e em contínuo da temperatura, pH e potencial de oxidação-redução, utilizando para o efeito um termopar, um eléctrodo de pH SenTix 20 WTW e um eléctrodo de ORP SenTix combinado WTW (platina-prata/cloreto de prata), ligados a um aparelho pH-meter Inolab Level 2 da WTW.

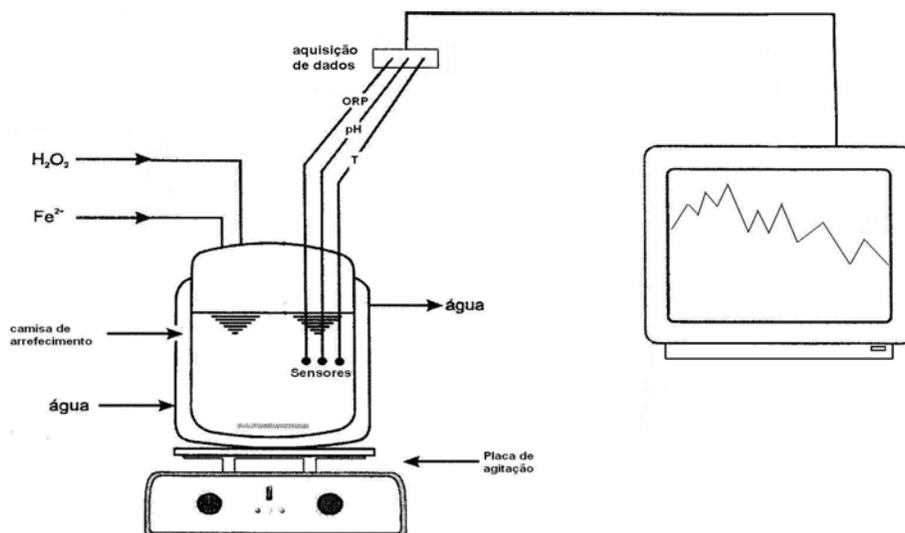


Figura 4.1 – Esquema da instalação experimental de oxidação química com o Reagente de Fenton

O software *Genie Labtech* associado a uma placa de aquisição de dados Advantech PCL-818 L, com um conversor A/D ligado a um computador pessoal, permitiu a monitorização em contínuo e a gravação dos dados gerados ao longo do período da reacção. No Apêndice VI apresentam-se alguns desses registos.

4.3.2 REAGENTE DE FENTON COM RADIAÇÃO UV – FOTO-FENTON

Nas experiências realizadas com reagente de Fenton na presença de radiação ultravioleta utilizou-se um reactor “Heraeus” modelo TQ-150 equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão, que emite uma radiação policromática com um largo espectro de emissão na zona de UV acima de 190 nm (Figura 4.2).

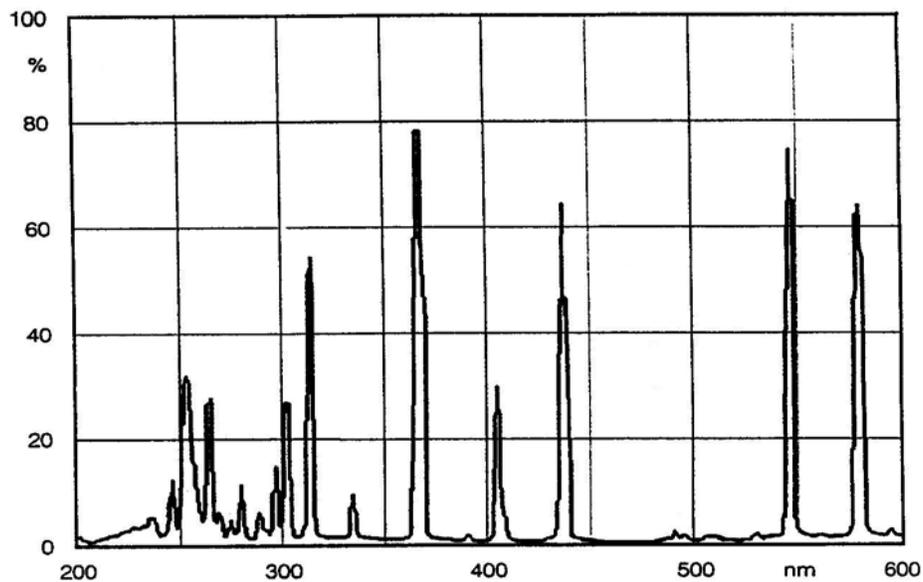


Figura 4.2 – Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio utilizada

Esta lâmpada está no interior de um tubo de quartzo, por sua vez envolto por uma camisa de refrigeração. A solução a oxidar era introduzida no reactor, sendo a agitação da solução e a regulação da temperatura conseguidas do mesmo modo que na oxidação Fenton (figura 4.3). A capacidade útil do reactor era de 750 mL, tendo sido operado em descontinuo.

O desenvolvimento da reacção foi também acompanhado em tempo real, tal como já foi referido para o sistema Fenton, através da medição simultânea e em contínuo dos parâmetros temperatura, pH e potencial de oxidação-redução (ORP).

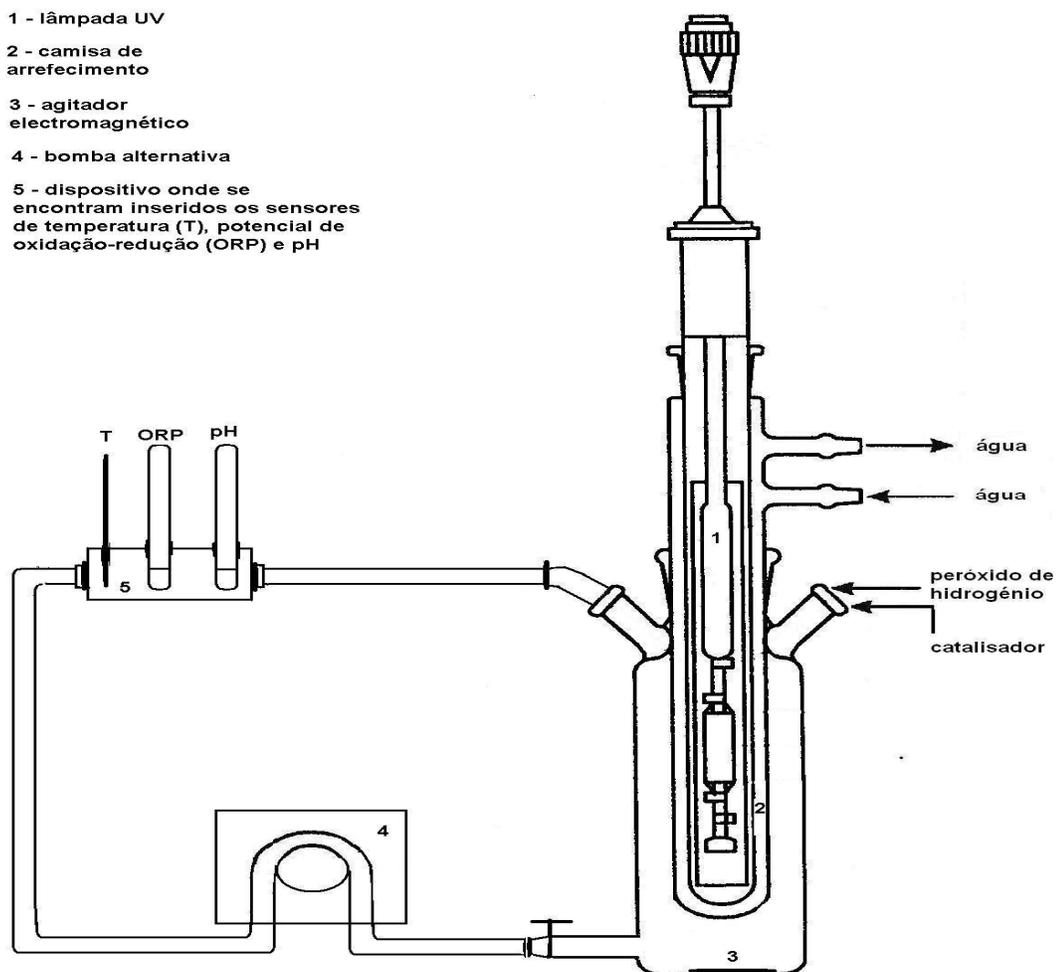


Figura 4.3 – Esquema da instalação experimental de oxidação foto-Fenton

4.3.3 DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA AERÓBIA

Os ensaios de degradação biológica em regime aeróbio foram realizados numa instalação experimental esquematizada na Figura 4.4. O reactor é um tanque cilíndrico com a capacidade de 5000 mL, a funcionar em regime que, do ponto de vista prático, foi considerado como perfeitamente agitado. A agitação foi conseguida com um agitador mecânico de velocidade variável.

O arejamento foi feito através de um difusor de vidro sinterizado alimentado com ar a partir de um compressor. Foram efectuadas regularmente medições da concentração de oxigénio dissolvido no líquido, de modo a garantir que o reactor operava em aerobiose.

O reactor encontrava-se imerso num banho termostático com regulação de temperatura. O aquecimento era conseguido com uma resistência dispondo de um termómetro de contacto regulável para o ajuste de temperatura e uma bomba de agitação e circulação, para manter uma temperatura uniforme em toda a massa líquida.

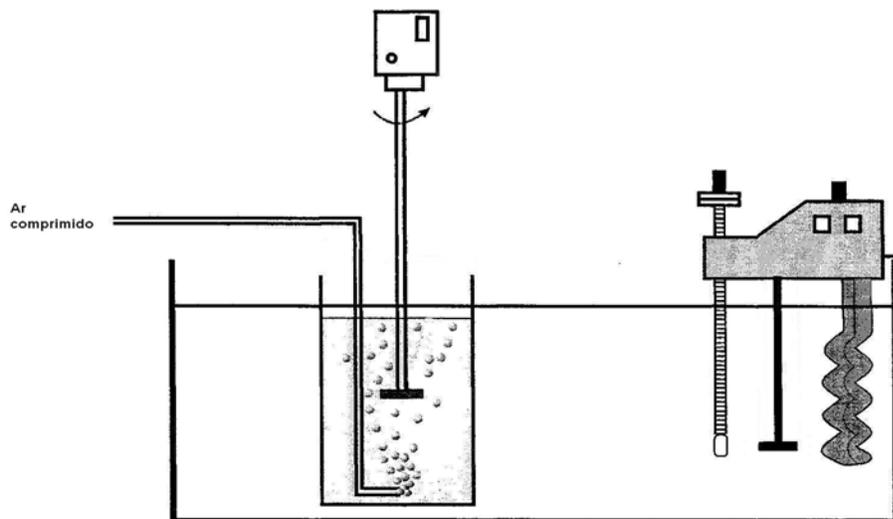


Figura 4.4 – Esquema da instalação experimental de degradação biológica aeróbia

4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES E EFLUENTES

Nas soluções dos diferentes agentes de recurtume/tinturaria e no efluente simulado foram determinados os seguintes parâmetros: pH, potencial redox, CQO, e COT. A cor foi determinada apenas na solução de corante Acid Black .

O efluente real, resultante do processo de recurtume/tinturaria, foi caracterizado quimicamente em termos de pH, teores em CQO, CBO_5 , COT, sólidos totais (ST) e sólidos suspensos totais (SST), azoto total Kjeldahl, fenóis, crómio hexavalente e crómio total. Os detalhes sobre o modo como foi efectuada a caracterização encontram-se no Apêndice III.

4.4.2 OXIDAÇÃO DOS AGENTES DE RECURTUME/TINTURARIA COM O REAGENTE DE FENTON

Uma vez que a eficiência do processo Fenton é influenciada pelas condições operacionais, iniciou-se o estudo realizando alguns ensaios exploratórios de avaliação da influência de algumas variáveis de operação na eficiência da oxidação. Para o efeito, utilizou-se a montagem descrita na secção 4.3.1 em que o reactor continha a solução de corante Acid Black 210.

Seguiram-se novos ensaios que tiveram como objectivo determinar qual o grau de influência das variáveis seleccionadas, bem como das interacções, com vista a uma optimização de algumas condições operatórias, de modo a obter-se uma maior oxidação do corante Acid Black.

A metodologia do desenho factorial permite a optimização de sistemas, nomeadamente sistemas complexos influenciados por vários parâmetros, com

redução do número de ensaios a realizar (Box *et al.*, 1978; Barker, 1985). É de notar que fazer variar um único factor mantendo os restantes constantes não é a melhor estratégia a adoptar. A estratégia “um único factor”, corresponde à realização de ensaios ao longo de uma linha. No entanto, as estratégias do planeamento factorial consideram os ensaios disseminados de maneira a fornecer informação relativa a todo o volume da geometria.

Como um dos objectivos da experimentação factorial é determinar, com um mínimo de esforço, os efeitos de cada factor e interacções dentro da gama de valores ensaiados, a estratégia seguida foi construir um desenho factorial que permitisse obter a informação requerida.

Assim, foi planeada uma série de experiências segundo um plano factorial inteiro 2^4 e os valores de resposta obtidos foram analisados pelo estudo da variância. Deste modo, com o planeamento factorial das experiências, foi possível investigar simultaneamente o efeito das quatro variáveis.

Para avaliar a eficiência do sistema, definiu-se que as respostas a considerar para os ensaios realizados segundo o desenho factorial seriam a redução dos teores de CQO, COT e de cor. Os valores de resposta obtidos, correspondentes à redução do teor de COT, foram analisados utilizando uma tabela de contrastes para avaliar os efeitos e interacções com significado. Nesta metodologia de tratamento de dados assume-se que a variância dos ensaios executados é sempre igual e idêntica à determinada para o ponto central (0), tendo-se realizado quatro réplicas nesse ponto (Apêndice IV).

Foi ainda planeado um segundo desenho factorial do tipo 2^3 , três variáveis a dois níveis, sendo os níveis considerados $-1/+1$, aplicado a todos os agentes de recurtume/tinturaria (dois corantes e três agentes auxiliares). O plano factorial foi expandido para os níveis extremos $-1,682/+1,682$, constituindo um desenho composto central (CCD) que permite estabelecer uma relação polinomial quadrática entre os efeitos em questão, aumentando as possibilidades de determinar o ponto óptimo para cada factor (Barker, 1985).

Para avaliar a eficiência definiu-se como resposta do sistema a redução do teor em COT. Em alguns casos foi também determinada a diminuição do teor em CQO. Os valores de resposta obtidos foram analisados utilizando o algoritmo de Yates, que permite avaliar os efeitos e interações existentes e determinaram-se os coeficientes de uma equação polinomial de 2ª ordem, cuja aplicação constitui a base para a construção de representações gráficas tridimensionais de superfície de resposta (Apêndice IV).

Assumiu-se que a variância dos ensaios executados é sempre idêntica à determinada para o ponto central (0), para o qual, nos casos estudados, foram realizadas três réplicas.

Este segundo desenho factorial – 2^3 expandido constituindo um desenho composto centrado (CCD) - foi aplicado numa primeira fase ao corante Acid Black 210, e estendido depois a todos os agentes de recurtume/tinturaria seleccionados.

1) Corante ACID BLACK 210 - plano factorial 2^4

Após os ensaios exploratórios, seleccionaram-se as variáveis para o estudo da sua influência sobre a eficiência do tratamento, construindo-se um desenho factorial a dois níveis (Tabela 4.1). O estudo implicou a realização de vinte ensaios sendo dezasseis do desenho factorial e quatro réplicas do ponto médio (Tabela 4.2).

Tabela 4.1 - Domínio de estudo correspondente a cada variável seleccionada

Factor	Nível		
	(baixo) -1	(médio) 0	(alto) +1
pH	3	3,5	4
[H ₂ O ₂]	0,5 * C _{esteq.}	C _{esteq.}	2 * C _{esteq.}
(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂) (m/m)	1:10	1:5	1:3
Temp. ^a (°C)	25	30	35

Os ensaios foram realizados no reactor descrito em 4.3.1 e nas condições de operação definidas previamente.

O volume de solução de corante introduzido no reactor foi de 250 mL e a velocidade de agitação foi de 300 rpm.

Durante a reacção, para manter o pH no valor previamente estabelecido, foram feitas, quando necessário, adições de uma solução de NaOH 1M.

Antes do início de cada ensaio, a solução era introduzida no reactor (Figura 4.1), termostaticada à temperatura fixada para a reacção, o pH ajustado ao valor pretendido com H₂SO₄ 1M e adicionada a quantidade apropriada de sulfato ferroso sólido hepta-hidratado (FeSO₄.7H₂O) de modo a obter-se a quantidade do catalisador Fe²⁺ que respeitasse a razão (Fe²⁺:H₂O₂) requerida, fazendo novo ajuste de pH, se necessário. Adicionava-se depois o volume necessário de uma solução de peróxido de hidrogénio para obter a concentração desejada. Iniciava-se, assim, a reacção, prolongando-se até que o potencial de oxidação-redução não variasse significativamente ou até decorrer um tempo pré-definido. As alterações de pH, ORP e temperatura ocorridas durante a reacção eram monitorizadas e armazenadas com o sistema de aquisição de dados descrito em 4.3.1.

No fim de cada ensaio, o conteúdo do reactor era guardado em frasco de vidro no frigorífico. Posteriormente, após um período de decantação adequado, era observado o aspecto da água residual e determinado o COT, CQO e a cor no sobrenadante.

Na tabela 4.2 apresentam-se as condições em que foram realizados os ensaios relativos ao desenho factorial, encontrando-se a correspondência entre os códigos e os valores dos parâmetros na tabela 4.1.

Tabela 4.2 – Planeamento dos ensaios relativos ao desenho factorial 2^4

Ensaio	pH x	[H ₂ O ₂] y	(Fe ²⁺ :H ₂ O ₂) z	Temp. ^a t	Combinação
1	-1	-1	-1	-1	(1)
2	+1	-1	-1	-1	x
3	-1	+1	-1	-1	y
4	+1	+1	-1	-1	xy
5	-1	-1	+1	-1	z
6	+1	-1	+1	-1	xz
7	-1	+1	+1	-1	yz
8	+1	+1	+1	-1	xyz
9	-1	-1	-1	+1	t
10	+1	-1	-1	+1	xt
11	-1	+1	-1	+1	yt
12	+1	+1	-1	+1	xyt
13	-1	-1	+1	+1	zt
14	+1	-1	+1	+1	xzt
15	-1	+1	+1	+1	yzt
16	+1	+1	+1	+1	xyzt
Ponto médio	0	0	0	0	0

2) Agentes de recurtume/tinturaria - Plano factorial 2^3 com expansão (plano composto centrado)

O estudo da eficiência de oxidação Fenton dos agentes de recurtume/tinturaria seleccionados realizou-se de acordo com o desenho factorial a dois níveis com expansão, considerando-se, no entanto, apenas três variáveis, isto é, o valor inicial do pH de cada ensaio foi mantido constante (tabela 4.3). O estudo implicou, para cada agente, a realização de 17 ensaios sendo 8 do desenho factorial, 6 da expansão e 3 réplicas do ponto médio (tabela 4.4). A correspondência entre os códigos da tabela 4.4 e os valores dos factores consta da tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Níveis dos parâmetros no estudo da optimização da oxidação dos agentes de recurtume/tinturaria segundo um desenho factorial 2^3 expandido

Factor	Nível				
	-1,682	-1	0	+1	+1,682
[H ₂ O ₂]	0,5x	1,11x	2x	2,89x	3,5x
	C _{esteq.}				
(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	1:10	1:5	1:3	1:2,17	1:1,78
(m/m)	(0,1)	(0,2)	(0,33)	(0,46)	(0,56)
Temp. ^a (°C)	16	20	25	30	34

Os ensaios foram realizados tal como descrito em 4.4.2-1), nas condições operacionais estabelecidas por este novo desenho factorial. O valor do pH inicial foi fixado em 3,5.

As alterações ocorridas durante a reacção foram monitorizadas e guardadas, utilizando um sistema de aquisição de dados, como se referiu em 4.3.1.

No fim de cada ensaio, com uma duração de 45 minutos, o conteúdo do reactor foi guardado em frasco de vidro no frigorífico. Posteriormente, após um período de decantação adequado, foi observado o aspecto da água residual e analisado o COT.

Quer na oxidação catalítica do corante, quer dos agentes de recurtume/tinturaria, realizaram-se ensaios apenas com catalisador (Fe^{2+}) ou com oxidante (H_2O_2), aos níveis correspondentes ao ponto médio de cada desenho factorial.

Tabela 4.4 – Planeamento dos ensaios relativos ao desenho factorial 2^3 e respectiva expansão.**Desenho factorial (-1/+1)**

Ensaio	H ₂ O ₂ x	(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂) y	Temp. ^a z	Combinação
1	-1	-1	-1	(1)
2	+1	-1	-1	x
3	-1	+1	-1	y
4	+1	+1	-1	xy
5	-1	-1	+1	z
6	+1	-1	+1	xz
7	-1	+1	+1	yz
8	+1	+1	+1	xyz
Ponto médio	0	0	0	0

Expansão (-1,682/+1,682)

Ensaio	H ₂ O ₂ x	(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂) y	Temp. ^a z
# 1	-1,682	0	0
# 2	+1,682	0	0
# 3	0	-1,682	0
# 4	0	+1,682	0
# 5	0	0	-1,682
# 6	0	0	+1,682
Ponto médio	0	0	0

4.4.3 TRATABILIDADE QUÍMICA E BIOLÓGICA DO EFLUENTE REAL

4.4.3.1 Coagulação/Floculação química com CaO

O efluente real foi previamente tratado por coagulação/floculação química com CaO com o objectivo de remover o Cr^{3+} , esperando-se simultaneamente alguma remoção de matéria orgânica por coagulação/floculação química. O tratamento de coagulação efectuado teve como base os resultados obtidos em ensaios “Jar-test” realizados num *Floc Tester* marca AQUA LYTIC. De um modo sintético, procedeu-se da seguinte forma:

- a) adicionou-se CaO até se obter um pH de cerca de 10
- b) utilizando um agitador mecânico, agitou-se fortemente a mistura durante 30 minutos e deixou-se repousar;
- c) no final do período de sedimentação que se prolongou por 24 horas, o sobrenadante foi filtrado por membrana filtrante Albet 400, com porosidade 38-43 μm , e guardado em garrações de plástico, conservando-se a -20°C .

O efluente tratado por coagulação/ floculação e filtração foi depois analisado antes de ser submetido a ensaios de oxidação química e degradação biológica.

4.4.3.2 Oxidação com Reagente de Fenton

Os ensaios de oxidação com reagente de Fenton foram realizados seguindo a mesma metodologia usada nos ensaios anteriores, alterando apenas as condições operatórias. Os ensaios tiveram a duração de duas horas. Ao fim desse tempo o conteúdo do reactor era transferido para um frasco de vidro e guardado no frigorífico. Após um período de repouso de uma hora o sobrenadante era filtrado por membrana filtrante, com porosidade 38-43 μm , e armazenado em frasco de vidro para posterior análise de COT e CQO.

4.4.3.3 Oxidação Foto-Fenton

O volume efluente utilizado foi de 750 ml e a velocidade de agitação de 300 rpm.

Depois de introduzidos 750 mL de solução no reactor (figura 4.3), a solução era mantida à temperatura requerida para a reacção e o pH era ajustado ao valor pretendido com H_2SO_4 . A solução era recirculada continuamente para o reactor, passando por um dispositivo onde se encontravam os sensores de temperatura, pH e potencial de oxidação-redução. À solução era adicionada a quantidade apropriada de sulfato ferroso sólido hepta-hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e o volume necessário de solução de peróxido de hidrogénio, procedendo como em 4.4.2.-1). Com a ligação da lâmpada ultra-violeta Heraeus TQ-150 iniciava-se a reacção, que se prolongava por um período pré-definido para cada experiência.

Alguns ensaios foram realizados alterando o momento de adição do catalisador, pondo em funcionamento a lâmpada UV após adição do peróxido e finalmente adicionando o sulfato ferroso.

No fim de cada ensaio o conteúdo do reactor era guardado em frasco de vidro no frigorífico. Posteriormente, após um período de decantação de uma hora, era observado o aspecto da água residual, filtrava-se o sobrenadante e determinava-se o carbono orgânico total (COT) e, em alguns casos, a CQO no filtrado.

Os ensaios foram realizados à temperatura de 20°C, razão ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) =1:5 e pH 3,5 com $[\text{H}_2\text{O}_2]$ igual à concentração estequiométrica ou ao dobro desta.

4.4.3.4 Ensaio de Degradação biológica

Estes ensaios foram realizados no reactor biológico aeróbio descontínuo descrito em 4.3.

Após a neutralização e tratamento do efluente pré-tratado por coagulação/floculação química, e estabilizada a temperatura desejada para a reacção, inoculava-se a solução com lamas resultantes de um tratamento por lamas activadas da ETAR de uma empresa de tingimento de couro, e ajustava-se o caudal de ar de modo a garantir uma concentração mínima de O_2 no líquido de 2 mg /L. Ao fim de 8 horas foi retirada uma primeira amostra. O processo regular de amostragem iniciou-se ao fim de 24 horas, colhendo, a partir dessa altura, amostras com um intervalo de 24 horas. As amostras eram filtradas, determinando-se a CQO e o COT no líquido, enquanto que no resíduo sólido se determinava a concentração da biomassa, expressa em sólidos suspensos voláteis (SSV).

Os ensaios de degradação biológica foram também realizados com o efluente resultante do tratamento com o reagente de Fenton. Neste caso, após um período de decantação de uma hora, o líquido sobrenadante era separado e adicionava-se-lhe hidróxido de sódio de modo a elevar o pH, sendo agitado

fortemente durante 15 minutos. Após um tempo de espera de uma hora o substrato solúvel era submetido ao ensaio de oxidação biológica, procedendo-se previamente à filtração do sobrenadante.

4.4.3.5 Oxidação com Reagente de Fenton após degradação biológica

No final do ensaio de degradação biológica, procedeu-se a uma filtração para separar os sólidos em suspensão e o líquido era submetido a experiências de oxidação com reagente de Fenton. Estes ensaios de oxidação foram realizados conforme estabelecido em 4.4.4.2. e de acordo com as condições pretendidas que foram as seguintes:

- a) pH=3,5, temperatura=20°C, $[H_2O_2]=C_{esteq.}$ e razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$) = 1:10;
- b) pH=3,5, temperatura=20°C, $[H_2O_2]=C_{esteq.}$ e razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$) = 1:5;
- c) pH=3,5, temperatura=20°C, $[H_2O_2]=C_{esteq.}$ e razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$) = 1:3.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo procede-se à análise e discussão dos resultados obtidos nos ensaios de oxidação com Reagente de Fenton, quer dos agentes de recurtume/tinturaria presentes nos efluentes desta etapa do processo produtivo do couro, quer dos próprios efluentes, bem como os do tratamento sequencial oxidação Fenton-degradação biológica e degradação biológica- oxidação Fenton.

Em primeiro lugar são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de oxidação com o reagente de Fenton dos agentes de recurtume/tinturaria, dando algum destaque ao corante Acid Black 210. Analisa-se depois a oxidação dum efluente sintético e os resultados das experiências de oxidação do efluente real pelo Reagente de Fenton e foto-Fenton. Conclui-se com a apresentação e discussão dos resultados da aplicação conjunta dos processos de oxidação química e biológica, em regime aeróbio.

5.1 OXIDAÇÃO DE AGENTES DE RECURTUME/TINTURARIA COM O REAGENTE DE FENTON

Um dos objectivos da presente investigação foi estudar o comportamento de agentes de recurtume/tinturaria quando submetidos a um processo de oxidação com Reagente de Fenton.

A reacção de Fenton baseia-se fundamentalmente na geração de radicais livres, em particular de radicais hidroxilo, que são altamente oxidantes e reactivos

com a maioria dos contaminantes orgânicos presentes em águas residuais (Safarzadeh-Amiri *et al.*, 1997, Peres, 2001), podendo ser um meio de degradação desses compostos indesejáveis.

Os agentes de recurtume foram escolhidos por serem bastante utilizados e representarem classes de agentes com funções diversificadas no processo, mas também porque, devido ao seu carácter inibidor ou tóxico, não são eliminados por processos biológicos, e são refractários à oxidação química quando se usam agentes oxidantes comuns.

Seleccionou-se o corante Acid Black 210 e o corante Bordeaux BV como representativos dos corantes atendendo à escassa existência de trabalhos científicos de oxidação deste tipo de corantes e também porque se conhecia a grande dificuldade que efluentes reais oferecem ao tratamento quando o tingimento é feito com o corante Acid Black 210.

Numa primeira fase procurou avaliar-se, recorrendo à experimentação factorial, a influência de diferentes variáveis operatórias sobre a degradação do corante Acid Black 210 utilizado no tingimento das peles e, portanto, presente no respectivo efluente industrial.

Numa segunda fase pretendeu-se conhecer e avaliar os efeitos e interações de cada variável operatória para cada agente utilizado, e estabelecer as equações que descrevem a influência desses parâmetros sobre a eficiência do processo Fenton.

5.1.1 ENSAIOS EXPLORATÓRIOS DE OXIDAÇÃO DO CORANTE ACID BLACK 210

No planeamento factorial de experiências é necessário ter algum conhecimento prévio do comportamento do sistema para se poder definir quais as variáveis a considerar e em que níveis. Daí a necessidade de, para além da informação recolhida da literatura, realizar alguns ensaios exploratórios que permitam confirmar a dependência do sistema desses parâmetros.

Iniciou-se o trabalho experimental realizando ensaios exploratórios de confirmação da influência de certas variáveis na eficiência da oxidação do corante Acid Black 210 pelo reagente de Fenton. As variáveis seleccionadas foram o pH, a concentração de H_2O_2 , a razão (Fe^{2+} : $[H_2O_2]$) e a temperatura.

A concentração de H_2O_2 a utilizar foi fixada a partir da razão estequiométrica ponderal entre o peróxido de hidrogénio e a CQO, assumindo-se que há oxidação completa com o oxigénio resultante da decomposição de H_2O_2 (Kim *et al.*, 1997):

$$1g \text{ CQO} = 1g \text{ O}_2 = 0,03125 \text{ mol O}_2 = 2,125 \text{ g H}_2\text{O}_2$$

Ignora-se aqui a formação de radicais hidroxilo que, como se referiu anteriormente, têm um potencial de oxidação muito superior ao de O_2 . Para a solução de corante em estudo a concentração estequiométrica de H_2O_2 é 1,59 g/L.

Começou-se por realizar ensaios exploratórios para avaliar a eficiência do processo de oxidação, fixando-se o pH em 3, a concentração de H_2O_2 no valor estequiométrico e a razão (Fe^{2+} : H_2O_2) em 1:5 e fazendo variar a temperatura (25°C, 30°C e 35°C). Nestas condições operatórias obteve-se uma menor redução de COT à medida que a temperatura aumentava (figura 5.1).

Aumentando a razão ($\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$) de 1:5 para 1:1,5, mantendo $[\text{H}_2\text{O}_2]$, verificou-se que o aumento da temperatura conduziu a valores mais elevados de remoção de COT.

Conclui-se, assim, que no primeiro conjunto de experiências o aumento da velocidade de decomposição de H_2O_2 com a temperatura sobrepõe-se ao aumento da velocidade de formação de HO^\bullet , que está limitada pela baixa concentração de Fe^{2+} em solução. No segundo conjunto de experiências passa-se o contrário: a maior produção de radicais HO^\bullet e o aumento da velocidade de oxidação da matéria orgânica com a temperatura compensam largamente a mais rápida decomposição de H_2O_2 .

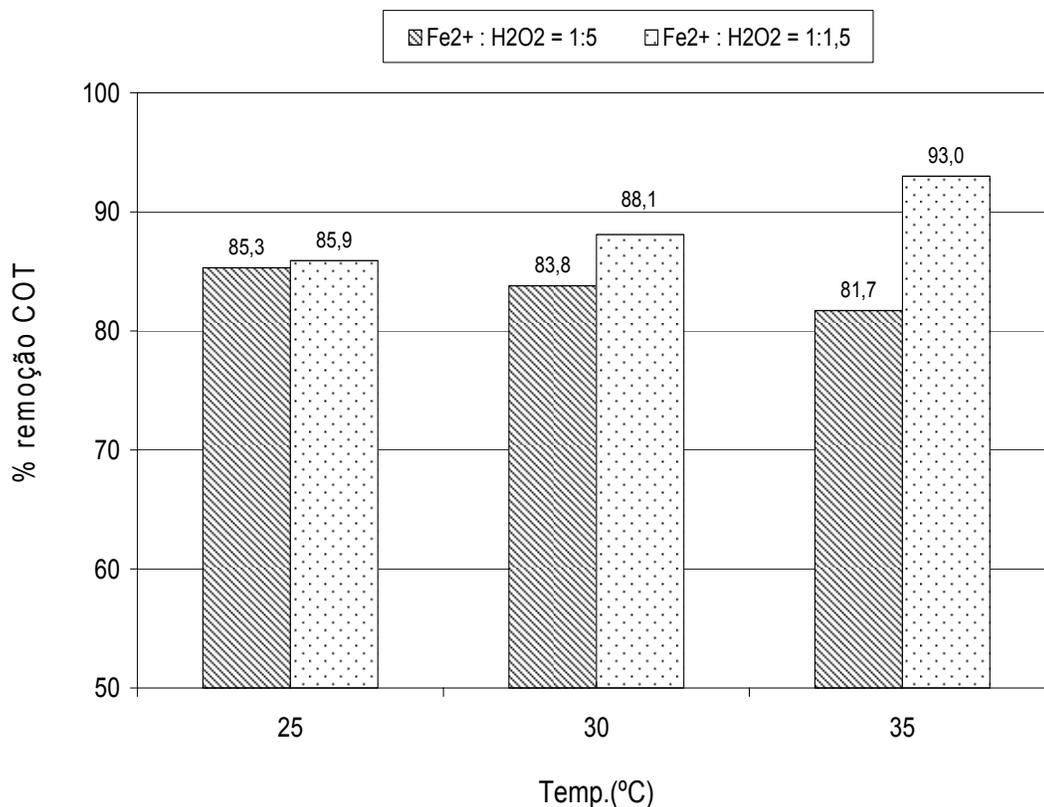


Figura 5.1- Efeito comparativo da temperatura na remoção de COT para as condições pH 3, $[\text{H}_2\text{O}_2] = C_{\text{esteq}}$ e $(\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2) = 1:5$ e $1:1,5$

Duplicando $[H_2O_2]$, mantendo o pH e a razão ($Fe^{2+}:H_2O_2$), observa-se um efeito positivo apenas para a temperatura de 25°C. A 35°C a percentagem de remoção de matéria orgânica (COT) é significativamente inferior (figura 5.2).

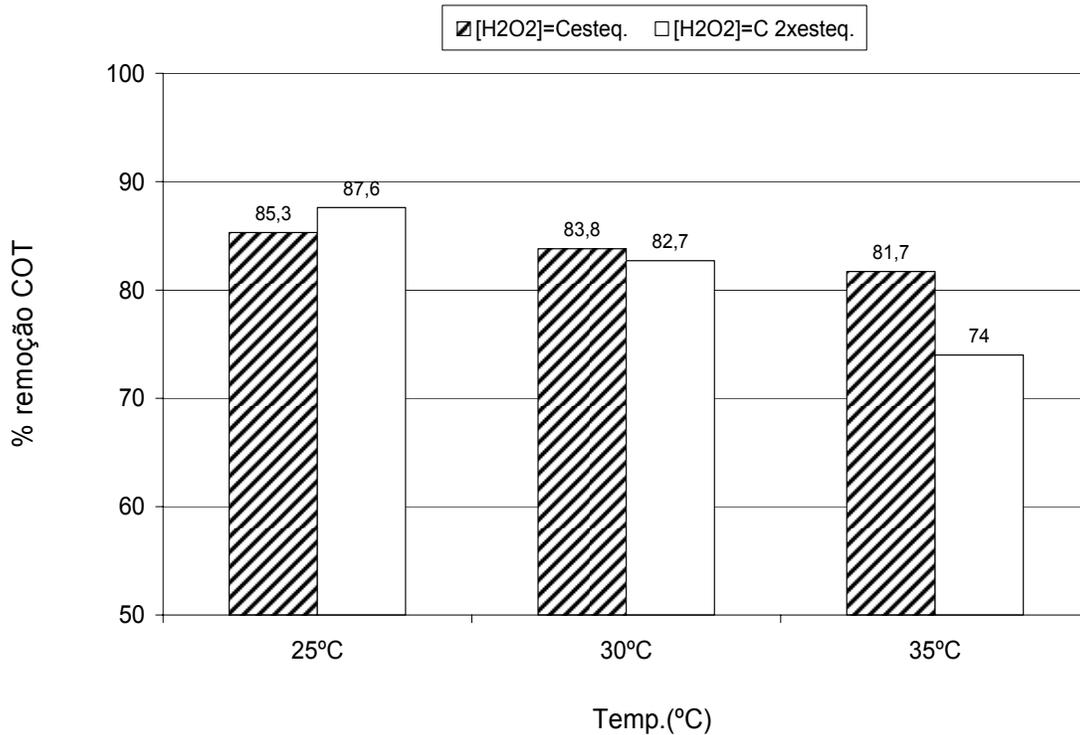


Figura 5.2- Efeito da $[H_2O_2]$ na remoção de COT para as condições pH=3, ($Fe^{2+}:H_2O_2$)=1:5 e temperatura 25, 30 e 35° C.

Também se procurou avaliar a influência da razão ($Fe^{2+}:H_2O_2$) fixando-se nos valores 1:10, 1:5, 1:3 e 1:1,5, mantendo $[H_2O_2]$ igual a 1,59 g/L. Tal como se pode observar na figura 5.3, aumentar a razão ($Fe^{2+}:H_2O_2$) tem um efeito positivo quando passa de 1:10 para 1:5. Para razões 1:5 e superiores, a percentagem de remoção de COT, à temperatura de 25°C é praticamente constante, entre 85,3 e 88,4%.

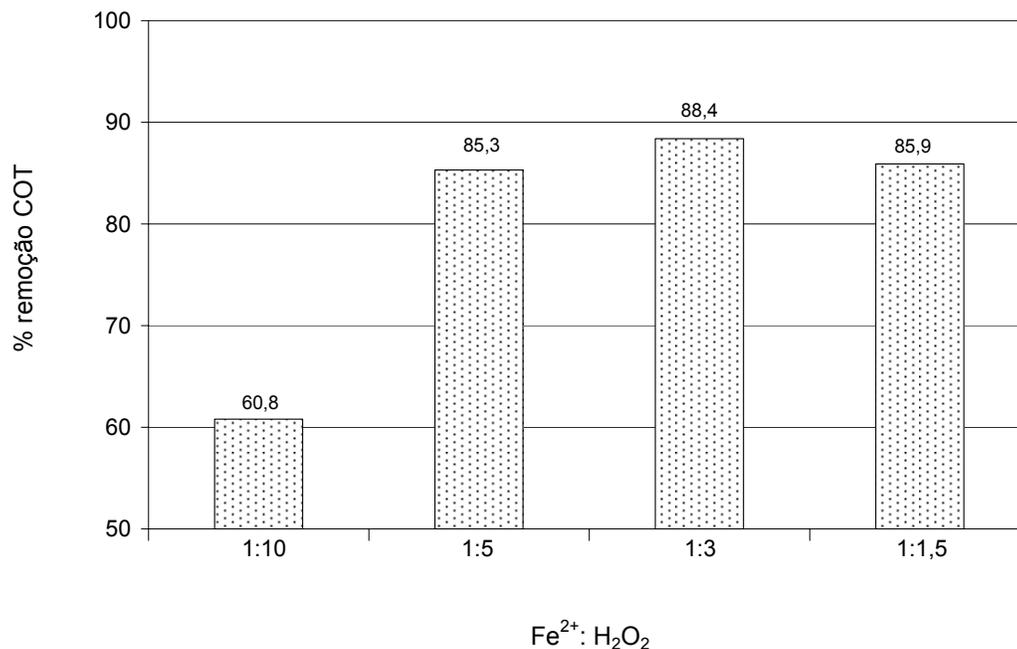


Figura 5.3- Efeito da razão ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) na remoção de COT para $\text{pH}=3$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=1,59$ g/L e temperatura 25°C

Os resultados destes ensaios preliminares comprovam a influência dos factores testados, na gama de valores escolhida, na eficiência da oxidação do corante Acid Black 210.

Embora os ensaios exploratórios tenham sido realizados a $\text{pH} = 3$, sabe-se que este factor é importante para o desenrolar da reacção de oxidação de Fenton. Conhece-se, por exemplo, a forte dependência da velocidade de degradação do corante azo Orange (II) do pH inicial da solução (Bandara, 1997). Daí o interesse em conhecer a forma como o pH influencia a oxidação deste corante. Para Szyrkiewicz *et al.* (2001), o desempenho do processo Fenton depende de factores como o pH da solução, a quantidade de peróxido adicionado ou a dose de FeSO_4 .

Assim, os parâmetros seleccionados para avaliar os níveis de influência sobre o processo foram :

- pH
- [H₂O₂]
- razão (Fe²⁺: H₂O₂)
- Temperatura

Para prosseguir o trabalho fixaram-se os níveis destas variáveis de modo a planear um desenho factorial de quatro variáveis a dois níveis (2⁴).

5.1.2 EXPERIMENTAÇÃO FACTORIAL DE OXIDAÇÃO DO CORANTE ACID BLACK 210

5.1.2.1 Escolha dos Níveis das Variáveis Seleccionadas

Segundo Kwon (1999), para valores de pH inferiores a 2, a produção de radicais hidroxilo diminui, uma vez que o peróxido de hidrogénio tem dificuldade em se decompor por acção do Fe²⁺. Por outro lado, Verona *et al.* (1998) referem também que para estes valores de pH a quantidade presente de Fe³⁺, ferro solúvel, responsável pela continuidade do processo de oxidação, é muito pequena, havendo formação de outras espécies de Fe³⁺ em equilíbrio como Fe(OH)²⁺ e Fe(OH)₂⁺. Para Kwon (1999), valores de pH superiores a 4 conduzem a uma diminuição da concentração de Fe³⁺ que precipita sob a forma de Fe(OH)₃, não sendo possível a regeneração da espécie activa Fe²⁺, traduzindo-se numa diminuição da percentagem de degradação.

Segundo Solozhenko *et al.* (1995), Lin e Peng (1995) e Deng *et al.* (2000), a remoção de cor de efluentes sintéticos pela reacção de Fenton é favoravelmente conseguida na gama de pH 3-4.

Tendo em consideração as conclusões anteriores, decidiu-se investigar o efeito do pH no domínio 3-4.

Relativamente à gama de concentrações do peróxido de hidrogénio a ensaiar, foi fixada entre 0,80 g/L e 3,19 g/L, nível baixo e alto de experimentação, respectivamente, correspondendo a metade e ao dobro da quantidade estequiometricamente necessária à oxidação do corante (CQO), assumindo que a espécie oxidante é o peróxido de hidrogénio. Realizando os ensaios com três valores de concentração de H_2O_2 , espera-se confirmar que a eficiência de oxidação é beneficiada com o aumento da $[H_2O_2]$ até determinado valor.

Para a razão ($Fe^{2+} : H_2O_2$), o domínio de experimentação escolhido teve a ver com resultados já obtidos nos ensaios exploratórios e com informação recolhida na literatura (Bigda, 1995, Tang e Huang, 1997), tendo-se escolhido o domínio 1:10 a 1:3, que corresponde aos níveis baixo e alto da razão, respectivamente.

Relativamente à temperatura pretendeu-se que o nível alto não fosse um valor muito elevado, para que nem ocorresse a auto-decomposição do peróxido, diminuindo a quantidade disponível para a reacção, nem que, por razões de segurança, houvesse um aquecimento excessivo e que, por outro lado, a temperatura do nível baixo fosse suficiente para a reacção se iniciar ($25^{\circ}C$ - $35^{\circ}C$).

Construiu-se um desenho factorial de quatro variáveis a dois níveis, tal como explicado na secção 4.3.2. Utilizando um plano factorial inteiro, foram necessárias 2^4 experiências para medir o efeito de todas as combinações das variáveis quando cada variável é testada para um nível alto e um nível baixo. Fizeram também parte do planeamento experiências em pontos centrais onde os valores das variáveis são a média do nível alto e do nível baixo.

Os resultados da aplicação deste desenho factorial são apresentados nas tabelas 5.1, 5.2 e 5.3.

Os valores iniciais de COT e CQO da solução de corante Acid Black 210 são, respectivamente, 250 mg/L e 750 mg/L.

Embora se tenha analisado os teores de COT, CQO e cor, foi a percentagem de remoção de COT a resposta considerada e analisada segundo uma tabela de contrastes (Apêndice IV), para avaliar o efeito de cada variável e das interações entre as variáveis (tabela 5.4). Os valores de F_{Fisher} para os níveis de probabilidade de 1% e 5% encontram-se na tabela 5.5.

Tabela 5.1 – Resultados do plano factorial 2^4 realizado com o corante Acid Black 210, para o nível médio de todas as variáveis

pH	3,5			
[H₂O₂]	C _{esteq.}			
(Fe²⁺: H₂O₂)	1:5			
T (°C)	30			
COT_{final} (mg/L)	39,0	42,0	42,0	37,5
% remoção COT	84,4	83,9	83,2	85,0

Tabela 5.2 – Resultados do plano factorial 2⁴ realizado com o corante Acid Black 210, para o nível baixo do pH

pH	3							
	0,5x C _{esteq.}				2x C _{esteq.}			
[H ₂ O ₂]								
(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	1:10		1:3		1:10		1:3	
T (°C)	25	35	25	35	25	35	25	35
Cor (un. (Pt/Co))	X	1100	510	554	440	440	311	390
CQO final (mg/L)	X	380	58	56	49	x	36	61
COT final (mg/L)	161	191	33	33	41	50	21	29
% remoção COT	35,8	23,5	86,8	86,8	83,8	80,0	91,6	88,6

X – ensaio não realizado

Tabela 5.3 – Resultados do plano factorial 2⁴ realizado com o corante Acid Black 210, para o nível alto do pH

pH	4							
	0,5x C _{esteq.}				2x C _{esteq.}			
[H ₂ O ₂]								
(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	1:10		1:3		1:10		1:3	
T (°C)	25	35	25	35	25	35	25	35
Cor (un. (Pt/Co))	11200	x	16500	x	170	100	50	40
CQO final (mg/L)	383	380	310	x	51	84	20	37
COT final (mg/L)	185	162	119	159	60	62	11	14
% remoção COT	26,1	35,4	52,3	36,5	75,8	75,4	95,5	94,6

X – ensaio não realizado

5.1.2.2 Análise dos resultados da experimentação factorial

Análise estatística

A análise estatística efectuada está detalhadamente explicada no Apêndice IV, sendo os resultados obtidos apresentados na tabela 5.4.

Conclui-se que, apesar de todos os factores influenciarem a oxidação do corante Acid Black 210, o efeito mais condicionante é o da $[H_2O_2]$, logo seguido da razão ($Fe^{2+} : H_2O_2$). O efeito com menos peso é o da Temperatura. Estatisticamente todas estas constatações foram validadas usando o teste F da variância em que se relacionou a variância associada a cada efeito com a variância associada às réplicas.

Quanto às interacções de 1ª ordem, as que apresentam maior influência na eficiência de remoção de COT, são a interacção pH- $[H_2O_2]$ e $[H_2O_2]$ - $(Fe^{2+} : H_2O_2)$, interacções onde a variável $[H_2O_2]$ está presente; não apresentam qualquer importância, para o nível de probabilidade de 1%, as interacções com a variável Temperatura, tal como se deduzia da análise dos resultados das tabelas 5.2 e 5.3.

Relativamente às interacções de 2ª ordem, a interacção pH- $[H_2O_2]$ - $(Fe^{2+} : H_2O_2)$ é a que tem mais influência sobre o processo. Das interacções de 2ª ordem com a variável Temperatura, a única que importa considerar, para o nível de probabilidade de 1%, é a interacção $[H_2O_2]$ - $(Fe^{2+} : H_2O_2)$ -Temperatura.

A interacção de 3ª ordem pH- $[H_2O_2]$ - $(Fe^{2+} : H_2O_2)$ -Temperatura também afecta o processo.

Tabela 5.4 – Análise da influência das variáveis escolhidas e suas interações, no processo de oxidação do corante Acid Black 210 (plano factorial 2^4)

Efeitos e Interações	Estimativa	F estatístico
Média	67,03	-
pH	-11,16	865,24
[H ₂ O ₂]	37,26	9502,76
pH - [H ₂ O ₂]	10,488	746,30
(Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂])	25,11	4309,03
pH - (Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂])	-8,56	510,84
[H ₂ O ₂] - (Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂])	-11,29	884,62
pH - [H ₂ O ₂] - (Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂])	14,19	1370,06
T	-3,36	74,78
pH - T	1,41	14,94
[H ₂ O ₂] - T	1,3	13,46
pH - [H ₂ O ₂] - T	-0,04	0,004
(Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂]) - T	-1,56	15,45
pH - (Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂]) - T	-4,84	156,57
[H ₂ O ₂] - (Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂]) - T	1,64	19,85
pH - [H ₂ O ₂] - (Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂]) - T	4,51	143,73

Tabela 5.5 – Valores de F_{Fisher} para os níveis de probabilidade de 1 e 5%

Nível de probabilidade	1%	5%
F_{Fisher}	34,12	10,13

Influência das variáveis de operação

Os resultados dos ensaios realizados de acordo com o desenho factorial que constam das Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 tornaram possível conhecer o comportamento do sistema face aos diferentes parâmetros.

- **Temperatura**

A Temperatura mais elevada (35°C) influenciou muito pouco a oxidação, em termos de diminuição de COT, piorando nos casos em que todos os outros factores se encontravam no nível baixo ou quando a [H₂O₂] se encontrava no nível baixo e os restantes factores no nível alto. A análise estatística realizada confirmou que este factor é comparativamente o que menos influencia a resposta (remoção de COT).

- **pH**

A influência do pH da solução de corante na oxidação foi estudada na gama 3-4, sendo a diminuição de COT favorecida pelo pH mais elevado apenas, independentemente do nível da temperatura, quando todos os outros factores se encontram no nível alto. À temperatura mais elevada (35°C), é favorável que a oxidação ocorra a pH mais alto quando os restantes factores se encontrarem no nível baixo. Em todos os outros casos obtiveram-se melhores resultados a pH mais baixo.

- **[H₂O₂]**

O nível alto de [H₂O₂] conduz sempre a melhores resultados (aumento da remoção de carbono orgânico entre 45 e 69%, sendo o aumento mais pronunciado quando a temperatura é mais elevada e os restantes factores estão no nível baixo), excepto para o caso em que o pH se encontra no nível baixo e a razão (Fe²⁺:H₂O₂) se encontre no nível alto simultaneamente; nesta situação, aumentar a [H₂O₂] parece não favorecer o processo de oxidação.

- **razão (Fe^{2+} : H_2O_2)**

No caso deste factor, passar do nível baixo para o nível alto traz como consequência uma diminuição no COT final, sendo o seu efeito bastante mais pronunciado quando simultaneamente o pH também passa ao nível mais baixo.

Assim, verificou-se que os ensaios que conduziram aos melhores resultados, correspondendo a percentagens de remoção de COT superiores a 90%, foram os que se apresentam na tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Condições operatórias dos ensaios do plano factorial 2^4 que conduziram aos melhores resultados

pH	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	(Fe^{2+} : H_2O_2) (p/p)	Temperatura (°C)	% remoção COT
4	$2x C_{\text{esteq.}}$	1:3	25	95,5
4	$2x C_{\text{esteq}}$	1:3	35	94,6
3	$2x C_{\text{esteq}}$	1:3	25	91,6

Os resultados da experimentação factorial permitiram conhecer, para este domínio de variáveis, a resposta do sistema à variação da Temperatura, o que levou a que se prosseguisse na pesquisa de melhores resultados, realizando alguns ensaios a 20°C. Já em alguns ensaios preliminares se tinha verificado que, para determinadas condições (pH 3, $[\text{H}_2\text{O}_2]= C_{\text{esteq.}}$, razão (Fe^{2+} : H_2O_2)= 1:5), o aumento de temperatura não beneficiava a oxidação. Pelo contrário, para a razão (Fe^{2+} : H_2O_2)= 1:1,5 aumentar a temperatura favorecia a oxidação (fig.5.1).

O efeito da variação da temperatura pode ser observado, para diferentes razões (Fe^{2+} : H_2O_2) e para $[\text{H}_2\text{O}_2]$ igual a 1,59 g/L ($[\text{H}_2\text{O}_2]=C_{\text{esteq.}}$) e 3,19 g/L ($[\text{H}_2\text{O}_2]=2x C_{\text{esteq.}}$) nas figuras 5.4 e 5.5.

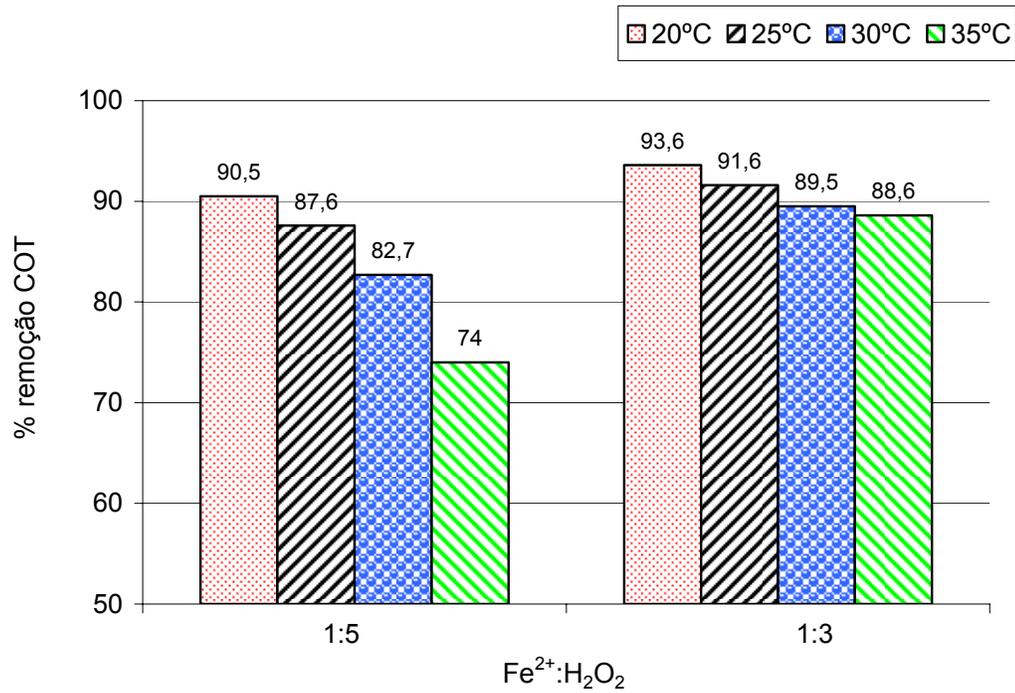


Figura 5.4 - Influência da temperatura na remoção de COT para a razão (Fe²⁺:H₂O₂)=1:5 e 1:3, com pH 3 e [H₂O₂]= 2x C_{esteq}.

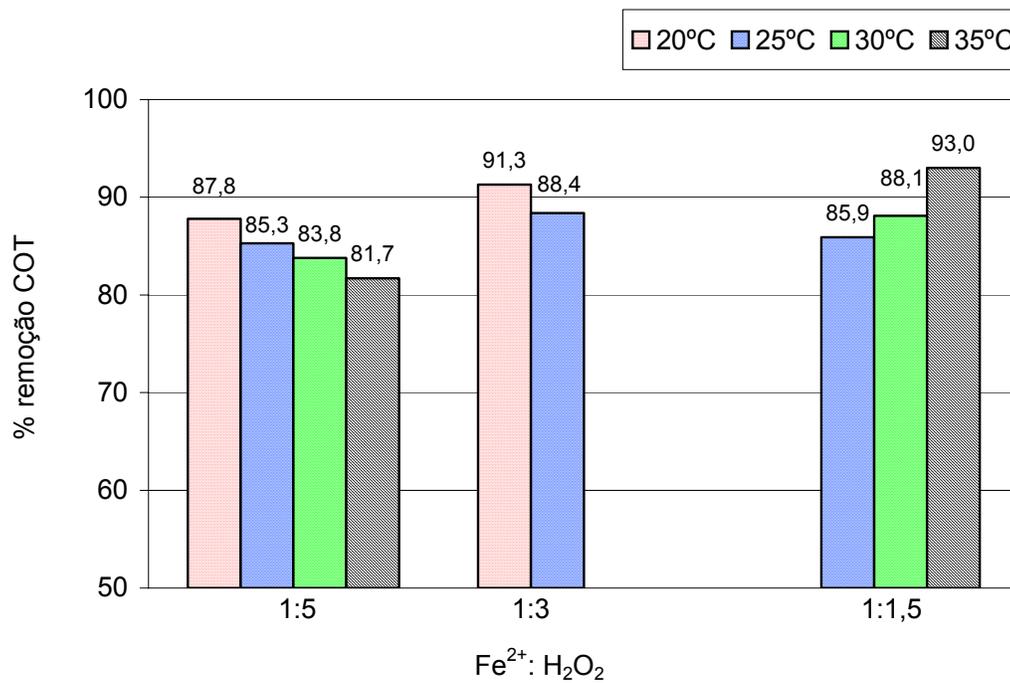


Figura 5.5 - Influência da temperatura na remoção de COT para a razão (Fe²⁺:H₂O₂)=1:5, 1:3 e 1:1,5, com pH 3 e [H₂O₂]= C_{esteq}.

Comparando os resultados dos vários ensaios realizados a pH 3, as condições que conduziram à maior eficiência de remoção de COT (93,6%) foram: T=20°C, razão (Fe²⁺:H₂O₂)=1:3, [H₂O₂]= 3,19 g/L e pH= 3 (figura 5.6).

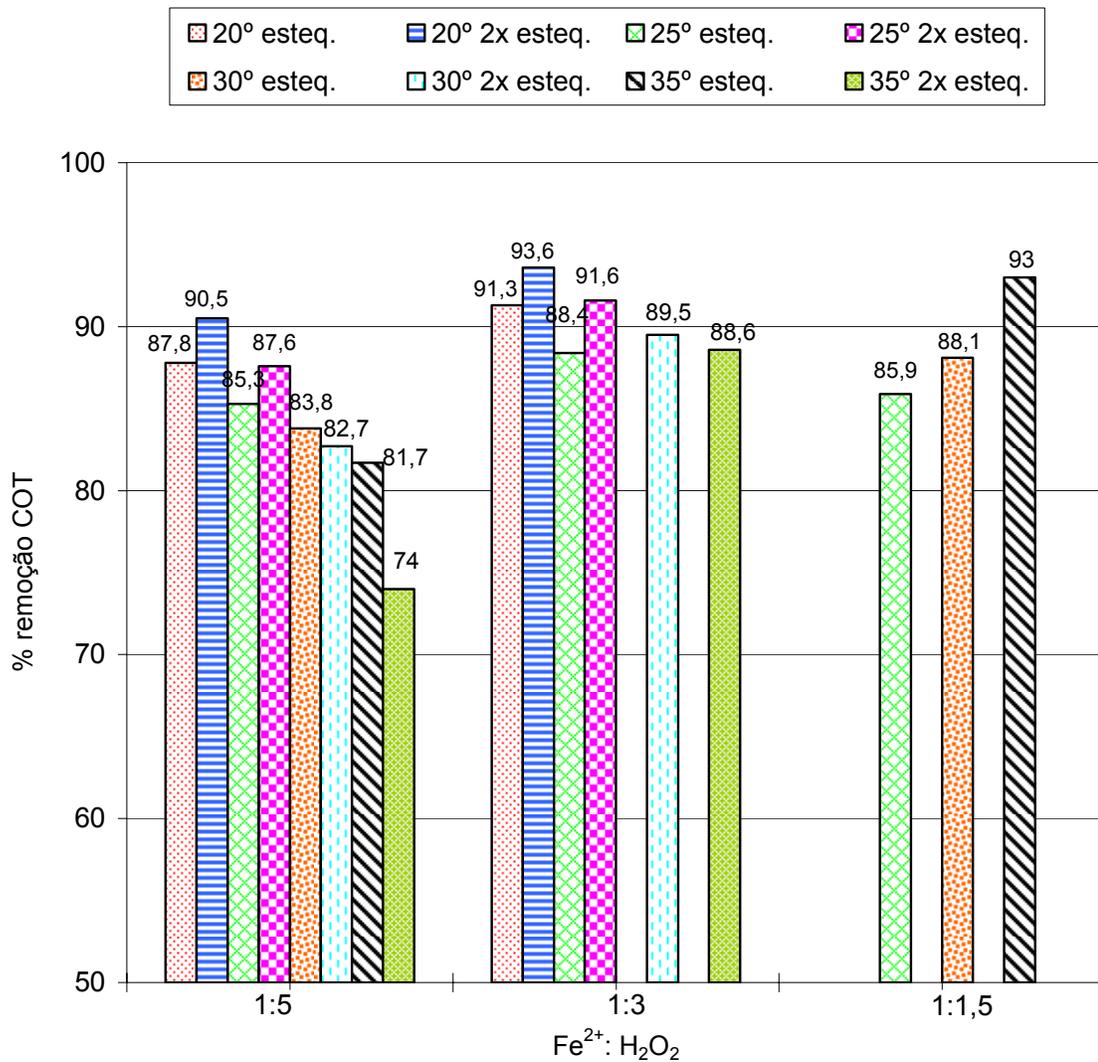


Figura 5.6 - Influência da temperatura na remoção de COT para a razão (Fe²⁺:H₂O₂)=1:5, 1:3 e 1:1,5, [H₂O₂]= C_{esteq.} e 2x C_{esteq.} e pH = 3.

Realizaram-se ainda ensaios à temperatura de 20°C e pH intermédio (pH = 3,5) que conduziram a uma percentagem de remoção de COT de cerca de 96% (figura 5.7).

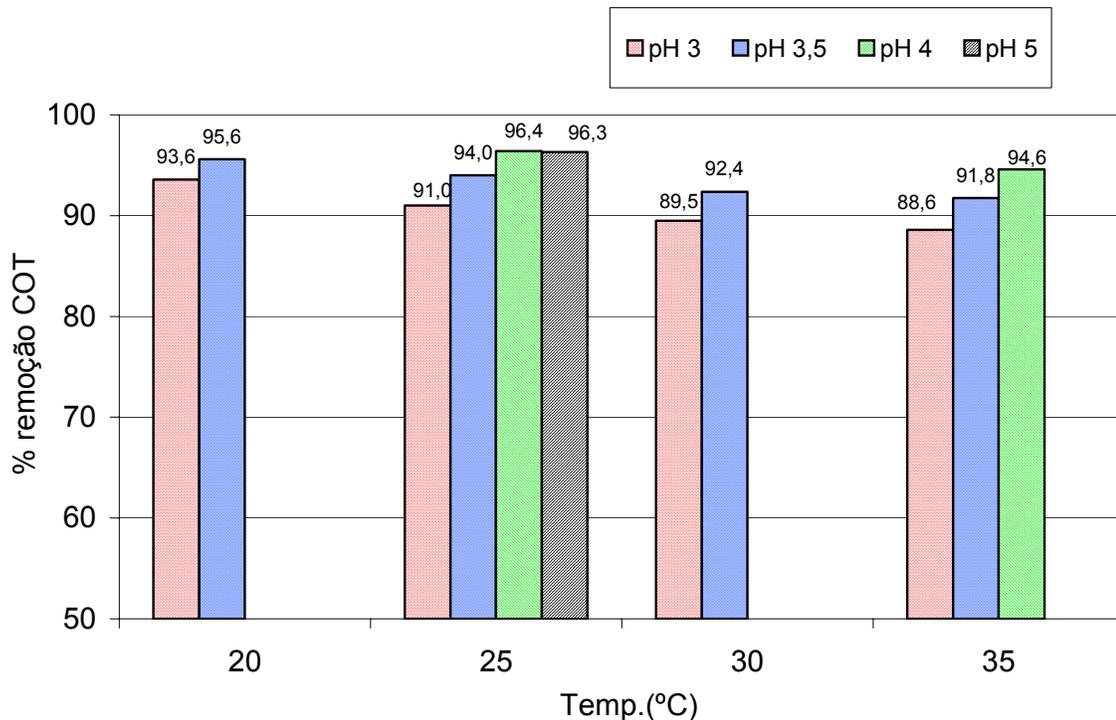


Figura 5.7 - Influência do pH na remoção de COT para a razão $(\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2)=1:3$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = C_{2\text{xesteq}}$ e temperatura 20°, 25°, 30° e 35°C.

Não foram realizados mais ensaios a 20°C, nomeadamente a pH 4, uma vez que se detectou que a esse valor de pH (e obviamente a pH superior) a diminuição do COT seria devido não apenas à oxidação do corante mas também à precipitação de hidróxido de ferro que se combina com a matéria orgânica, removendo-a da solução. Em ensaios de coagulação/floculação química realizados com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a pH 3, 3,5, 4 e 5 (figura 5.8) obteve-se precipitado cuja quantidade aumentava com o pH, obtendo-se simultaneamente valores crescentes de remoção de COT nos respectivos sobrenadantes. Para Campos e

Spahr (1995), parte da redução da CQO deve-se à precipitação da matéria oxidável, sendo possível que exista uma sinergia entre os processos de oxidação e precipitação.

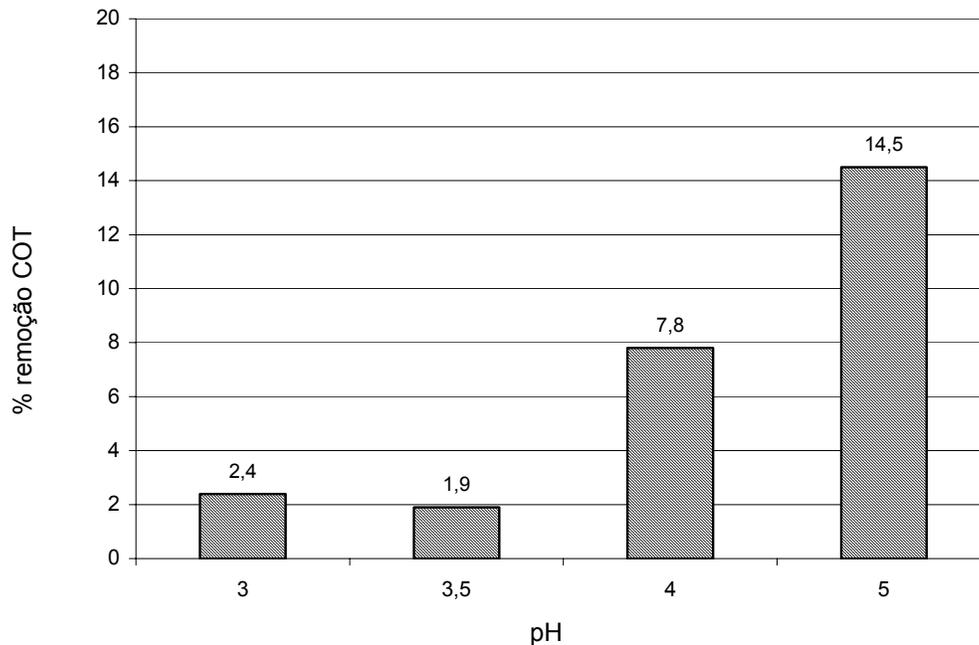


Figura 5.8 - Influência do pH (gama 3-5) na remoção de COT por coagulação/floculação química com sulfato ferroso ($[Fe^{2+}] = 1,06 \text{ g/L}$; $T = 25^\circ\text{C}$).

Com os elementos recolhidos, quer dos ensaios preliminares, quer dos resultados da experimentação factorial e com o objectivo de conhecer não só o grau de influência dos parâmetros face à oxidação, mas também conhecer a relação polinomial quadrática que descrevesse o sistema, planeou-se um novo conjunto de experiências com ensaios adicionais para um terceiro nível de factores (Apêndice IV).

5.1.3 EXPERIMENTAÇÃO FACTORIAL 2^3 COM EXPANSÃO (CCD)

Os resultados dos ensaios anteriores, especialmente no que se refere à variável pH, conduziram à realização de novas experiências, obedecendo a um segundo plano factorial.

Este segundo desenho factorial do tipo 2^3 , três variáveis a dois níveis, sendo os níveis considerados (-1/+1) foi expandido para os níveis extremos (-1,682/+1,682), constituindo um desenho composto centrado (CCD). Este tipo de plano permite estabelecer uma relação polinomial quadrática entre os efeitos em questão, e determinar assim as condições óptimas para cada factor (Barker, 1985). Numa primeira fase ensaiou-se o corante Acid Black 210, seguindo-se todos os agentes de recurtume/tinturaria seleccionados

O plano de ensaio foi apresentado na tabela 4.4 e os níveis dos respectivos parâmetros estudados, $[H_2O_2]$, $(Fe^{2+}: H_2O_2)$ e temperatura, encontram-se na tabela 4.3.

Definiu-se como resposta do sistema a redução do teor em COT. Em alguns casos também foi avaliada a diminuição do teor em CQO. Os valores de resposta obtidos foram analisados utilizando o algoritmo de Yates (Apêndice IV), que permite avaliar os efeitos e interacções existentes e calcular os coeficientes de uma equação polinomial de 2ª ordem.

As soluções dos agentes de recurtume/tinturaria utilizados foram analisados em termos de CQO e COT, apresentando-se na tabela 5.7 os valores obtidos.

Tabela 5.7 – Concentração inicial de CQO e COT nas soluções dos agentes de recurtume/tinturaria

	CQO (mg/L)	COT (mg/L)
Acid Black 210	750	250
Bordeaux BV	1150	360
Extracto de Acácia	5600	1600
Relugan RE	2250	700
Lipsol EMK	7450	1980

Relativamente ao corante Acid Black 210, apresentam-se as respostas do sistema que se resumem na tabela 5.8 e 5.9. Tal como anteriormente, fez-se variar a razão (Fe^{2+} : H_2O_2) actuando na concentração de Fe^{2+} e mantendo constante o valor de $[\text{H}_2\text{O}_2]$.

Para os restantes agentes de recurtume/tinturaria estudados apresentam-se, de igual modo, as respostas do sistema (corante Bordeaux BV – Tabelas 5.10 e 5.11, extracto de Acácia - Tabelas 5.12 e 5.13, Relugan RE – Tabelas 5.14 e 5.15 e Lipsol EMK – Tabelas 5.16 e 5.17).

- **Corante Acid Black 210**

A solução de corante Acid Black 210, de concentração 1,25 g/L, apresentava uma cor negra, com um valor de CQO de 750 mg/L e de COT de 250 mg/L. Nas tabelas 5.8 e 5.9 encontram-se os valores de COT e as respectivas percentagens de remoção após os ensaios de oxidação do corante, nas condições operatórias correspondentes ao desenho factorial 2^3 com expansão.

Tabela 5.8 – Resultados dos ensaios de oxidação do corante Acid Black 210 correspondentes ao desenho factorial 2^3 com expansão (níveis das variáveis codificados)

Desenho factorial (-1/+1)

Ensaio	H₂O₂ x	(Fe²⁺: H₂O₂) y	Temp.^a z	COT final (mg/L)	% remoção COT
1	-1	-1	-1	15,8	93,7
2	+1	-1	-1	39,2	84,3
3	-1	+1	-1	5,8	97,7
4	+1	+1	-1	8,2	96,7
5	-1	-1	+1	31,8	87,3
6	+	-1	+1	23,0	90,8
7	-1	+1	+1	7,8	96,9
8	+1	+1	+1	11,8	95,3
Ponto médio	0	0	0	13,0	94,8
Ponto médio	0	0	0	11,2	95,5
Ponto médio	0	0	0	10,5	95,8

Expansão (-1,682/+1,682)

Ensaio	H₂O₂ x	(Fe²⁺: H₂O₂) y	Temp.^a z	COT final (mg/L)	% remoção COT
# 1	-1,682	0	0	24,0	90,4
# 2	+1,682	0	0	15,0	94,0
# 3	0	-1,682	0	38,8	84,5
# 4	0	+1,682	0	13,5	94,6
# 5	0	0	-1,682	11,0	95,6
# 6	0	0	+1,682	12,4	94,9

Tabela 5.9 - Resultados do plano factorial 2^3 com expansão realizado com o corante Acid Black 210, para os valores reais dos níveis das variáveis.

[H ₂ O ₂]	1,11x C _{esteq.}				2,89x C _{esteq.}				2x C _{esteq.}		
(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	1:5		1:2,17		1:5		1:2,17		1:3		
T (°C)	20	30	20	30	20	30	20	30	25		
COT _{final} (mg/L)	15,4	31,0	6,3	7,8	38,1	22,4	8,1	11,4	13,0	11,2	10,5
% remoção COT	93,7	87,3	97,7	96,9	84,3	90,8	96,7	95,3	94,8	95,5	95,8

Expansão (-1,682/+1,682)

[H ₂ O ₂]	0,5x C _{esteq.}	3,5x C _{esteq.}	2x C _{esteq.}	2x C _{esteq.}	2x C _{esteq.}	2x C _{esteq.}
(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	1:3	1:3	1:10	1:1,78	1:3	1:3
T (°C)	25	25	25	25	16	34
COT _{final} (mg/L)	24,0	15,0	38,8	13,5	11,0	12,4
% remoção COT	90,4	94,0	84,5	94,6	95,6	94,9

- **Corante Bordeaux BV**

A solução de corante utilizada, de concentração 1,25 g/L, apresentava um conteúdo em matéria orgânica a que correspondia o valor de 1150 mg/L para a CQO e 360 mg/L para COT.

Na tabela 5.10 e 5.11. apresentam-se os valores de COT e as respectivas percentagens de remoção após os ensaios de oxidação do corante Bordeaux BV, nas condições operatórias correspondentes ao desenho factorial 2^3 com expansão, para os níveis das variáveis codificados e reais, respectivamente.

Tabela 5.10 – Resultados dos ensaios de oxidação do corante Bordeaux BV correspondente ao desenho factorial 2^3 com expansão (níveis das variáveis codificados)

Desenho factorial (-1/+1)

Ensaio	H ₂ O ₂ x	(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂) y	Temp. ^a z	COT final (mg/L)	% remoção COT
1	-1	-1	-1	32,0	91,1
2	+1	-1	-1	56,9	84,2
3	-1	+1	-1	32,8	90,9
4	+1	+1	-1	42,5	88,2
5	-1	-1	+1	43,6	87,9
6	+1	-1	+1	51,1	85,8
7	-1	+1	+1	32,4	91,0
8	+1	+1	+1	33,9	90,6
Ponto médio	0	0	0	35,6	90,1
Ponto médio	0	0	0	34,2	90,5
Ponto médio	0	0	0	35,0	90,3

Expansão (-1,682/+1,682)

Ensaio	H₂O₂ x	(Fe²⁺: H₂O₂) y	Temp.^a z	COT final (mg/L)	% remoção COT
# 1	-1,682	0	0	39,2	89,1
# 2	+1,682	0	0	35,3	90,2
# 3	0	-1,682	0	51,1	85,8
# 4	0	+1,682	0	24,8	93,1
# 5	0	0	-1,682	28,4	92,1
# 6	0	0	+1,682	47,2	86,9

Tabela 5.11 - Resultados do plano factorial 2³ com expansão realizado com o corante Bordeaux BV, para os valores reais dos níveis das variáveis

[H ₂ O ₂]	1,11x C _{esteq.}				2,89x C _{esteq.}				2x C _{esteq.}		
(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	1:5		1:2,17		1:5		1:2,17		1:3		
T (°C)	20	30	20	30	20	30	20	30	25		
COT _{final} (mg/L)	32,0	43,6	32,8	32,4	56,9	51,1	42,5	33,9	35,6	34,2	35,0
% remoção COT	91,0	88,0	91,0	91,0	84,0	86,0	88,0	91,0	90,1	90,5	90,3

Expansão (-1,682/+1,682)

[H ₂ O ₂]	0,5x C _{esteq.}	3,5x C _{esteq.}	2x C _{esteq.}	2x C _{esteq.}	2x C _{esteq.}	2x C _{esteq.}
(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	1:3	1:3	1:10	1:1,78	1:3	1:3
T (°C)	25	25	25	25	16	34
COT _{final} (mg/L)	39,2	35,3	51,1	24,8	28,4	47,2
% remoção COT	89,1	90,2	85,8	93,1	92,1	86,6

- **Extracto de Acácia**

Os valores da CQO e de COT da solução preparada, de concentração 4 g/L, foram de 5 600 mg/L e 1600 mg/L, respectivamente. Na tabela 5.12 encontram-se os valores de COT e as respectivas percentagens de remoção após os ensaios de oxidação nas condições operatórias correspondentes ao desenho factorial 2^3 com expansão. A tabela 5.13 resume os resultados do plano factorial para os valores reais das variáveis.

Tabela 5.12 – Resultados dos ensaios de oxidação do extracto de Acácia correspondente ao desenho factorial 2^3 com expansão (níveis das variáveis codificados)

Desenho factorial (-1/+1)

Ensaio	H ₂ O ₂ x	(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂) y	Temp. ^a z	COT final (mg/L)	% remoção COT
1	-1	-1	-1	81,6	94,9
2	+1	-1	-1	123,2	92,3
3	-1	+1	-1	80,0	95,0
4	+1	+1	-1	185,6	88,4
5	-1	-1	+1	118,4	92,6
6	+1	-1	+1	123,2	92,3
7	-1	+1	+1	118,4	92,6
8	+1	+1	+1	102,4	93,6
Ponto médio 1	0	0	0	112,0	93,0
Ponto médio 2	0	0	0	115,2	92,8
Ponto médio 3	0	0	0	121,6	92,4

Expansão (-1,682/+1,682)

Ensaio	H₂O₂ x	(Fe²⁺: H₂O₂) y	Temp.^a z	COT final (mg/L)	% remoção COT
# 1	-1,682	0	0	140,8	91,2
# 2	+1,682	0	0	273,6	82,9
# 3	0	-1,682	0	292,8	81,7
# 4	0	+1,682	0	259,2	83,8
# 5	0	0	-1,682	144,0	91,0
# 6	0	0	+1,682	213,8	86,7

Tabela 5.13 - Resultados do plano factorial 2³ com expansão realizado com o extracto de Acácia, para os valores reais dos níveis das variáveis

[H ₂ O ₂]	1,11x C _{esteq.}				2,89x C _{esteq.}				2x C _{esteq.}		
(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	1:5		1:2,17		1:5		1:2,17		1:3		
T (°C)	20	30	20	30	20	30	20	30	25		
COT _{final} (mg/L)	81,6	118,4	80,6	118,4	123,2	123,2	185,6	102,4	115,2	112,0	120,6
% remoção COT	94,9	92,6	95,0	92,6	92,3	92,3	88,4	93,6	92,8	92,0	92,4

Expansão (-1,682/+1,682)

[H ₂ O ₂]	0,5x C _{esteq.}	3,5x C _{esteq.}	2x C _{esteq.}	2x C _{esteq.}	2x C _{esteq.}	2x C _{esteq.}
(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	1:3	1:3	1:10	1:1,78	1:3	1:3
T (°C)	25	25	25	25	16	34
COT _{final} (mg/L)	140,8	273,6	292,9	259,2	144,0	213,8
% remoção COT	91,2	82,9	81,7	83,8	91,0	86,7

- **Relugan RE**

A solução de Relugan foi preparada com uma concentração de 4 g/L, apresentando uma CQO de 2 250 mg/L e um valor para COT de 700 mg/L.

Na tabela 5.14 e 5.15 apresentam-se os resultados dos ensaios de oxidação em termos de COT final e respectiva percentagem de remoção, para os níveis das variáveis codificadas e para os seus valores reais, respectivamente.

Tabela 5.14 – Resultados dos ensaios de oxidação da resina acrílica Relugan RE correspondentes ao desenho factorial 2^3 com expansão (níveis das variáveis codificadas)

Desenho factorial (-1/+1)

Ensaio	H ₂ O ₂ x	(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂) y	Temp. ^a z	COT final (mg/L)	% remoção COT
1	-1	-1	-1	6,3	99,1
2	+1	-1	-1	11,2	98,4
3	-1	+1	-1	8,4	98,8
4	+1	+1	-1	7,0	99,0
5	-1	-1	+1	9,8	98,6
6	+1	-1	+1	10,5	98,5
7	-1	+1	+1	5,6	99,2
8	+1	+1	+1	7,0	99,0
Ponto médio	0	0	0	5,6	99,2
Ponto médio	0	0	0	6,7	99,0
Ponto médio	0	0	0	7,1	99,0

Expansão (-1,682/+1,682)

Ensaio	H₂O₂ x	(Fe²⁺: H₂O₂) y	Temp.^a z	COT final (mg/L)	% remoção COT
# 1	-1,682	0	0	11,2	98,4
# 2	+1,682	0	0	10,5	98,5
# 3	0	-1,682	0	7,7	98,9
# 4	0	+1,682	0	8,4	98,8
# 5	0	0	-1,682	11,2	98,4
# 6	0	0	+1,682	10,5	98,5

Tabela 5.15 - Resultados do plano factorial 2³ com expansão realizado com a resina acrílica Relugan RE, para os valores reais dos níveis das variáveis

[H ₂ O ₂]	1,11x C _{esteq.}				2,89x C _{esteq.}				2x C _{esteq.}		
(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	1:5		1:2,17		1:5		1:2,17		1:3		
T (°C)	20	30	20	30	20	30	20	30	25		
COT _{final} (mg/L)	6,3	9,8	8,4	5,6	11,2	10,5	7,0	7,0	5,6	6,7	7,1
% remoção COT	99,1	98,6	98,8	99,2	98,4	98,5	99,0	99,0	99,2	99,0	99,0

Expansão (-1,682/+1,682)

[H ₂ O ₂]	0,5x C _{esteq.}	3,5x C _{esteq.}	2x C _{esteq.}	2x C _{esteq.}	2x C _{esteq.}	2x C _{esteq.}
(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	1:3	1:3	1:10	1:1,78	1:3	1:3
T (°C)	25	25	25	25	16	34
COT _{final} (mg/L)	11,2	10,5	7,7	8,4	11,2	10,5
% remoção COT	98,4	98,5	98,9	98,8	98,4	98,5

- **Lipsol EMK**

A emulsão de Lipsol preparada, de concentração 4 g/L, apresentava uma CQO de 7450 mg/L e um valor para COT de 1980 mg/L.

Nas tabelas 5.16 e 5.17 apresentam-se os resultados dos ensaios de oxidação em termos de COT final e respectiva percentagem de remoção, para os valores codificados e reais dos níveis das variáveis, respectivamente.

Tabela 5.16 – Resultados dos ensaios de oxidação do óleo sulfitado Lipsol EMK correspondentes ao desenho factorial 2^3 com expansão (níveis das variáveis codificados)

Desenho factorial (-1/+1)

Ensaio	H ₂ O ₂ x	(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂) y	Temp. ^a z	COT final (mg/L)	% remoção COT
1	-1	-1	-1	35,0	98,2
2	+1	-1	-1	55,4	97,2
3	-1	+1	-1	75,1	96,2
4	+1	+1	-1	86,4	95,6
5	-1	-1	+1	33,7	98,3
6	+1	-1	+1	56,7	97,1
7	-1	+1	+1	64,6	96,7
8	+1	+1	+1	66,1	96,7
Ponto médio	0	0	0	101,0	94,9
Ponto médio	0	0	0	116,8	94,1
Ponto médio	0	0	0	104,9	94,7

5. Resultados e Discussão

Expansão (-1,682/+1,682)

Ensaio	H ₂ O ₂ x	(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂) y	Temp. ^a z	COT final (mg/L)	% remoção COT
# 1	-1,682	0	0	94,6	95,2
# 2	+1,682	0	0	208,7	89,4
# 3	0	-1,682	0	257,1	87,
# 4	0	+1,682	0	169,1	91,4
# 5	0	0	-1,682	70.3	96,4
# 6	0	0	+1,682	104,7	94,7

Tabela 5.17 - Resultados do plano factorial 2³ com expansão realizado com o óleo sulfitado Lipsol EMK, para os valores reais dos níveis das variáveis

[H ₂ O ₂]	1,11x C _{esteq.}				2,89x C _{esteq.}				2x C _{esteq.}		
(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	1:5		1:2,17		1:5		1:2,17		1:3		
T (°C)	20	30	20	30	20	30	20	30	25		
COT _{final} (mg/L)	35,0	33,7	75,1	64,6	55,4	56,7	86,4	66,1	101,0	116,8	104,9
% remoção COT	98,2	98,3	96,2	96,7	97,2	97,1	95,6	96,7	94,9	94,1	94,7

Expansão (-1,682/+1,682)

[H ₂ O ₂]	0,5x C _{esteq.}	3,5x C _{esteq.}	2x C _{esteq.}	2x C _{esteq.}	2x C _{esteq.}	2x C _{esteq.}
(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	1:3	1:3	1:10	1:1,78	1:3	1:3
T (°C)	25	25	25	25	16	34
COT _{final} (mg/L)	94,6	208,7	257,1	169,1	70,3	104,7
% remoção COT	95,2	89,4	87,1	91,4	96,4	94,7

5.1.3.1 Análise estatística dos resultados da experimentação factorial

A análise estatística efectuada está detalhadamente explicada no Apêndice IV, sendo os resultados obtidos, para cada agente de recurtume/tinturaria estudado, apresentados nas tabelas 5.19 a 5.23.

A validação estatística dos resultados foi feita utilizando o teste F da variância, em que se relacionou a variância associada a cada efeito com a variância associada às réplicas.

Na tabela 5.18 apresentam-se os valores do F_{fisher} para os níveis de probabilidade de 1% e 5%.

Tabela 5.18 – Valores de F_{Fisher} para os níveis de probabilidade de 1 e 5% para o plano factorial 2^3

Nível de probabilidade	1%	5%
F_{Fisher}	98,49	18,51

- **Corante Acid Black 210**

Tabela 5.19 – Análise da influência das variáveis escolhidas e suas interações, no processo de oxidação do corante Acid Black 210 (plano factorial 2^3).

ACID BLACK 210		
Efeitos e Interações	Estimativa	F estatístico
Média	92,84	
[H ₂ O ₂]	-1,06	34,3
(Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂])	3,81	441,58
[H ₂ O ₂] - (Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂])	0,41	5,17
T	-0,26	2,093
[H ₂ O ₂] - T	1,54	71,82
(Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂]) - T	-0,29	2,511
[H ₂ O ₂] - (Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂]) - T	-1,69	86,51

As variáveis com mais influência no processo de oxidação e que estatisticamente influenciam a oxidação deste corante (F estatístico superior ao F_{Fisher}) são a razão (Fe²⁺: H₂O₂), para um nível de probabilidade de 1% e a [H₂O₂], para um nível de probabilidade de 5%. As interações [H₂O₂] – T e [H₂O₂] - (Fe²⁺:[H₂O₂]) – T, também apresentam influência sobre o processo (nível de probabilidade de 5%).

- **Corante Bordeaux BV**

Tabela 5.20 – Análise da influência das variáveis escolhidas e suas interações, no processo de oxidação do corante Bordeaux BV (plano factorial 2^3).

Bordeaux BV		
Efeitos e Interações	Estimativa	F estatístico
Média	88,71	
[H ₂ O ₂]	-1,51	457,53
(Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂])	1,462	427,78
[H ₂ O ₂] - (Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂])	0,74	108,78
T	0,11	2,53
[H ₂ O ₂] - T	0,89	157,53
(Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂]) - T	0,51	52,53
[H ₂ O ₂] - (Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂]) - T	-0,31	19,53

A [H₂O₂] e a razão (Fe²⁺:[H₂O₂]) são também as variáveis com mais influência na oxidação deste corante, apresentando também significado estatístico (nível de probabilidade de 1%), ao contrário da variável temperatura.

Todas as interações destas variáveis influenciam o processo, apresentando a interação [H₂O₂] - (Fe²⁺:[H₂O₂]) - T influência no nível de probabilidade de 5% e as restantes no de 1%.

- **Extracto de Acácia**

Tabela 5.21 – Análise da influência das variáveis escolhidas e suas interações, no processo de oxidação do extracto de Acácia (plano factorial 2^3).

EXTRACTO DE ACÁCIA		
Efeitos e Interações	Estimativa	F estatístico
Média	92,71	
[H ₂ O ₂]	-1,06	96,76
(Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂])	-0,31	8,37
[H ₂ O ₂] - (Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂])	-0,34	9,76
T	0,06	0,33
[H ₂ O ₂] - T	1,24	131,26
(Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂]) - T	0,64	34,83
[H ₂ O ₂] - (Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂]) - T	0,66	37,62

A [H₂O₂] é a variável que influencia significativamente a oxidação do extracto de Acácia. Apesar da variável temperatura não apresentar influência sobre o processo, são as interações nas quais esta variável se encontra presente que influenciam a oxidação. A interação mais importante é da [H₂O₂] – T.

- **Relugan Re**

Tabela 5.22 – Análise da influência das variáveis escolhidas e suas interações, no processo de oxidação da resina acrílica Relugan RE (plano factorial 2^3).

RELUGAN RE		
Efeitos e Interações	Estimativa	F estatístico
Média	98,83	
[H ₂ O ₂]	-0,20	12,00
(Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂])	0,35	36,76
[H ₂ O ₂] - (Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂])	0,20	12,00
T	0,00	0,00
[H ₂ O ₂] - T	0,05	0,75
(Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂]) - T	0,20	12,00
[H ₂ O ₂] - (Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂]) - T	-0,25	18,76

Embora a razão (Fe²⁺:[H₂O₂]) tenha pouca influência na oxidação desta resina, é a única variável cuja influência apresenta significado estatístico, ao nível de probabilidade de 5%.

- **Lipsol EMK**

Tabela 5.23 - Análise da influência das variáveis escolhidas e suas interações, no processo de oxidação do óleo sulfitado Lipsol EMK (plano factorial 2^3).

LIPSOL EMK		
Efeitos e Interações	Estimativa	F estatístico
Média	97,0	
[H ₂ O ₂]	-0,7	11,317
(Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂])	-1,4	45,24
[H ₂ O ₂] - (Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂])	0,4	3,69
T	0,4	3,69
[H ₂ O ₂] - T	0,1	0,23
(Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂]) - T	0,4	3,69
[H ₂ O ₂] - (Fe ²⁺ :[H ₂ O ₂]) - T	0,2	0,92

A única variável que influencia o processo, com significado estatístico (nível de probabilidade de 5%), é a razão (Fe²⁺:[H₂O₂]).

5.1.3.2 Análise dos resultados

Os resultados do planeamento experimental foram tratados segundo o algoritmo de Yates (Apêndice IV), correspondendo a um plano factorial composto centrado (representado por $N=2^3$ ensaios em 2 níveis com réplicas no ponto central e ensaios axiais adicionais - se os 8 ensaios corresponderem aos vértices de um cubo, os ensaios axiais serão pontos de 3 eixos ortogonais centrados nesse cubo, com dois pontos por eixo). A expressão matemática representativa da resposta às variações nos níveis dos factores é do tipo:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i x_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 b_{i,j} x_i x_j + \sum_{i=1}^3 x_i^2$$

Os coeficientes das equações foram determinados por regressão múltipla. Em todos os casos a análise estatística revelou que a resposta de cada sistema (na gama de valores ensaiada) é representada genericamente pela equação anterior.

Na tabela 5.24 são apresentados os parâmetros estatísticos (coeficiente de correlação e parâmetro F) que permitem concluir que a equação polinomial quadrática se ajusta bem aos resultados.

Tabela 5.24 - Parâmetros estatísticos relativos à validação dos modelos dos sistemas extracto de Acácia, Acid Black 210, Relugan RE, Bordeaux BV e Lipsol EMK.

Resposta avaliada (% remoção COT)	nº réplicas no centro	r²	F calculado	Fcrítico (intervalo de confiança de 95%)
Extracto de Acácia	3	0,999	0,227	19,164
Acid Black 210		0,999	0,543	
Relugan RE		0,999	0,801	
Bordeaux BV		0,999	0,513	
Lipsol EMK		0,999	0,236	

As equações obtidas para os vários agentes de recurtume/tinturaria foram as seguintes:

Extracto de Acácia:

$$\begin{aligned} \% \text{ remoção COT} = & 11,730 [\text{H}_2\text{O}_2] + 180,864 (\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2) + 5,093 \text{ T} \\ & - 1,363 [\text{H}_2\text{O}_2] (\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2) + 0,297 [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \text{ T} \\ & + 1,293 (\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2) \text{ T} - 5,148 [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \\ & - 315,366 (\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2)^2 - 0,124 \text{ T}^2 \end{aligned}$$

(equação 5.1)

Corante Acid Black 210:

$$\begin{aligned} \% \text{ remoção COT} = & 10,330 [\text{H}_2\text{O}_2] + 217,530 (\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2) + 4,352 \text{ T} \\ & + 1,739 [\text{H}_2\text{O}_2] (\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2) + 0,344 [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \text{ T} \\ & - 0,451 (\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2) \text{ T} - 4,922 [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \\ & - 278,390 (\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2)^2 - 0,099 \text{ T}^2 \end{aligned}$$

(equação 5.2)

Relugan RE:

$$\begin{aligned} \% \text{ remoção COT} = & 16,559 [\text{H}_2\text{O}_2] + 111,891 (\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2) + 5,840 \text{ T} \\ & + 0,737 [\text{H}_2\text{O}_2] (\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2) + 0,005 [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \text{ T} \\ & + 0,144 (\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2) \text{ T} - 4,245 [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \\ & - 176,264 (\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2)^2 - 0,118 \text{ T}^2 \end{aligned}$$

(equação 5.3)

Corante Bordeaux BV:

$$\begin{aligned} \% \text{ remoção COT} = & 6,583 [\text{H}_2\text{O}_2] + 174,681 (\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2) + 5,283 T \\ & - 4,084 [\text{H}_2\text{O}_2] (\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2) + 0,434 [\text{H}_2\text{O}_2] T \\ & - 0,574 (\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2) T - 4,400 [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \\ & - 203,763 (\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2)^2 - 0,124 T^2 \end{aligned}$$

(equação 5.4)

Lipsol EMK:

$$\begin{aligned} \% \text{ remoção COT} = & 17,619 [\text{H}_2\text{O}_2] + 172,479 (\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2) + 4,908 T \\ & + 3,053 [\text{H}_2\text{O}_2] (\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2) + 0,025 [\text{H}_2\text{O}_2] T \\ & + 0,504 (\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2) T - 5,063 [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \\ & - 286,093 (\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2)^2 - 0,103 T^2 \end{aligned}$$

(equação 5.5)

Representaram-se graficamente as superfícies de resposta relativas aos efeitos de dois factores, mantendo o terceiro num valor constante (figuras 5.9 a 5.13): efeito da concentração de peróxido de hidrogénio e da razão ($\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$), efeito da concentração de peróxido de hidrogénio e da temperatura e efeito da razão ($\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$) e da temperatura.

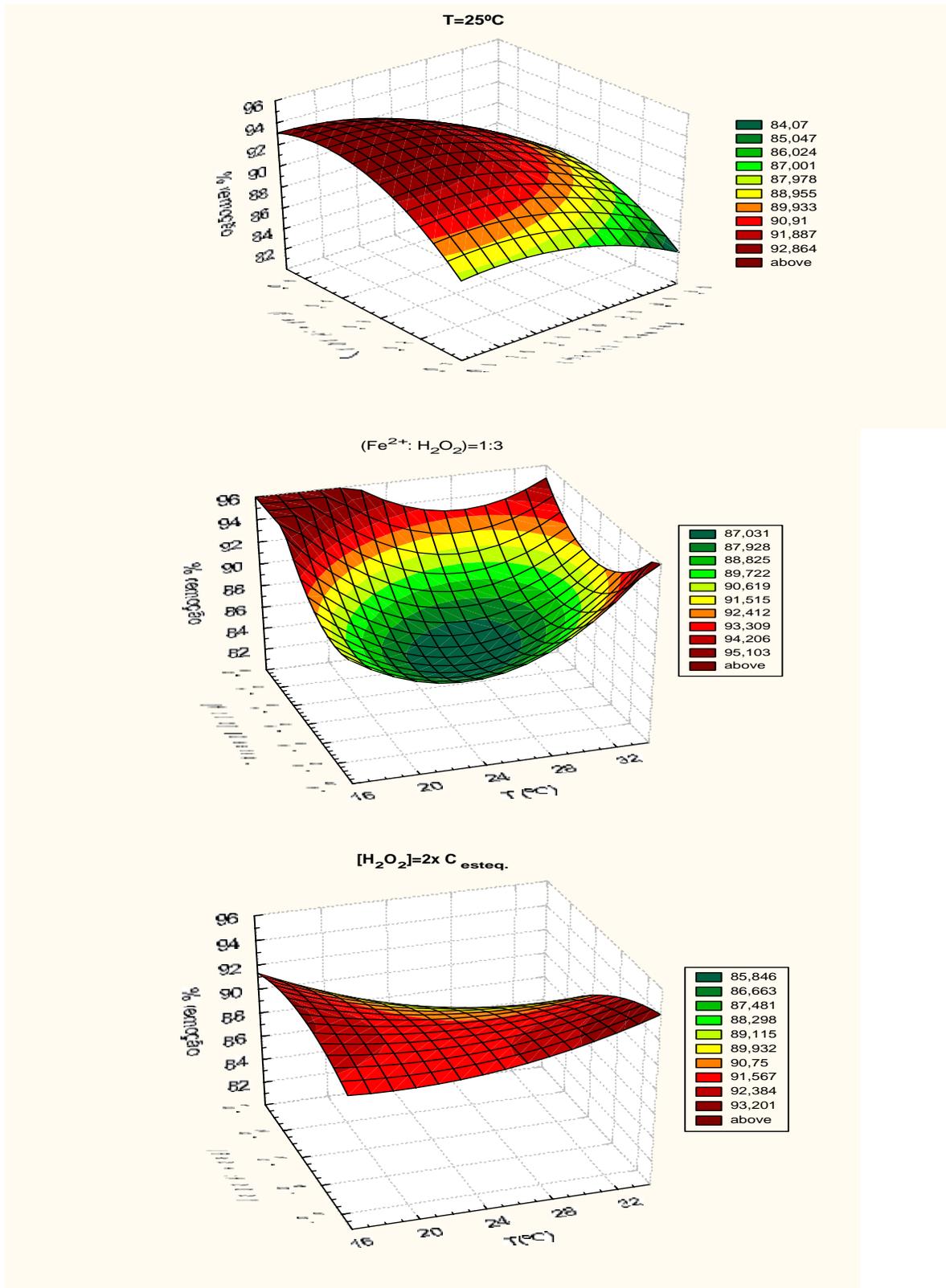


Figura 5.9 - Superfícies de resposta do sistema *Extracto de Acácia/Reagente de Fenton* relativas ao efeito de dois factores, mantendo constante o terceiro no ponto central do plano factorial.

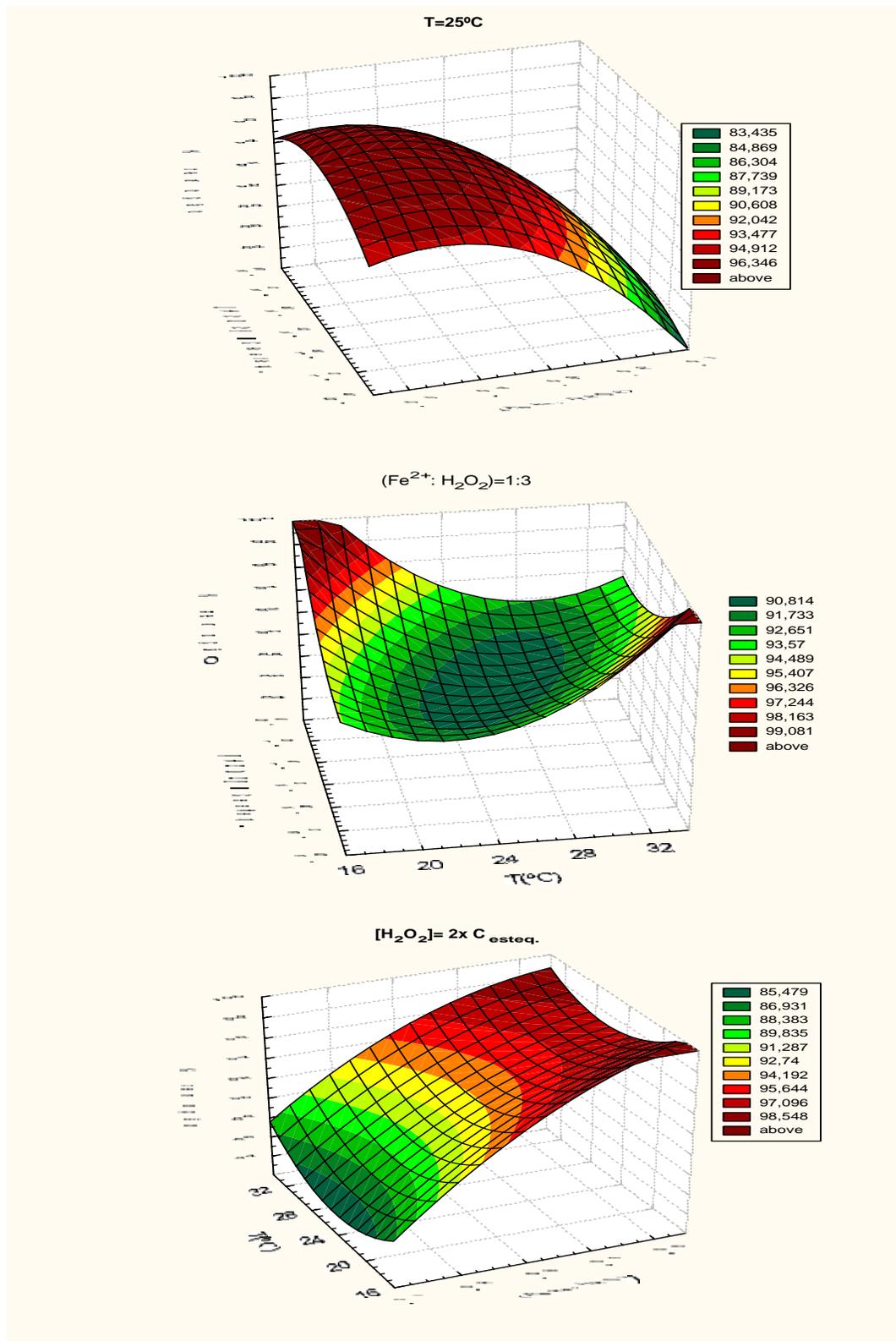


Figura 5.10 - Superfícies de resposta do sistema *Acid Black210/Reagente de Fenton* relativas ao efeito de dois factores, mantendo constante o terceiro no ponto central do plano factorial.

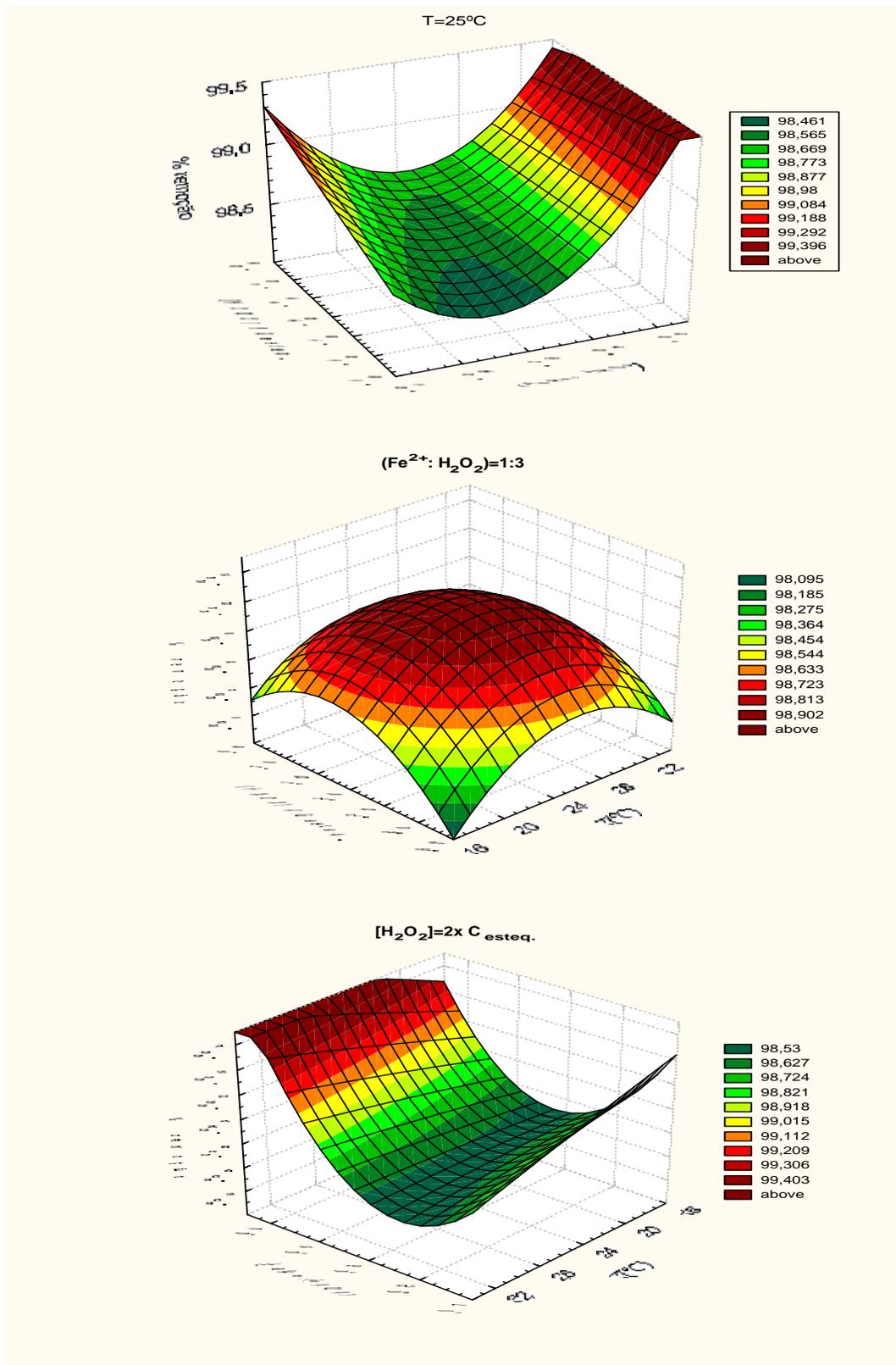


Figura 5.11 - Superfícies de resposta do sistema *Relugan RE/Reagente de Fenton* relativas ao efeito de dois factores, mantendo constante o terceiro no ponto central do plano factorial.

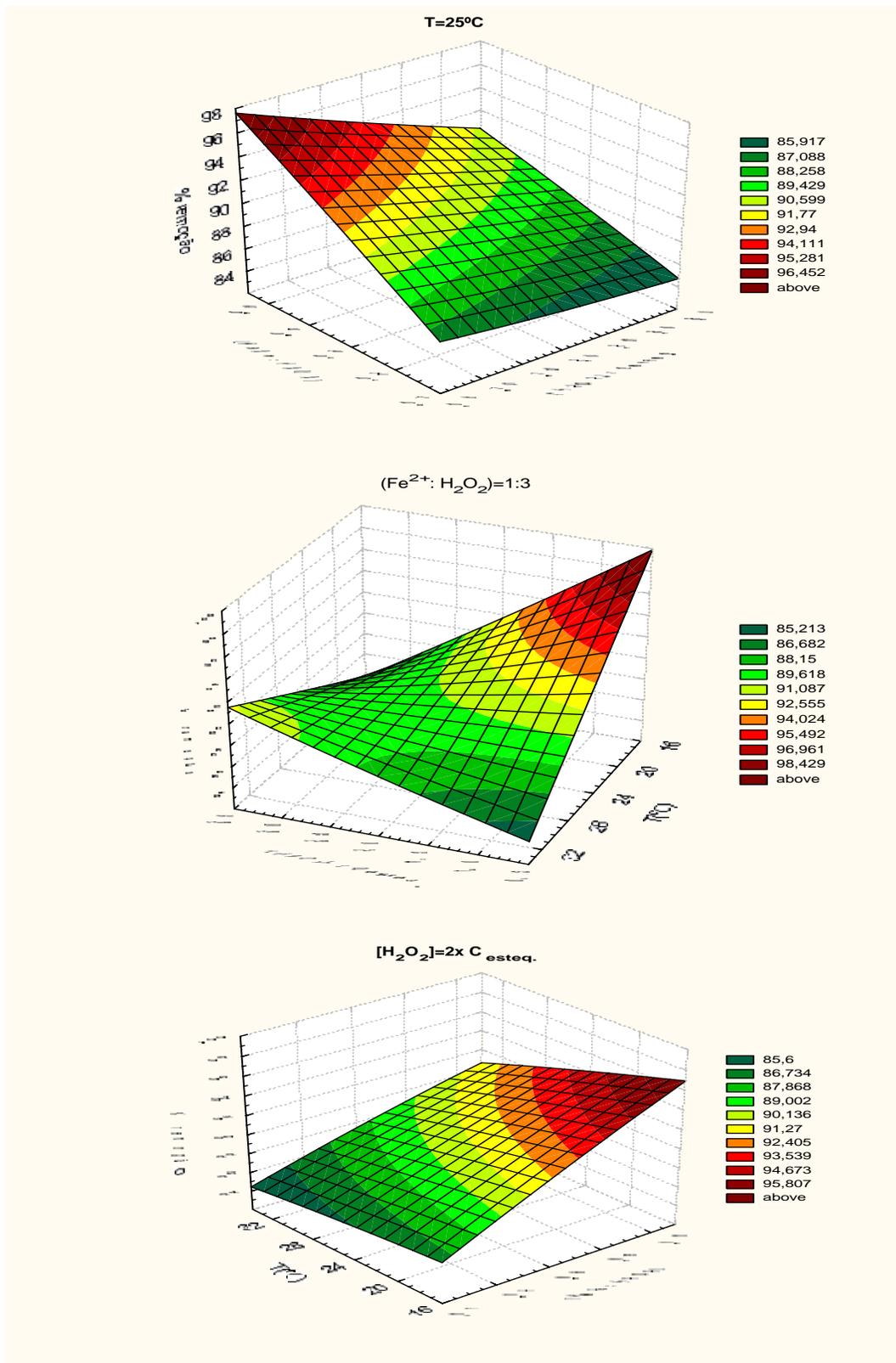


Figura 5.12 - Superfícies de resposta do sistema *Bordeaux BV/Reagente de Fenton* relativas ao efeito de dois factores, mantendo constante o terceiro no ponto central do plano factorial.

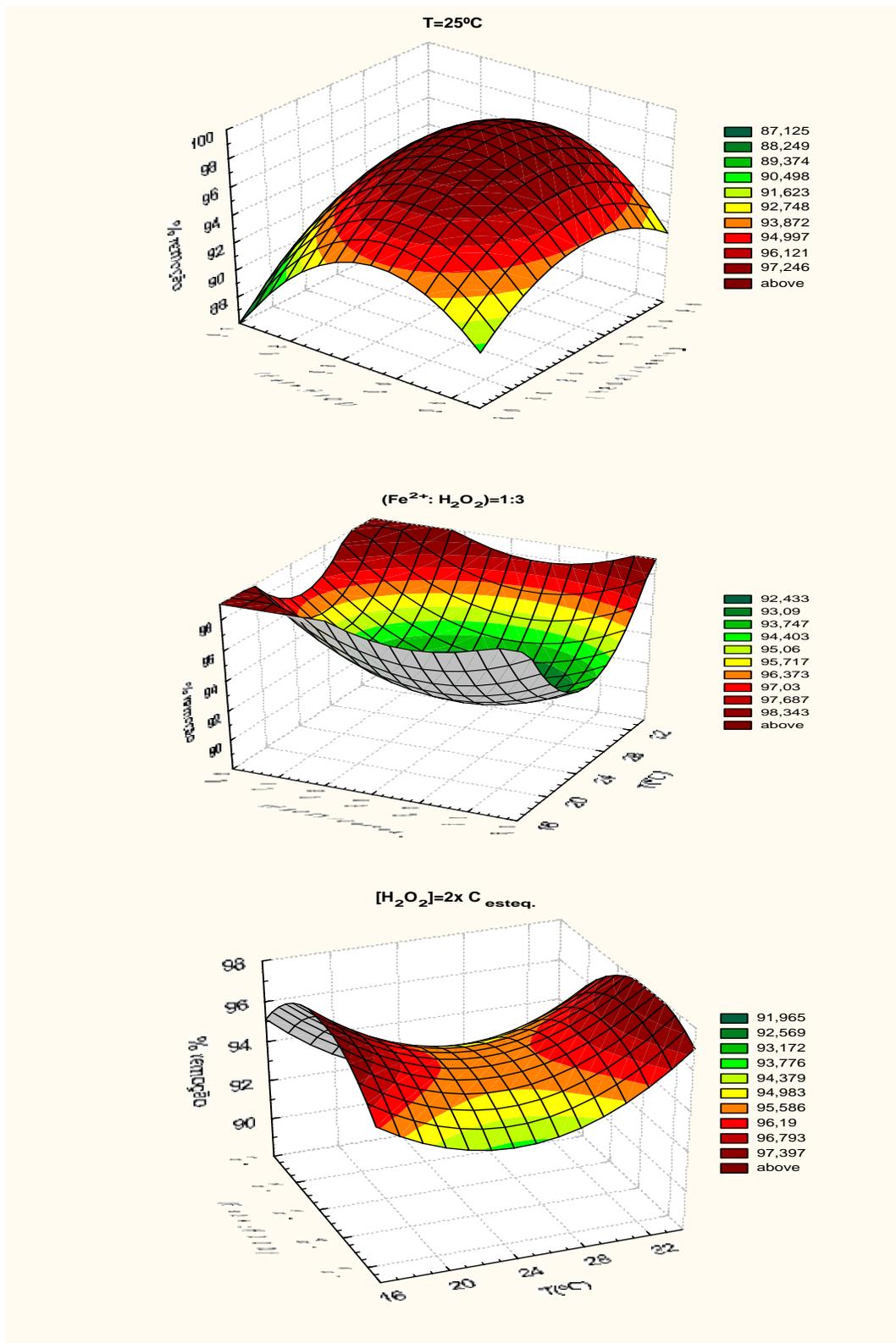


Figura 5.13 - Superfícies de resposta do sistema *Lipsol EMK/Reagente de Fenton* relativas ao efeito de dois factores, mantendo constante o terceiro no ponto central do plano factorial.

Como se pode verificar pela análise das superfícies, a influência de um determinado factor é diferente para os diferentes sistemas, apresentando-se em cada um deles como fomentador ou inibidor da percentagem de remoção de COT em função dos níveis de valores dos outros factores (nível de interacção com essas variáveis). Observando as três projecções efectuadas para cada sistema e procurando nelas a gama de valores que correspondem ao maior valor da percentagem de remoção pode inferir-se sobre a direcção a tomar para a determinação das condições óptimas de trabalho, partindo das condições centrais do plano actual ($[H_2O_2]=2x C_{esteq.}$, razão $(Fe^{2+}:H_2O_2)=1:3$ e $T=25^\circ C$).

Extracto de Acácia: os valores de temperatura e concentração de H_2O_2 que proporcionarão o máximo da percentagem de remoção devem encontrar-se fora da gama ensaiada ($0,5x C_{esteq.}$ a $3,5x C_{esteq.}$) (segunda e terceira superfície); é clara a necessidade de diminuir a concentração de H_2O_2 ; é visível ainda a maior subida da percentagem de remoção na direcção das temperaturas mais baixas, ocorrendo também no sentido das temperaturas mais elevadas.

Acid Blac 210: apesar de a segunda e terceira superfície indicarem para a temperatura que o óptimo da resposta se deve situar tanto para valores mais baixos como mais altos deste factor (Figura 5.10), os valores numéricos indiciam que a melhor direcção a seguir será no sentido da sua diminuição; a primeira superfície aponta que os valores da concentração de H_2O_2 e da razão $(Fe^{2+}: H_2O_2)$ que maximizam a percentagem de remoção se devem encontrar dentro dos limites estabelecidos no plano factorial, isto é, que se conseguiu o seu enquadramento.

Relugan RE: neste sistema tanto a temperatura como a concentração de H_2O_2 estão já enquadrados conforme mostra a segunda superfície da figura 5.11; a subida da razão $(Fe^{2+}:H_2O_2)$ para além do máximo fixado (gama ensaiada 1:10 a 1:1,78) deverá proporcionar um acréscimo do valor da resposta.

Bordeaux BV: pela análise das superfícies obtidas com este corante (Figura 5.12) é claro que os valores dos factores optimizadores da percentagem de remoção não se encontram ainda enquadrados: verifica-se a necessidade de diminuir a concentração de H_2O_2 e a temperatura e aumentar a razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$).

Lipso EMK: a terceira superfície confirma o enquadramento da razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$), indicando ainda que se deverão encontrar maiores eficiências de remoção de COT para valores da temperatura fora do plano estabelecido, mais pronunciadas no sentido da subida. Esta observação é confirmada pela segunda superfície, onde os valores máximos da percentagem de remoção se encontram nos limites dos valores desse factor.

5.2 TRATAMENTO DO EFLUENTE REAL DA ETAPA DE RECURTUME/TINTURARIA

O efluente real foi recolhido na empresa Monteiro Ribas Indústrias e era proveniente da fase de recurtume/tinturaria, tendo sido usada no tingimento uma mistura de corantes onde predominava o corante Acid Black 210. Esta etapa de recurtume/tinturaria encontra-se descrita no capítulo 1.

Iniciou-se o estudo pela caracterização do efluente a tratar. Após essa caracterização realizaram-se ensaios de oxidação com o reagente de Fenton, estudando a influência de algumas variáveis na eficiência do tratamento. Fez-se variar o nível de cada um dos factores mantendo os níveis dos restantes num valor previamente estabelecido, tendo-se também recorrido à metodologia do desenho factorial apenas para avaliar essas influências e suas interacções.

Comparou-se o processo de oxidação utilizando o Reagente de Fenton com o processo foto/Fenton. Realizaram-se também ensaios de degradação biológica e conclui-se com o estudo da aplicação conjunta de processos químicos e biológicos, tendo a análise dos resultados obtidos permitido estabelecer as condições mais favoráveis para o objectivo em vista.

5.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Ao iniciar qualquer estudo para avaliar métodos de tratamento, é imperioso conhecer previamente as características do efluente que se pretende tratar. Assim, procedeu-se à determinação das características físico-químicas mais importantes. Para a caracterização química deste efluente foram escolhidos e analisados os seguintes parâmetros: pH, CQO, CBO₅, COT, sólidos totais e

sólidos suspensos totais (SST), azoto total Kjeldahl (NTK), fenóis e crómio total e hexavalente (Apêndice III).

Na tabela 5.25 encontram-se os valores obtidos para os diferentes parâmetros analisados. Comparando esses valores com os valores limites de emissão (VLE) estabelecidos pelo Decreto-Lei nº 236/98, referentes à descarga de águas residuais, verifica-se que há uma clara violação dos VLE.

O efluente apresentava cor e cheiro intensos, uma elevada carga orgânica e uma quantidade muito significativa de SST, decorrente do processo.

Tabela 5.25 - Características físico-químicas do efluente

PARÂMETRO	Expressão dos resultados	Valor obtido	Valor limite de emissão (VLE)
pH 24,5°C		3,5	6,0-9,0
Condutividade	mS/cm	15,2	
Carbono orgânico total (COT)	mg/L C	2 530	
Carência bioquímica de oxigénio (CBO ₅)	mg/L O ₂	2 350	40
Carência química de oxigénio (CQO)	mg/L O ₂	6 810	150
Sólidos suspensos totais (SST)	mg/L	1 680	60
Sólidos totais (ST)	mg/L	16 100	
Crómio total	mg/L Cr	150	2
Crómio hexavalente	mg/L Cr	< 30	0,1
Azoto total Kjeldahl	mg/L N	778	15
Fenóis	mg/L C ₆ H ₅ OH	4,3	0,5

5.2.2 PRÉ-TRATAMENTO DO EFLUENTE COM ÓXIDO DE CÁLCIO

Para realizar os estudos de oxidação química e biológica, que visavam fundamentalmente eliminar a matéria orgânica presente, tornava-se necessário retirar do efluente o crómio nele contido.

ECOCOURO (1999) refere estudos de remoção de crómio de efluentes gerados a partir do wet-blue e de banhos esgotados de curtume, utilizando óxido de cálcio e óxido de magnésio.

Neste trabalho, a remoção de crómio foi efectuada utilizando óxido de cálcio para promover a sua precipitação. As condições em que se realizou este pré-tratamento, dosagem de CaO de 2,1 g/L , de modo a obter-se pH 10, basearam-se também nos valores de CQO obtidos nos vários ensaios, com vista também à optimização da percentagem de remoção. Posteriormente procedeu-se à filtração do sobrenadante.

Na tabela 5.26 pode ser observado o efeito da precipitação e da filtração sobre alguns dos parâmetros avaliados.

Tabela 5.26- Características físico-químicas do efluente de recurtume/tinturaria, antes e após precipitação de crômio.

PARÂMETRO	efluente sem tratamento	após precipitação	após precipitação e filtração
pH 24,5°C	3,5	-	10,9
Condutividade mS/cm	15,2	15,81	14,3
Carbono orgânico total (COT) mg C/L	2 530	1 800	1 300
Carência bioquímica de oxigênio (CBO ₅) mg O ₂ /L	2 350	1 230	1 050
Carência química de oxigênio (CQO) mg O ₂ /L	6 810	3 700	3 500
Sólidos suspensos totais (SST) mg/L	1 680	354	<10
Sólidos totais (ST) mg/L	16 100	16 400	14 300
Crômio total mg Cr/L	150	-	1,5
Crômio hexavalente mg Cr/L	< 30	-	0,69
NTK mg N/L	778	409	344
Fenóis mg C ₆ H ₅ OH/L	4,3	-	3,1

5.2.3 OXIDAÇÃO DO EFLUENTE PELO REAGENTE DE FENTON

Pretende-se agora avaliar a capacidade do reagente de Fenton para degradar os compostos orgânicos presentes no efluente real. Ao passar de sistemas modelo para sistemas reais aumenta-se enormemente o número de variáveis. O efluente produzido na etapa de recurtume/tinturaria é uma mistura complexa contendo uma grande diversidade de constituintes, sendo apenas viável representar o conteúdo orgânico em termos de parâmetros globais como a Carência Química de Oxigénio (CQO) ou o Carbono Orgânico Total (COT). Estes permitem avaliar a extensão de um processo de oxidação, sendo o grau de oxidação em relação à estrutura inicial medido pela CQO, e a fracção da matéria orgânica convertida em CO₂ dada pela variação de COT.

Assim, procurou-se determinar experimentalmente as condições óptimas de operação do sistema, avaliando o efeito dos parâmetros operacionais seleccionados: temperatura, [H₂O₂] e razão (Fe²⁺:H₂O₂).

O estudo iniciou-se fazendo ensaios comparativos da eficiência do processo, por adição apenas de catalisador ou oxidante e pela mistura dos dois, ou seja do Reagente de Fenton.

É conhecido o efeito significativo que o pH exerce na oxidação com o reagente de Fenton, diminuindo rapidamente a eficiência de remoção de CQO para pH superior a 5 (Peres, 2001). Nestas condições há diminuição de H₂O₂ que, sendo instável em meio básico, sofre auto-decomposição, e precipitação de Fe³⁺ como Fe₂O₃.nH₂O, que pode ocorrer para pH superior a 4 (Kim, 1997), ou como hidróxido férrico (Varona *et al.*, 1998), sem possibilidade de regeneração da espécie activa Fe²⁺. Por outro lado, para pH inferior a 2, a quantidade de ferro solúvel responsável pela continuidade do processo de oxidação é pequena, havendo formação de outras espécies de Fe³⁺ em equilíbrio, e diminuindo a de radicais hidroxilo (Varona *et al.*, 1998). Assim, e tal como já tinha acontecido no

estudo com os agentes de recurtume/tinturaria, nestes ensaios o valor de pH foi fixado em 3,5.

A quantidade de catalisador adicionada no ensaio com o Reagente de Fenton foi a mesma que no ensaio de controlo em que só se adicionou Fe^{2+} (2,48 g/L), correspondendo à razão ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) = 1:3 8m/m) quando a concentração de H_2O_2 é a estequiométrica (7,44 g/L).

Os resultados obtidos são apresentados na figura 5.14 e a principal conclusão a extrair é que o peróxido de hidrogénio não tem capacidade suficiente para degradar a matéria orgânica até valores aceitáveis (reduz a concentração de COT em apenas 1,6%). Nas mesmas condições de pH e em presença de 2,48 g/L de Fe^{2+} a redução de matéria orgânica por precipitação também tem pouca expressão (2% de redução em COT). Bem diferente é o que se pode observar quando o oxidante é o reagente de Fenton, tendo-se conseguido reduzir o COT em cerca de 77% e a CQO em 81%.

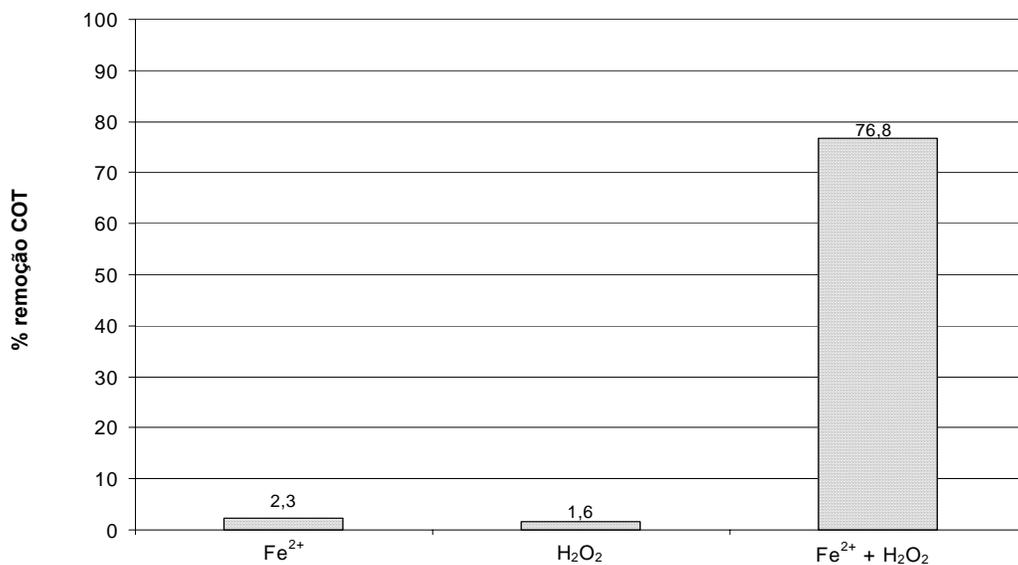


Figura 5.14 – Resultados dos ensaios de oxidação da matéria orgânica com catalisador e/ ou oxidante

O sistema de monitorização implementado mostrou-se uma vez mais um instrumento bastante útil para que continuamente e em simultâneo se pudesse observar a evolução do potencial de oxidação-redução (ORP), pH e temperatura durante o decorrer das experiências realizadas, permitindo acompanhar a reacção.

A monitorização das reacções de oxidação-redução, uma vez que estas se caracterizam pela transferência de electrões entre as espécies oxidante e redutora, poderá ser feita pela medição do ORP, que indica o progresso da reacção de oxidação.

O oxidante, por si só (figura 5.15), não produziu qualquer efeito significativo devido à não formação de radicais hidroxilo de elevado poder oxidante. A sua adição não provocou alteração de cor, não houve elevação de temperatura, o pH manteve-se constante e o ORP após a subida inicial correspondente à adição de peróxido manteve-se estável, indiciando não ter ocorrido reacção.

No ensaio em que se utilizou apenas Fe^{2+} (figura 5.16) verificou-se apenas uma alteração na tonalidade da água residual provocada pela presença do catalisador.

A experiência realizada com o reagente de Fenton (figura 5.17) apresentou um comportamento característico deste tipo de reacções. Após a adição do peróxido de hidrogénio a cor da solução no reactor tornou-se negra e foi clareando à medida que a reacção prosseguia, ficando amarelada.

Os valores de ORP sofreram um aumento brusco inicial devido à própria adição de H_2O_2 , mas também à geração de radicais hidroxilo. Enquanto a reacção decorre, o ORP mantém-se, durante algum tempo com valores elevados, começando a decrescer à medida que as espécies $\text{HO}\cdot$ vão diminuindo, acabando por estabilizar.

O pH, numa primeira fase, após a adição de $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sofre uma pequena descida provocada por resíduos de H_2SO_4 presentes no sal e, numa

segunda fase, quando se adiciona H_2O_2 há uma descida brusca e mais pronunciada, continuando a descer. A velocidade a que o pH diminui depende da concentração do catalisador e o decréscimo de pH é atribuído à oxidação dos compostos orgânicos em ácidos orgânicos. Esta diminuição de pH significa que há reacção; por sua vez a ausência de decréscimo do pH pode indicar que a reacção está a ser inibida e a concentração de peróxido de hidrogénio aumenta ou mantém-se constante, dependendo de o sistema operar em modo semi-contínuo ou fechado, respectivamente, podendo tornar-se perigoso.

Verifica-se uma subida inicial da temperatura durante alguns minutos e depois uma diminuição. Esta subida será tanto maior quanto maior for a concentração inicial de peróxido de hidrogénio, o que confirma a dependência da velocidade da reacção da concentração de peróxido de hidrogénio.

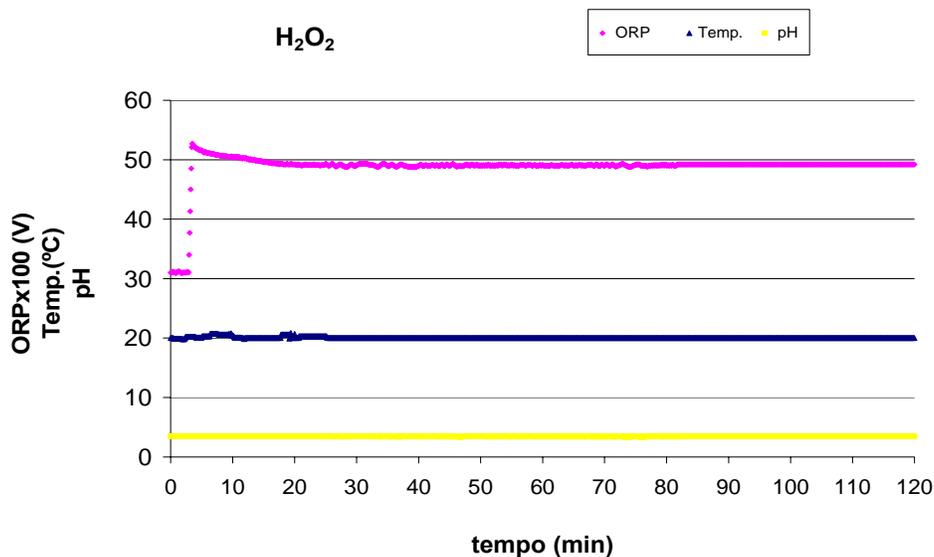


Figura 5.15 – Evolução do ORP, temperatura e pH quando o efluente foi submetido à adição de 7,44 g/L de H_2O_2

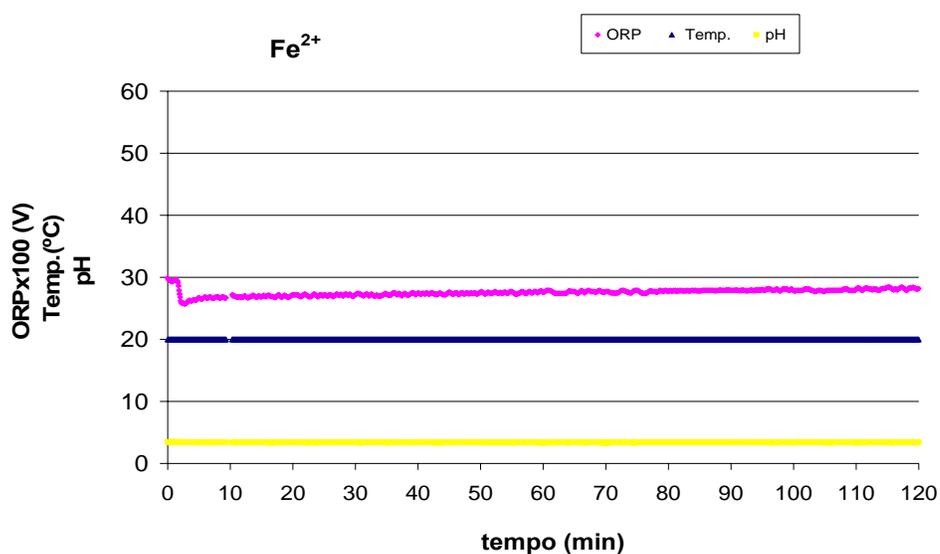


Figura 5.16 – Evolução do ORP, temperatura e pH quando o efluente foi submetido à adição de 2,48 g/L de Fe^{2+}

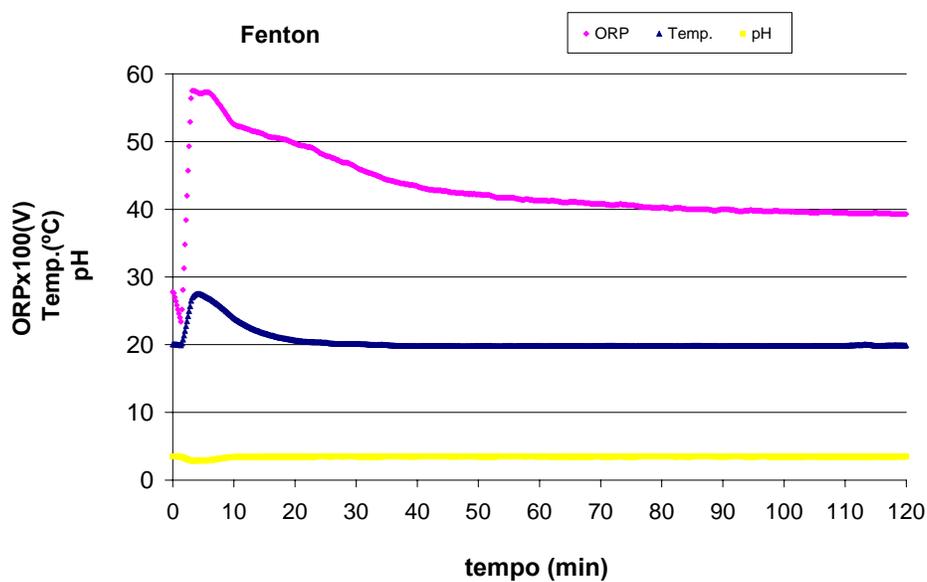


Figura 5.17 – Evolução do ORP, temperatura e pH quando o efluente foi submetido à adição de reagente de Fenton (7,44 g/L de H_2O_2 e 2,48 g/L de Fe^{2+})

5.2.3.1 Influência das variáveis operatórias

Realizou-se um conjunto de ensaios para valores de pH e de temperatura constantes (pH = 3,5 e temperatura = 20°C) com o objectivo de conhecer o efeito da concentração de peróxido de hidrogénio e da razão (Fe^{2+} : H_2O_2) sobre a eficiência da oxidação, fazendo variar um factor de cada vez .

Na Figura 5.18 e nas Tabelas 5.27, 5.28 e 5.29 apresentam-se os resultados obtidos em termos de percentagem de remoção de COT após os ensaios de oxidação com o reagente de Fenton.

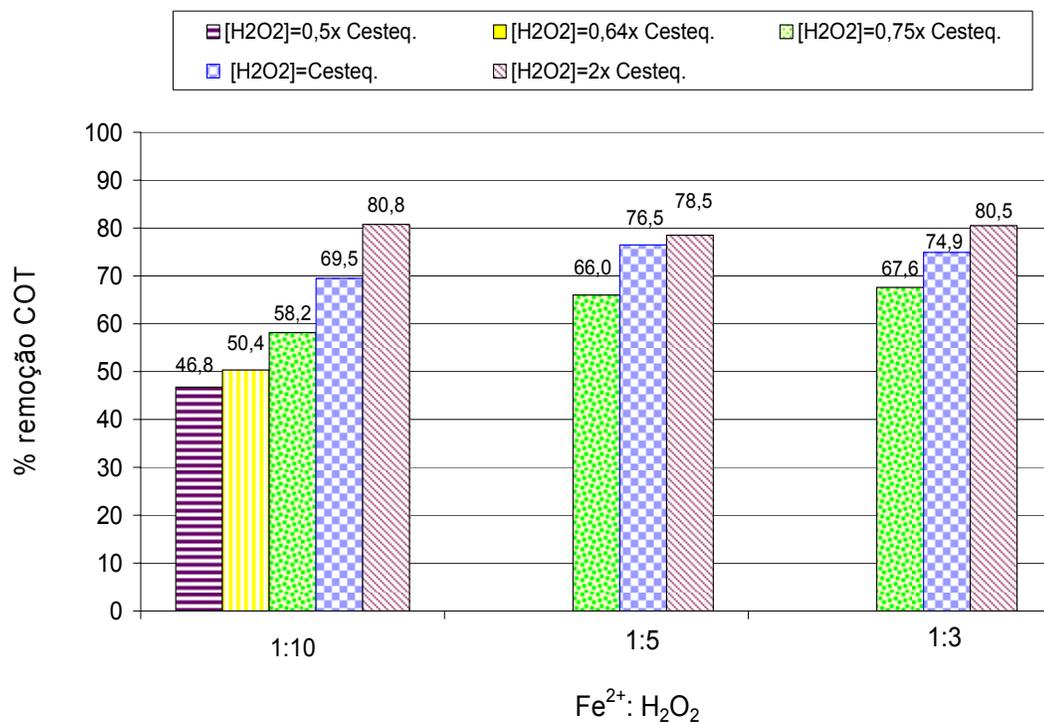


Figura 5.18 – Influência da concentração de H_2O_2 e de Fe^{2+} na redução de COT do efluente real de recurtume/tinturaria pré-tratado (experiências realizadas à temperatura de 20°C e pH 3,5).

Tabela 5.27 - Valores de COT antes e após a reacção de oxidação e percentagem de remoção para pH = 3,5 , temperatura = 20°C e (Fe²⁺: H₂O₂)= 1:10

[H ₂ O ₂]	COTi (mg/l)	COTf (mg/L)	% remoção COT
0,5x C _{esteq.}	1390	740	46,8
0,64x C _{esteq.}	1390	690	50,4
0,75x C _{esteq.}	1800	752,8	58,2
C _{esteq.}	1390	424,0	69,5
2x C _{esteq.}	1390	257,2	80,8

Tabela 5.28 - Valores de COT antes e após a reacção de oxidação e percentagem de remoção para pH = 3,5 , temperatura = 20°C e (Fe²⁺: H₂O₂)= 1:5

[H ₂ O ₂]	COTi (mg/l)	COTf (mg/L)	% remoção COT
0,75x C _{esteq.}	1390	611,6	66,0
C _{esteq.}	1390	326,7	76,5
2x C _{esteq.}	1700	365,5	78,5

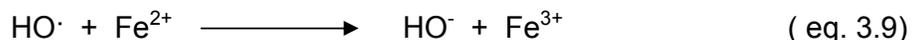
Tabela 5.29 - Valores de COT antes e após a reacção de oxidação e percentagem de remoção para pH = 3,5 , temperatura = 20°C e (Fe²⁺: H₂O₂)= 1:3

[H ₂ O ₂]	COTi (mg/l)	COTf (mg/L)	% remoção COT
0,75x C _{esteq.}	1200	389,0	67,6
C _{esteq.}	1200	301,2	74,9
2x C _{esteq.}	1790	349,0	80,5

Observa-se uma maior redução de COT quando se aumenta a concentração de H₂O₂ (Figura 5.18), mantendo constante a razão ponderal R, (Fe²⁺: H₂O₂), o que indica a formação de maior quantidade de radicais hidroxilo. Este comportamento

mantém-se para as razões ($\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$) de 1:10, 1:5 e 1:3, verificando-se que há uma maior diferença entre as percentagens de remoção de COT obtidas, quando $[\text{H}_2\text{O}_2]$ toma os valores 0,75, 1 e 2 vezes a concentração estequiométrica, para $R = 1:10$ do que para $R = 1:5$ ou $R = 1:3$.

A concentração de Fe^{2+} variou quando se alterou o valor de R . À medida que se aumenta a concentração de Fe^{2+} , aumenta a redução de COT, uma vez que passa a haver mais iões Fe^{2+} disponíveis para reagirem com o peróxido de hidrogénio formando mais radicais hidroxilo. A diferença é mais notória quando se passa de $R = 1:10$ para $R = 1:5$ do que quando se passa de $R = 1:5$ para $R = 1:3$, quando $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,75x C_{\text{esteq.}}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = C_{\text{esteq.}}$. Para $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,75x C_{\text{esteq.}}$ e $R = 1:10$, a percentagem de remoção de COT é de 58,2%, enquanto que para $R = 1:5$ e $R = 1:3$ é de 66,0% e 67%, respectivamente. Tanto para a situação referida, como para $[\text{H}_2\text{O}_2] = C_{\text{esteq.}}$ não traz vantagem aumentar a concentração de Fe^{2+} correspondente a $R = 1:5$ para a correspondente a $R = 1:3$, pois a percentagem de remoção ou se mantém ou diminui. Uma elevada concentração de Fe^{2+} pode prejudicar a formação de radicais hidroxilo, funcionando como sequestrante e provocando a recombinação dos radicais hidroxilo (Walling, 1975)



Repetiram-se alguns dos ensaios realizados, mas à temperatura inicial de 25°C. Na figura 5.19 pode-se observar o efeito dos parâmetros ($\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$) e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e na tabela 5.30 apresentam-se as percentagens de remoção de COT.

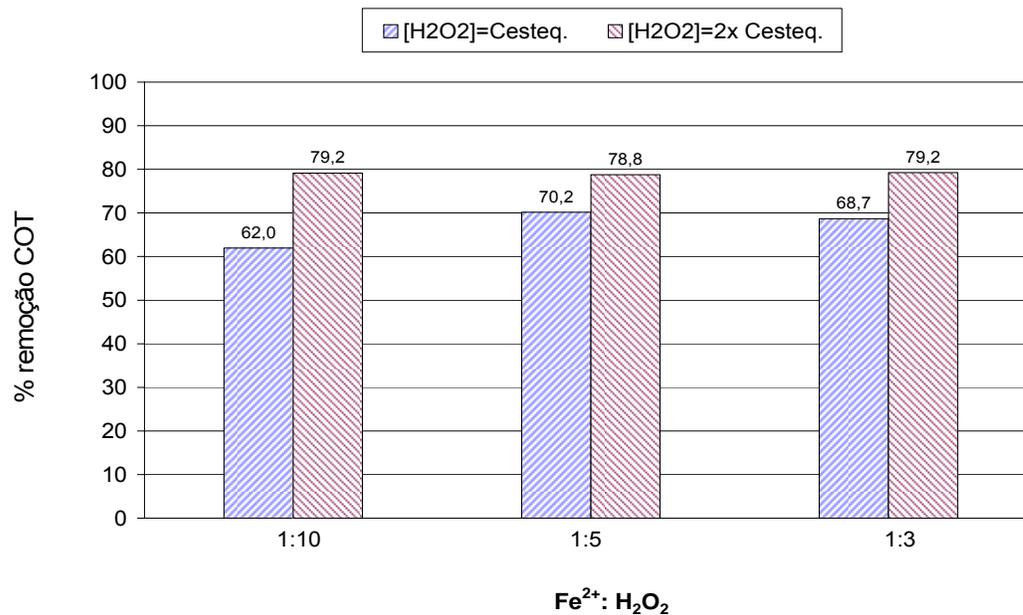


Figura 5.19 – Influência da concentração de H₂O₂ e de Fe²⁺ na redução de COT por oxidação Fenton do efluente real de recurtume/tinturaria pré-tratado (experiências realizadas à temperatura de 25°C e pH 3,5).

Tabela 5.30 - Valores de COT antes e após a reacção de oxidação e percentagem de remoção para pH =3,5 , temperatura 25°C

(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	[H ₂ O ₂]	COT _i (mg/L)	COT _f (mg/L)	% remoção COT
1:10	C _{esteq.}	1800	684,0	62,0
	2x C _{esteq.}	1700	360,4	78,8
1:5	C _{esteq.}	1800	504,0	70,2
	2x C _{esteq.}	1700	360,4	78,8
1:3	C _{esteq.}	1800	563,4	68,7
	2x C _{esteq.}	1800	374,4	79,2

Também à temperatura de 25°C, ao aumentar a concentração de H₂O₂, se observa uma maior redução de COT, sendo este efeito mais pronunciado para concentrações de Fe²⁺ mais baixas.

Quando a concentração de H₂O₂ usada é a estequiométrica, a percentagem de remoção de COT aumenta com o aumento da concentração de Fe²⁺, (razão (Fe²⁺: H₂O₂) passa de 1:10 para 1:5), por aumentar a disponibilidade de íons Fe²⁺ para reagirem com H₂O₂, não sofrendo praticamente alteração quando se aumenta a razão para 1:3, o que estará de acordo com a possibilidade de uma maior concentração de íons ferrosos aumentar a probabilidade de sequestro dos radicais hidroxilo já formados e portanto não beneficiar a oxidação, tal como já acontecia para a temperatura de 20°C. É vantajoso, quer do ponto de vista da eficiência de oxidação, quer do da quantidade de lamas produzidas a partir de complexos de ferro, cuja minimização é ambiental e economicamente desejável, que a quantidade de ferro não seja elevada.

Para a concentração de peróxido de hidrogénio correspondente ao dobro da quantidade estequiométrica, aumentar a concentração de ferro não traz aumento na remoção de COT. Na presença de tão elevada quantidade de radicais hidroxilo formados adicionar mais ferro ao sistema não tem efeito.

Comparando os resultados obtidos a 25°C com os anteriores, a 20°C, no caso de [H₂O₂] estequiométrica, a percentagem de remoção de COT é menor a 25°C para as três concentrações de ferro ensaiadas, sendo o decréscimo um pouco maior quando a quantidade de ferro usada é menor. Quando [H₂O₂] = 2x C_{esteq.}, a eficiência da reacção, em termos de diminuição de COT, também não é beneficiada quando se aumenta a temperatura. Assim, aparentemente, uma vez que só foram testadas estas duas temperaturas, o aumento de temperatura não favorece a oxidação do efluente. O mesmo efeito foi observado, por exemplo, na oxidação do corante Acid Black 210. Em alguns estudos de oxidação com o reagente de Fenton observa-se que, em geral, ao aumentar a temperatura a velocidade e extensão da oxidação aumentam. No entanto, a extensão diminui para temperaturas superiores a 40°C, indiciando que existam dois efeitos opostos: por um lado, aumentar a temperatura traduz-se num aumento da velocidade de

reação; por outro lado, favorece a auto-decomposição do peróxido de hidrogénio em oxigénio e água (Neshewat e Swanson, 2000). Com efeito, nos ensaios de oxidação Fenton em que a temperatura de início de reação era 25°C, verificou-se que esta sofre um aumento mais pronunciado comparativamente com o que acontece com ensaios de oxidação iniciados a uma temperatura mais baixa, podendo ocorrer, ainda que de uma forma branda, o efeito da auto-decomposição do peróxido e a menor geração de radicais hidroxilo, justificando assim a redução na eficiência do processo.

A figura 5.20 permite comparar os efeitos das variações da temperatura entre 20°C e 25°C e da concentração de peróxido de hidrogénio para $[H_2O_2] = C_{esteq.}$ e $[H_2O_2] = 2x C_{esteq.}$, quando a razão ($Fe^{2+} : H_2O_2$) é 1:10, 1:5 e 1:3.

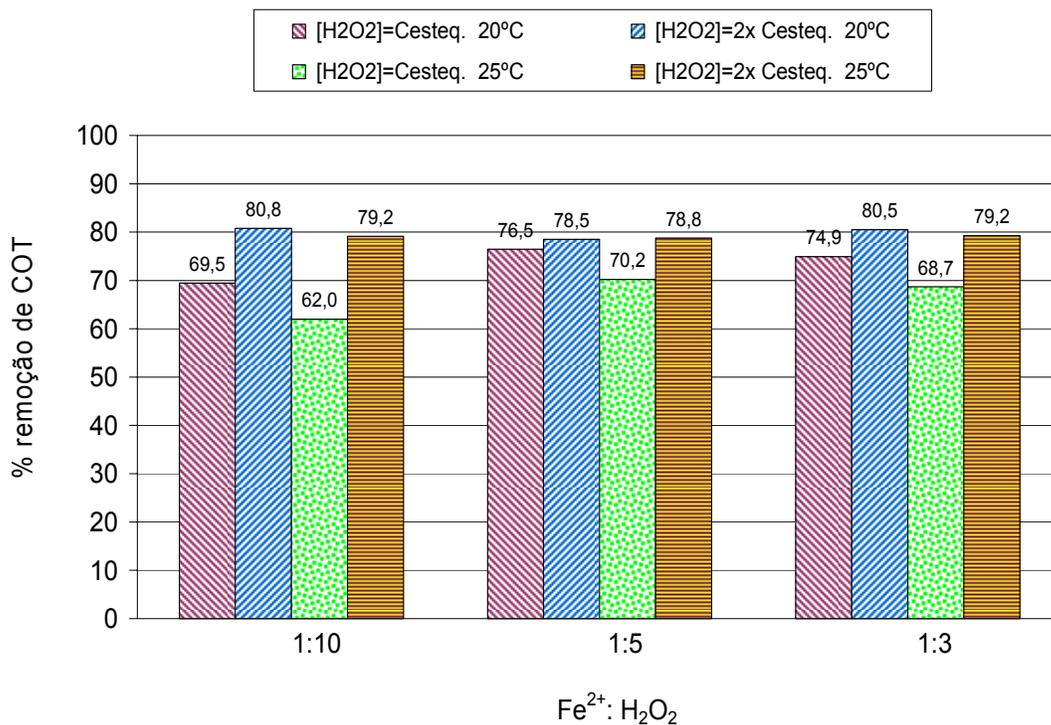


Figura 5.20 – Influência da temperatura na redução de COT por oxidação Fenton de um efluente real de recurtume/tinturaria pré-tratado, a pH 3,5.

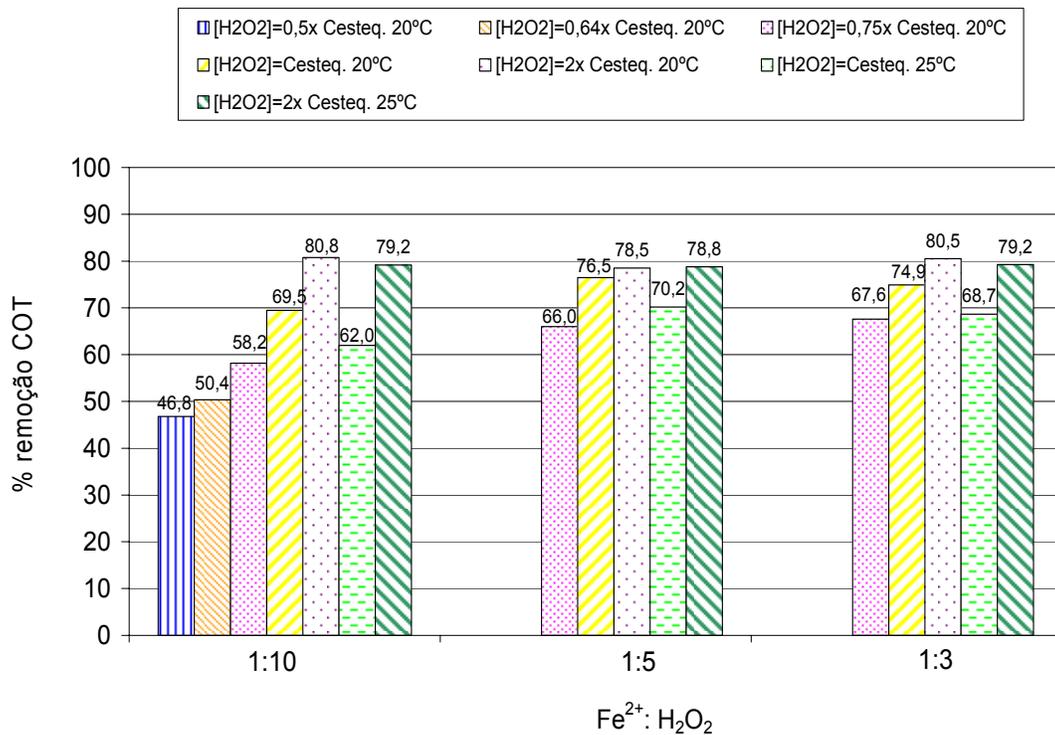


Figura 5.21 – Influência da temperatura, concentração de H₂O₂ e Fe²⁺ na redução de COT por oxidação Fenton de um efluente real de recurtume/tinturaria pré-tratado, a pH 3,5.

A figura 5.21 resume, para as diferentes razões de (Fe²⁺: H₂O₂) já referidas, os efeitos da concentração de peróxido de hidrogénio quando esta é inferior, igual e superior à estequiométrica para a temperatura inicial de reacção de 20°C, e quando é igual ou superior à concentração estequiométrica, para a temperatura inicial de reacção de 25°C.

O ensaio de oxidação que conduziu à melhor percentagem de remoção (80,8%) e a um valor de COT final de cerca de 290 mg/L, foi realizado à temperatura inicial de 20°C, com a mais elevada concentração de peróxido de hidrogénio, mas utilizando a razão (Fe²⁺: H₂O₂) mais baixa, isto é, em presença da menor quantidade de ferro na gama estudada. É de realçar que os valores de COT

obtidos e, conseqüentemente, das respectivas percentagens de remoção, que se escolheu como resposta do sistema Fenton, são determinados no sobrenadante, antes de fazer qualquer ajuste de pH após a oxidação.

5.2.3.2 Tratamento estatístico dos resultados obtidos

Embora a realização dos ensaios não tivesse sido planeada nem conduzida segundo um desenho factorial 2^3 , algumas condições operatórias (oito no total) coincidiram com as consideradas pelo desenho factorial, pelo que se aproveitou para verificar quais os efeitos e interacções que apresentam significado estatístico para o domínio em questão,

A resposta considerada (percentagem de remoção de COT) foi analisada segundo uma tabela de contrastes (Apêndice IV), para avaliar o efeito de cada variável e das suas interacções.

Na tabela 5.31 resume-se as condições operatórias do desenho factorial que serviu de suporte ao tratamento estatístico.

Tabela 5.31 - Domínio de estudo correspondente a cada variável seleccionada

Factor	Nível		
	(baixo) -1	(médio) 0	(alto) +1
[H ₂ O ₂]	0,5X C _{esteq}	C _{esteq}	2x C _{esteq}
(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	1:10	1:5	1:3
Temp. ^a (°C)	20	22,5	25

Os resultados da experimentação factorial estão resumidos nas tabelas 5.32 e 5.33.

Tabela 5.32 – Resultados dos ensaios de oxidação por reagente de Fenton do efluente real pré-tratado, para os níveis das variáveis codificados (planeamento factorial 2^3).

Ensaio	Temp.	[H ₂ O ₂]	(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	COT final (mg/L)	% remoção COT
1	-1	-1	-1	410,0	69,5
2	+1	-1	-1	684,0	62,0
3	-1	+1	-1	293,9	80,8
4	+1	+1	-1	360,4	78,8
5	-1	-1	+1	311,2	74,9
6	+1	-1	+1	563,4	68,7
7	-1	+1	+1	349,0	80,5
8	+	+1	+1	371,8	79,2
Ponto médio 1	0	0	0	431,4	75,9
Ponto médio 2	0	0	0	442,1	75,3
Ponto médio 3	0	0	0	440,8	75,4
Ponto médio 4	0	0	0	439,7	75,4

Tabela 5.33 - Resultados dos ensaios de oxidação por reagente de Fenton do efluente real pré-tratado (valores reais dos níveis das variáveis).

[H ₂ O ₂]	C _{esteq.}				2x C _{esteq.}				1,5x C _{esteq.}			
(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	1:10		1:3		1:10		1:3		1:5			
T (°C)	20	25	20	25	20	25	20	25	22,5			
% remoção COT	69,5	62,0	74,9	68,7	80,8	79,2	79,8	79,2	75,4	75,9	75,3	75,4

A análise dos resultados foi efectuada utilizando uma tabela de contrastes (Apêndice IV) para avaliar o efeito de cada variável e das suas interacções, permitindo conhecer, pela análise estatística dos resultados, quais os efeitos e interacções com significado (tabela 5.34).

Tabela 5.34 – Avaliação do grau de influência das variáveis escolhidas e suas interacções no processo de oxidação do efluente real pré-tratado (desenho factorial 2^3).

Efeito Factor	Estimativa	F estatístico
Média	74.4	-
Temperatura	-4,154	626,67
[H ₂ O ₂]	11,154	4525,55
Temperatura-[H ₂ O ₂]	2,71	266,76
(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	2,981	322,99
Temperatura-(Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	0,40	5,79
[H ₂ O ₂]- (Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	-3,08	343,81
Temperatura-[H ₂ O ₂]- (Fe ²⁺ : H ₂ O ₂)	-0,22	1,83
Nível de probabilidade	1%	5%
F Fisher	98,49	18,51

Para o domínio estudado, a análise estatística permite concluir que as três variáveis seleccionadas, temperatura, concentração de peróxido de hidrogénio e razão (Fe²⁺: H₂O₂), têm influência sobre o processo de oxidação com o Reagente de Fenton do efluente de recurtume/tinturaria pré-tratado, sendo a concentração de peróxido de hidrogénio a variável que mais fortemente o influencia. As interacções Temperatura-(Fe²⁺: H₂O₂) e Temperatura-[H₂O₂]- (Fe²⁺: H₂O₂) não condicionam a oxidação Fenton.

5.2.4 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO DO EFLUENTE REAL COM REAGENTE DE FENTON +UV

Os ensaios de oxidação do efluente pelo sistema foto-Fenton tiveram como objectivo comparar a eficiência de remoção de COT com a obtida pelo processo Fenton, numa perspectiva de uma maior oxidação da matéria orgânica com menor gasto de reagente.

Considera-se que o processo de reacção global consiste numa oxidação directa por radiação UV (reacção 5.6) e por radicais livres (reacção 5.7). A formação destes radicais resulta não só da reacção de Fenton tradicional entre Fe^{2+} e H_2O_2 mas também (i) da fotólise de complexos hidróxidos de Fe^{3+} regenerando Fe^{2+} (reacção 3.39), (ii) de reacções fotoquímicas de complexos formados entre Fe^{3+} e o substrato orgânico ou seus intermediários de degradação, especialmente ácidos orgânicos (Oliveros *et al.*, 1997 e Kim *et al.*, 1997); e (iii) da fotólise directa do peróxido de hidrogénio (reacção 3.40) que, na presença de complexos de ferro, contribuirá apenas em pequena escala para a formação desses radicais (Safarzadeh-Amiri *et al.*, 1997).



Quanto à oxidação directa com peróxido de hidrogénio, já se tinha verificado experimentalmente que é praticamente inexistente.

Assim, uma vez que o processo de oxidação resultará da oxidação directa pela radiação UV e do processo de oxidação por radicais livres que existirão em maior concentração, em comparação com os sistemas $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ ou $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Ghaly *et al.*, 2001), a oxidação pelo sistema Foto-Fenton deverá ser mais eficiente.

Arslan *et al.* (1999) referem que, durante o processo, radicais hidroxilo adicionais são formados e que os iões Fe^{2+} reproduzidos reagem com o peróxido de hidrogénio para produzir Fe^{3+} e OH^\bullet de forma a que o ciclo continue, sendo consequentemente necessário muito menor quantidade de Fe(II) e, como resultado, menor produção de lama resultante da precipitação de Fe(III) . Também a reacção pode ser significativamente acelerada com a introdução de radiação UV-vis, comparativamente com os processos mais convencionais de reagente de Fenton ou Fenton-UV.

Também é aceite actualmente que os processos Fenton ou Fenton modificado são geralmente ineficazes para a completa mineralização da matéria orgânica, pois a partir de certo estágio de oxidação a reacção Fenton consome os radicais hidroxilo produzidos mais rapidamente que os compostos orgânicos (Stalikas *et al.*, 2001)

Vários autores, tal como foi referido no capítulo 3, estudaram a influência de algumas variáveis operatórias sobre o processo de oxidação foto-Fenton, com diferentes compostos modelo.

Peres (2001), no estudo da oxidação do ácido *p*-hidroxibenzóico, refere a influência positiva que as variáveis temperatura, concentração de H_2O_2 e concentração de Fe^{2+} exercem sobre a degradação deste ácido, aumentando a degradação para um dado tempo de reacção.

Embora alguns autores refiram para melhor pH da reacção o valor 2,8 (Pignatello, 1992, citado em Huston; Pignatello, 1999), 3 (Kim, 1998), 3,5 (Chen *et al.*, 1997) ou ainda 4, (Lei *et al.*, 1998), Wu *et al.* (1999) referem que o pH adequado para um sistema foto-Fenton deve situar-se na gama 2-3, independentemente do tipo de efluente a tratar. Rodriguez *et al.* (2002) referem a gama de pH 2,5-5. Nos ensaios que se realizaram optou-se pelo valor de pH 3,5, o que, estando de acordo com alguns autores citados, também reproduz, para este parâmetro, as condições dos ensaios com reagente de Fenton.

Relativamente à temperatura, escolheu-se o valor de 20°C, que tinha conduzido, no processo Fenton, a melhores resultados que a temperatura de 25°C.

Nas tabelas 5.35 e 5.36 apresentam-se as condições operatórias de realização dos ensaios de foto-degradação e as respectivas percentagens de remoção de COT e de CQO.

Tabela 5.35 - Resultados de remoção de COT nas experiências de degradação pelo processo foto-Fenton do efluente real pré-tratado, à temperatura de 20°C e pH 3,5.

$(\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2)$ p/p	$(\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2)$ molar	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	COT_i (mg/L)	COT_f (mg/L)	% remoção COT
1:5	1:8,3	Cesteq.	1388	466,4	66,4
		2x Cesteq.		297,4	78,6

Tabela 5.36 - Resultados de remoção de CQO nas experiências de degradação pelo processo foto-Fenton do efluente real pré-tratado, à temperatura de 20°C e pH 3,5.

$(\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2)$ p/p	$(\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2)$ molar	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	CQO_i (mg/L)	CQO_f (mg/L)	% remoção CQO
1:5	1:8,3	Cesteq.	3400	1130	66,8
		2x Cesteq.	3400	520	84,7

Quando a concentração de peróxido de hidrogénio utilizada é o dobro da quantidade estequiométrica, o grau de oxidação conseguido também é maior, como se pode ver nas tabelas 5.35 e 5.36 e, neste caso, não há variação da

percentagem de remoção de COT e CQO relativamente ao processo de oxidação com o reagente de Fenton. Pelo contrário, para $[H_2O_2] = C_{esteq.}$, há um abaixamento da percentagem de remoção de COT e CQO relativamente ao processo Fenton (figuras 5.22 e 5.23).

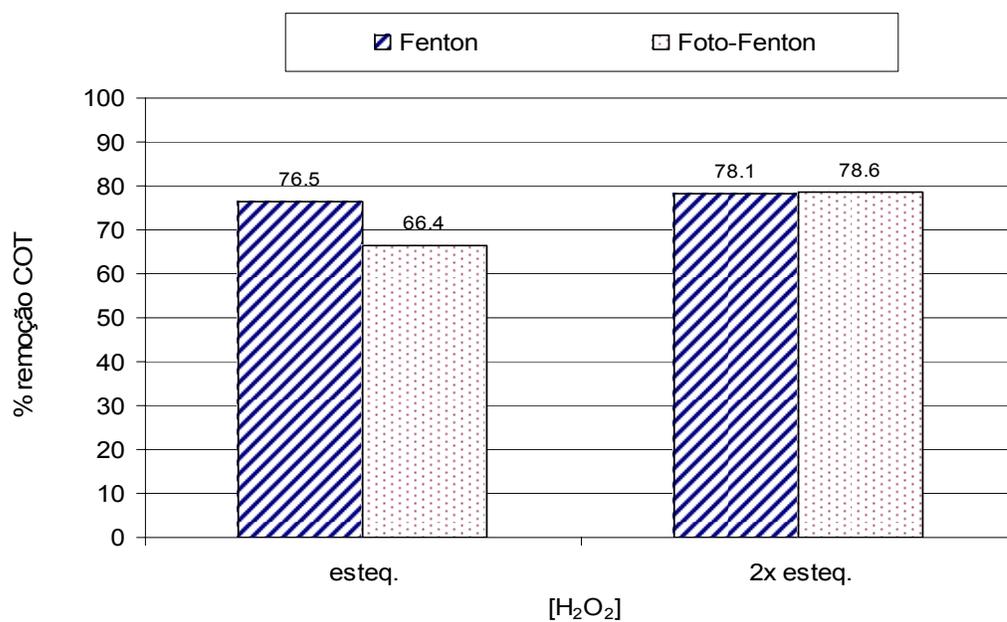


Figura 5.22 - Comparação entre o processo Fenton e foto-Fenton, em termos de percentagem de remoção de COT em função de $[H_2O_2]$ (temperatura = 20°C , pH = 3,5, razão $(Fe^{2+}: H_2O_2) = 1:5$).

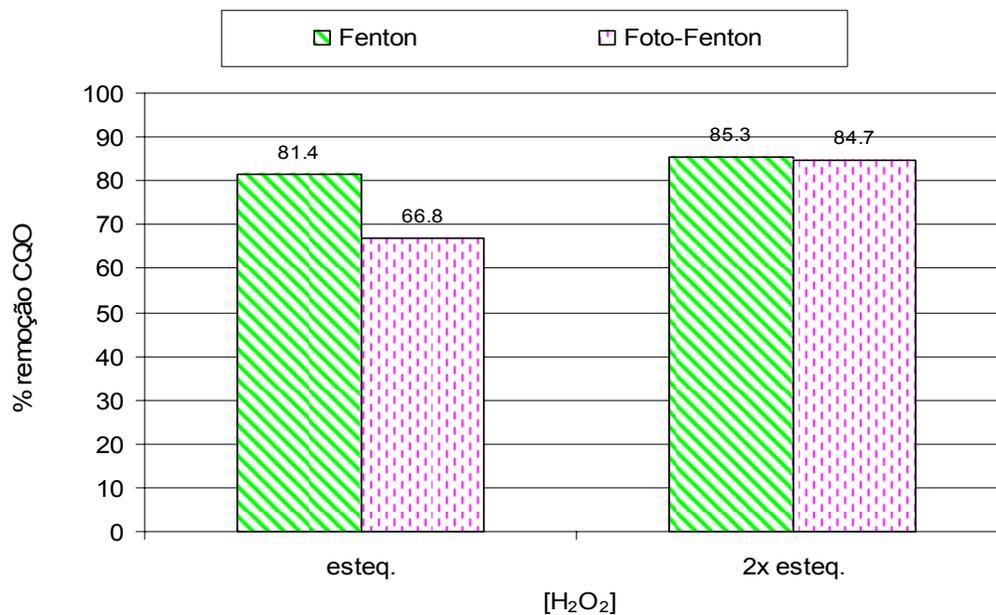


Figura 5.23 - Comparação entre o processo Fenton e foto-Fenton, em termos de percentagem de remoção de CQO em função de $[H_2O_2]$ (temperatura = 20°C , pH = 3,5, razão (Fe^{2+} : H_2O_2) = 1:5).

Apesar de se esperar que a adição de peróxido de hidrogénio acima da quantidade estequiométrica não se traduzisse num grande aumento na degradação devido à auto-decomposição do peróxido de hidrogénio em oxigénio e água (equação 3.44) e à diminuição de radicais hidroxilo presentes por recombinação com o próprio peróxido de hidrogénio (equação 3.45), verificou-se um aumento efectivo na percentagem de remoção de COT e de CQO, tendo passado de 66,4% para 78,6% e de 66,8% para 84,7%, respectivamente (figura 5.22 e 5.23). Por outro lado, para uma adição de $[H_2O_2] = C_{esteq.}$, a degradação da matéria orgânica deveria ser superior à conseguida com a oxidação Fenton, devido ao efeito directo da radiação UV nas moléculas do poluente e à produção adicional de radicais hidroxilo por fotólise dos complexos hidroxiférricos (Kim *et al.*, 1997). Também nesta situação não aconteceu o que era esperado, com o sistema foto-Fenton a conduzir a um nível de oxidação menor, conforme comprovam os valores obtidos de COT e de CQO.

A forma como a oxidação era iniciada, isto é adição de Fe^{2+} seguida de peróxido de hidrogénio e por fim, ou quase simultaneamente, a radiação UV, fazia com que esta já incidisse sobre uma solução muito negra, eventualmente com baixa capacidade de absorção da radiação. A ordem de adição dos reagentes foi por isso alterada, de forma a que o início da fotólise ainda encontrasse o efluente sem a cor negra com que iria ficar. Procedeu-se em primeiro lugar à adição do peróxido de hidrogénio, em seguida fez-se incidir a radiação e finalmente, após um intervalo de cinco minutos, adicionou-se ferro (II), o que tornou a solução negra. Pretendia-se que o efeito directo da radiação UV nas moléculas dos poluentes fosse eficaz, assim como a produção de radicais hidroxilo por fotólise de H_2O_2 , aumentando deste modo a possibilidade de oxidação do efluente. Esta alteração foi bem sucedida uma vez que a percentagem de remoção obtida nestas condições foi de 77,5% para o COT e 73,1% para a CQO (figura 5.24). No entanto, a redução de CQO foi significativamente inferior à obtida com o processo Fenton.

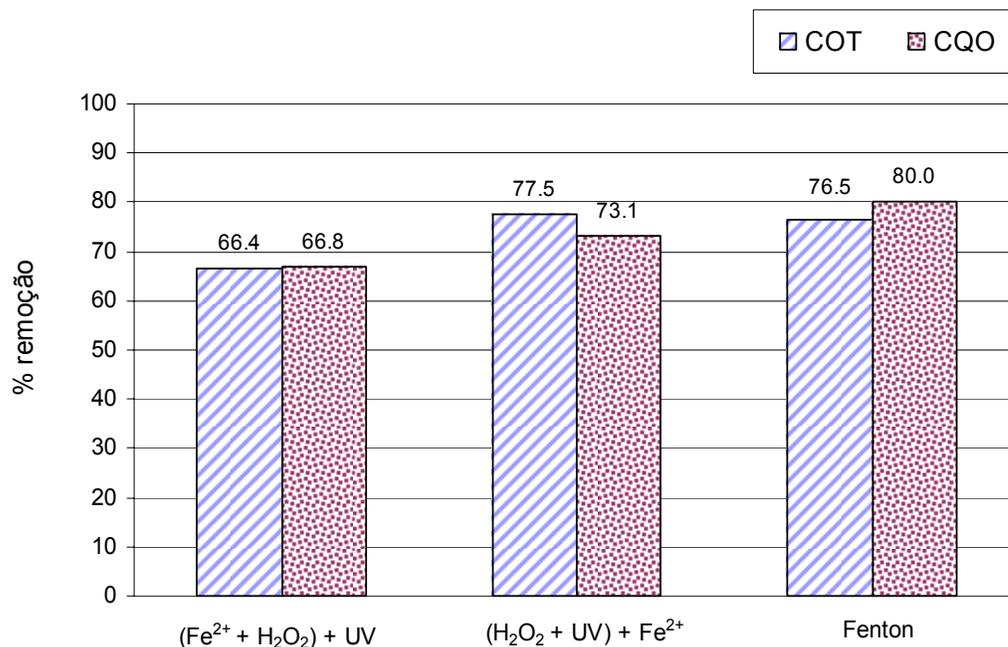


Figura 5.24 – Percentagem de remoção de COT e CQO por oxidação foto-Fenton (com alteração da ordem de adição de Fe^{2+}) e Fenton (temperatura = 20°C, pH = 3,5, razão $(\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2) = 1:5$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = C_{\text{esteq.}}$).

Uma vez que o comportamento do sistema foto-Fenton não correspondeu às expectativas, quer comparativamente com o sistema Fenton, quer mesmo em termos de resposta à variação da concentração de peróxido de hidrogénio, não se explorou mais este processo de oxidação. Não se conseguiu atingir o mesmo nível de oxidação com menor gasto de reagente.

5.2.5 DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA AERÓBIA

Os microrganismos utilizados para a degradação biológica da matéria orgânica, em regime aeróbio, encontravam-se previamente adaptados ao efluente a tratar, pois foram obtidos numa ETAR de uma indústria de curtumes. Registou-se o decaimento da concentração do substrato ao longo do tempo, expresso em CQO e em COT solúveis (figura 5.25), e a variação da concentração da biomassa (figura 5.27). Os resultados experimentais são apresentados no Apêndice V.

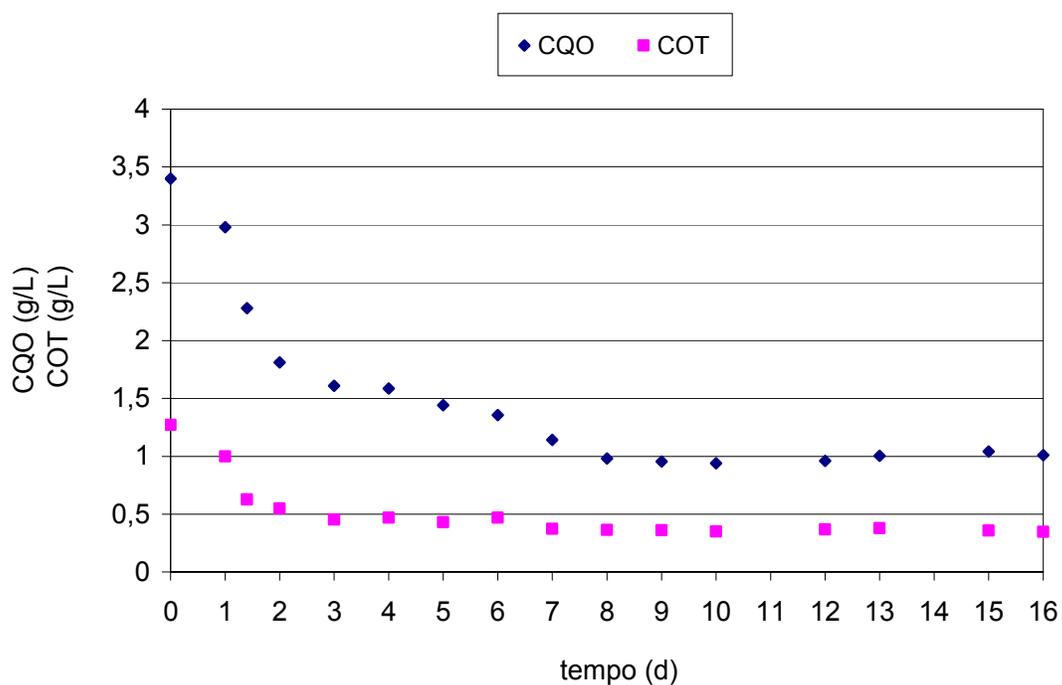


Figura 5.25 - Evolução da concentração de substrato (CQO e COT) em função do tempo.

Observou-se uma diminuição contínua da CQO até atingir um valor residual que corresponde a matéria orgânica não biodegradável.

A variação do COT apresenta um perfil semelhante ao da CQO, diminuindo mais rapidamente nos primeiros dois dias, descendo depois lentamente para um patamar correspondente a cerca de 350 mg/L, ficando o processo de degradação biológico concluído ao fim de 8 dias. A CQO biodegradável ($CQO_{total} - CQO_{residual}$) e o COT biodegradável ($COT_{total} - COT_{residual}$) são, portanto, 2400 mg/L e 900 mg/L, respectivamente.

A figura 5.26 traduz a percentagem de remoção da CQO e do COT ao longo do ensaio de oxidação biológica.

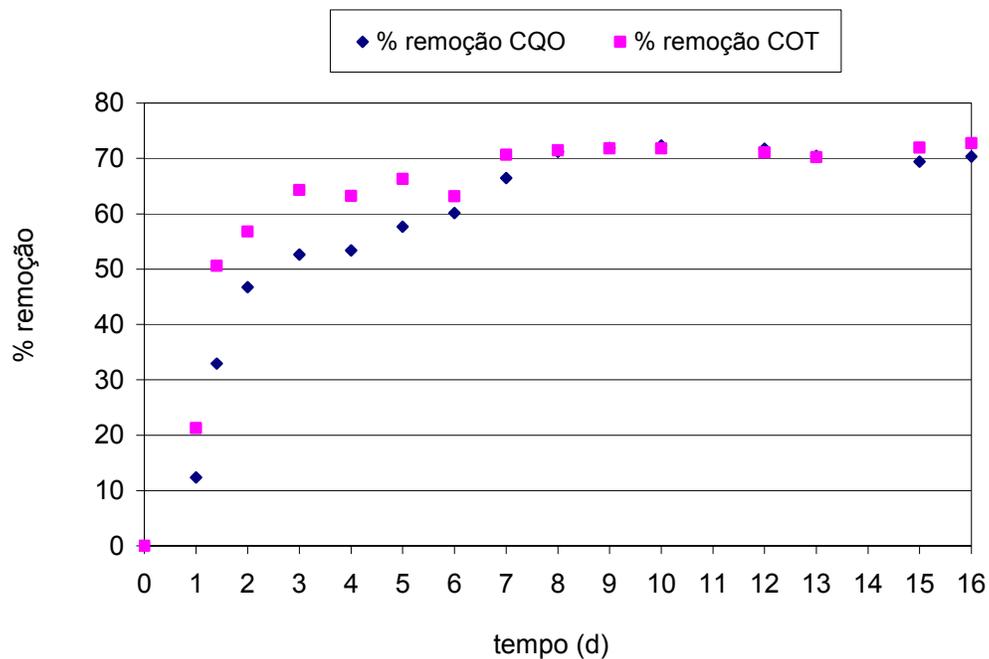


Figura 5.26 - Evolução da percentagem de remoção de COT e CQO em função do tempo.

As percentagens de remoção máxima de CQO e COT conseguidas foram de cerca de 70%, com valores finais de CQO e COT de cerca de 1000 mg/L e 350

mg/L, respectivamente. A remoção de matéria orgânica só é superior à conseguida com o processo Fenton nos casos em que se utilizaram concentrações de peróxido de hidrogénio inferior à estequiométrica, com excepção da situação em que $(\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2) = 1:10$, valor mais baixo testado para esta razão. Nestas condições experimentais ($[\text{H}_2\text{O}_2] = C_{\text{esteq.}}$ e $(\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2) = 1:10$) o valor da CQO final foi de 665 mg/L, cerca de 60% mais baixo do que o obtido na oxidação biológica (e que ainda poderá estar calculado por excesso devido à possibilidade de interferência de Fe(II) na determinação da CQO). Embora a remoção de COT seja equivalente nos dois processos, parece confirmar-se, tendo em conta os resultados da CQO, que com o processo Fenton são degradados alguns compostos orgânicos resistentes à biodegradação.

Na figura 5.27 pode observar-se a variação da concentração de biomassa, expressa em SSV e SST, em função do tempo.

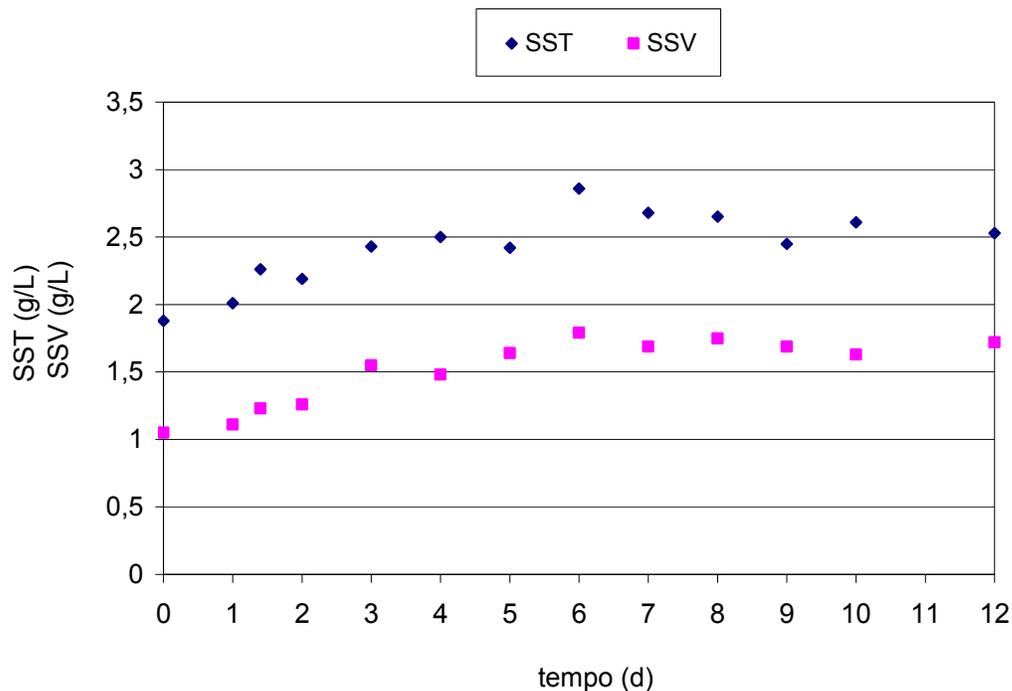


Figura 5.27 – Evolução da concentração da biomassa (SSV e SST) em função do tempo.

Ajustando as equações do modelo apresentado em 3.3.2 (eq. 3.51 e 3.54) aos resultados experimentais foi possível obter os valores de k e Y .

$$S = S_0 - \left(\frac{1}{Y}\right)(X - X_0) \quad (3.51)$$

$$X = \frac{X_0 (S_0 + X_0 / Y)}{X_0 / Y + S_0 \exp(-(X_0 / Y + S_0) k t)} \quad (3.54)$$

O ajuste foi realizado minimizando a função objectivo ($f_{\text{objectivo}} = \sum \left(\frac{\Delta \text{SSV}}{\text{SSV}_{\text{exp.}}} \right)^2 + \sum \left(\frac{\Delta \text{COT}}{\text{COT}_{\text{exp.}}} \right)^2$) e o respectivo resultado pode ser observado nas figuras 5.28 e 5.29.

Os valores obtidos para Y e k foram 0,54 g SSV/g COT e 0,28 L/d.g COT, respectivamente.

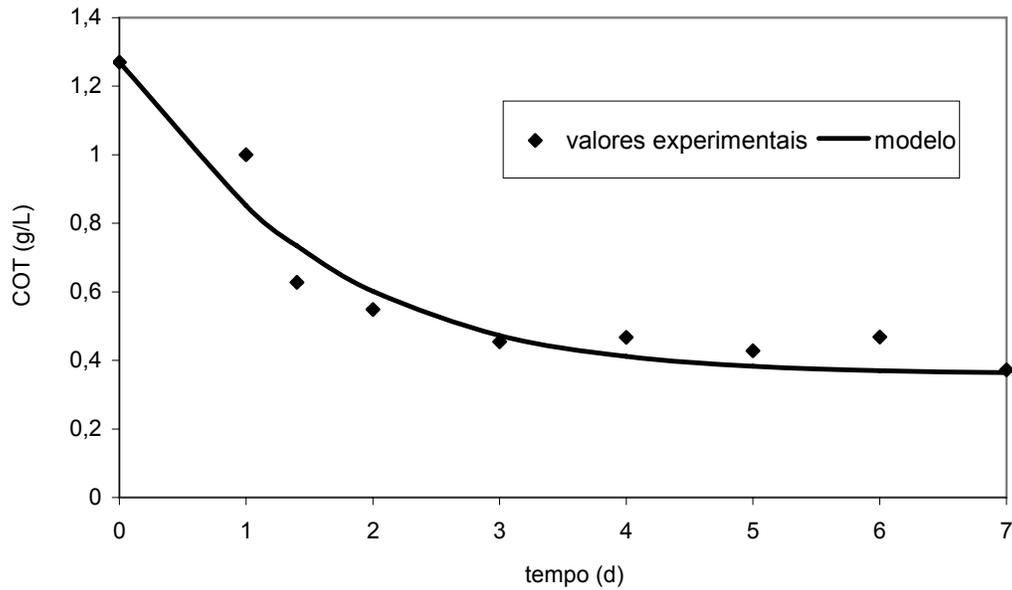


Figura 5.28 – Ajuste do modelo cinético adoptado para o decaimento do substrato aos valores experimentais de COT.

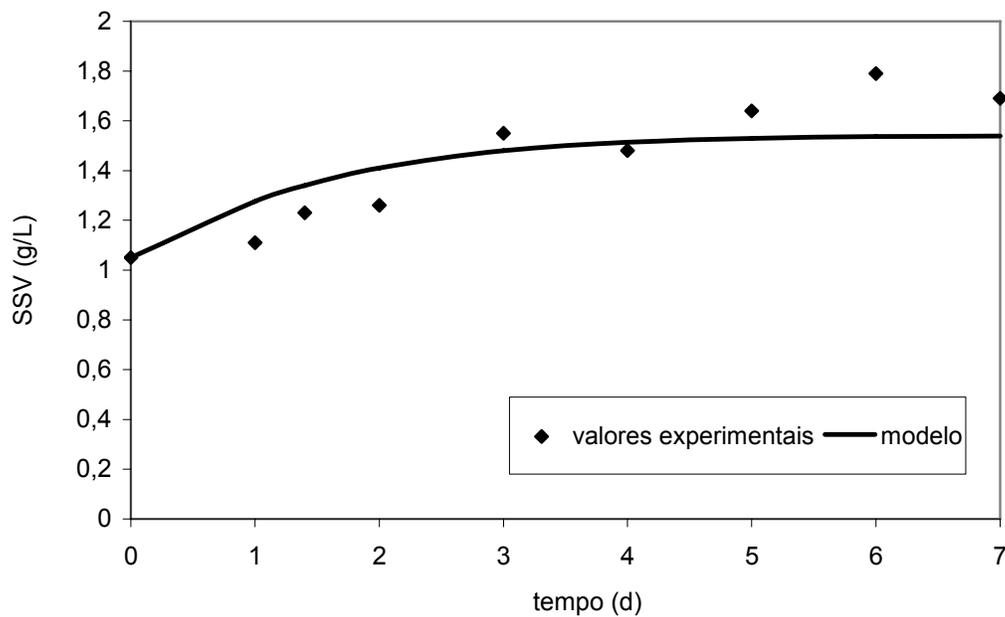


Figura 5.29 – Ajuste do modelo cinético adaptado para o crescimento da biomassa aos valores experimentais de SSV.

5.2.6 TRATAMENTOS COMBINADOS

A conjugação de processos de oxidação química e biológica no tratamento de águas residuais tem vindo a merecer uma atenção crescente, podendo apresentar algumas vantagens em relação a processos que utilizem uma única via de oxidação (Scott e Ollis, 1995). Como é natural, todos os processos disponíveis para o tratamento de águas residuais (físicos, químicos ou biológicos) apresentam vantagens e limitações na sua aplicabilidade, eficiência e custo, dependendo das características da água residual em causa e do fim em vista. Nos processos físicos, como a adsorção, os poluentes, ao contrário do que se passa com a oxidação química, são apenas transferidos de fase sem serem destruídos. Com a oxidação química, estes poluentes poderão ser convertidos em compostos intermediários mais simples ou mesmo completamente oxidados. A oxidação biológica será sempre limitada quando na alimentação estiverem presentes compostos tóxicos ou inibidores da actividade biológica.

Assim, o tratamento efectivo de uma determinada água residual poderá envolver a combinação de diferentes métodos, de forma a ultrapassar as limitações individuais de cada um e explorar as suas características mais vantajosas, permitindo atingir um tratamento eficiente, quer do ponto de vista técnico, quer económico. Pensou-se assim em combinar a oxidação com o reagente de Fenton com a degradação biológica em regime aeróbio, para tratamento do efluente da etapa de recurtume/tinturaria (após pré-tratamento).

Nesta secção analisam-se os resultados obtidos num processo de oxidação Fenton, em diferentes condições operatórias, do efluente de recurtume/tinturaria submetido previamente a uma degradação biológica, e os resultados obtidos num processo combinado de oxidação Fenton seguida de oxidação biológica.

5.2.6.1 Processo Fenton após Degradação Biológica

Trabalhos anteriormente realizados com efluentes da indústria de curtumes (Ecocouro, 1999) mostraram que o tratamento biológico não conseguia degradar a matéria orgânica de uma forma satisfatória e eficaz, isto é, não permitia cumprir os valores limites de descarga (VLE, Dec. Lei nº 236/98), permanecendo, invariavelmente, uma fracção de matéria orgânica não biodegradável.

Nestas circunstâncias, pareceu adequada a realização de ensaios de oxidação, com o reagente de Fenton, do efluente proveniente da etapa de degradação biológica, com o objectivo de eliminar eventuais contaminantes orgânicos bio-refractários (Kamenev *et al.*, 1995). Procedeu-se à oxidação com uma concentração de peróxido de hidrogénio igual à estequiometricamente necessária para a oxidação desta nova água residual (COT cerca de 350 mg/L) e razão (Fe^{2+} : H_2O_2) = 1:10 (a mais baixa utilizada nas experiências de oxidação Fenton), uma vez que o efluente agora utilizado já tinha passado por uma etapa de oxidação. A temperatura foi fixada em 20°C, uma vez que, além de proporcionar melhores resultados, é mais favorável do ponto de vista económico e ambiental. Nestas condições conseguiu-se uma remoção adicional de COT de cerca de 11%. Decidiu-se aumentar a razão (Fe^{2+} : H_2O_2) para valores 1:5 e 1:3, sucessivamente, mas não se obteve aumento na remoção (figura 5.30).

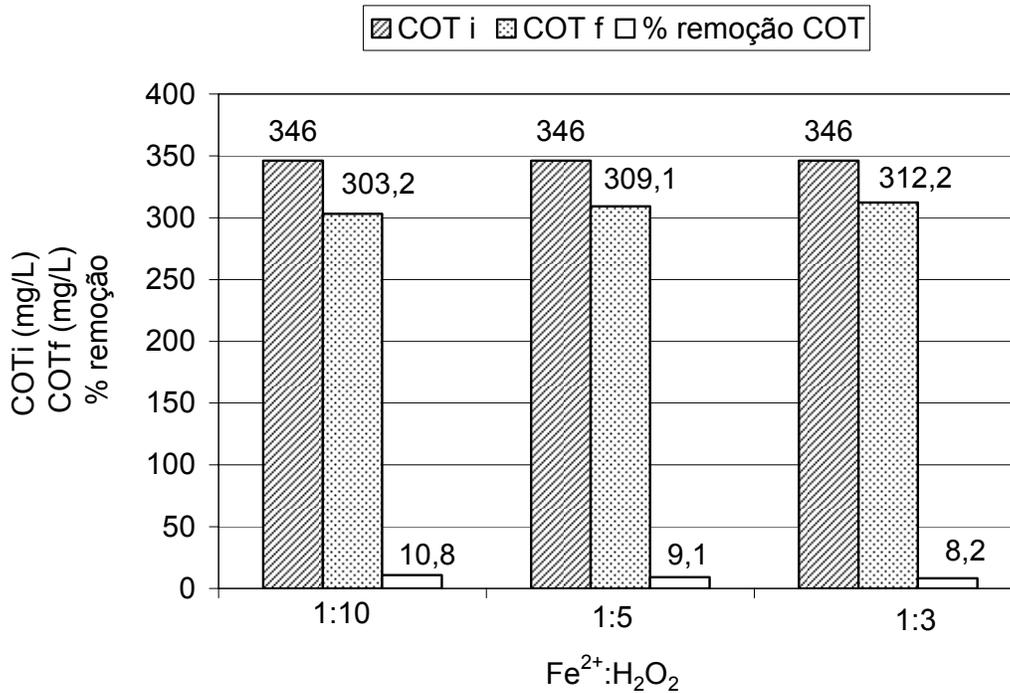


Figura 5.30 - Efeito do processo Fenton sobre o efluente pré-tratado por degradação biológica.

Embora uma grande variedade de substratos orgânicos possam ser facilmente oxidados pelo processo Fenton sem recorrer a altas pressões, altas temperaturas ou equipamento complexo, devido à grande reactividade do radical hidroxilo formado, alguns autores referem a ineficácia do processo Fenton com alguns ácidos orgânicos (acético, maleico, oxálico ou malónico) nas condições operatórias usuais. Uma vez que os efluentes de recurtume/tinturaria contêm ácido acético e acetatos é provável que, como apresentam baixa biodegradabilidade em regime aeróbio, sejam responsáveis pela não diminuição da matéria orgânica após o processo Fenton. Por outro lado, à medida que o teor de poluentes diminui, há uma perda na selectividade, que poderá ser explicada pela existência de uma reacção preferencial dos radicais hidroxilo com o peróxido ou com o ião ferroso, em vez da reacção com o substrato orgânico.

O valor final de CQO registado no final do ensaio (1120 mg/L), foi superior ao inicial, o que pode ser explicado pela presença de H_2O_2 no efluente oxidado (confirmada por um teste qualitativo). Sendo assim, a avaliação da eficiência do processo foi feita em termos de remoção de COT.

5.2.6.2 Ensaio de degradação biológica após processo Fenton

Uma água residual com características tóxicas, inibidoras ou refractárias para a degradação biológica, se for pré-tratada quimicamente, poderá produzir compostos intermediários mais facilmente biodegradáveis. Com a oxidação química, ao mesmo tempo que componentes indesejáveis desaparecem das águas residuais, formam-se outros compostos, alguns deles metabolitos primários, que actuam em ciclos energéticos da maior parte dos microorganismos. Para Chamarro *et al.* (2001), a oxidação química parcial conduz a produtos biodegradáveis com destruição simultânea das espécies inibidoras. Um tratamento de oxidação química total é normalmente um processo dispendioso. Em condições normais, um tratamento biológico é mais económico, embora possa ser potencialmente mais caro para um efluente sem pré-tratamento, devido a uma menor velocidade de utilização do substrato e maior necessidade de manutenção do sistema (Scott e Ollis, 1995). Poderá ser interessante, assim, aliar a oxidação química parcial ao tratamento biológico, obtendo-se vantagens económicas.

Nos ensaios de degradação biológica utilizou-se um efluente resultante da oxidação Fenton em condições que correspondessem aos requisitos mencionados, o que se traduziria num compromisso entre a capacidade de oxidar alguns compostos presentes no efluente e os custos económicos respectivos. As condições operatórias seleccionadas para as experiências de oxidação química foram temperatura = 20°C, pH = 3,5, $[H_2O_2] = 0,5x C_{esteq.}$ e razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$) = 1:10.

Como o efluente resultante da oxidação química é bastante ácido, é necessário proceder a um ajuste de pH antes da etapa da biodegração, tendo-se utilizado para o efeito NaOH.

Na tabela 5.37 apresentam-se os resultados da oxidação Fenton, antes e após ajuste final de pH até 7-8. O ajuste de pH provoca a coagulação/floculação química com precipitação de $Fe(OH)_3$ e também a formação de complexos

hidroxiférricos, pelo que as análises foram efectuadas no sobrenadante, após um período de decantação de 1 hora, seguido de filtração.

Tabela 5.37 – Resultados da experiência de pré-oxidação com o reagente de Fenton (temperatura = 20°C, pH =3,5, [H₂O₂] = 0,5x C_{esteq.}, R = 1:10) para posterior tratamento biológico aeróbio.

	Inicial (mg/L)	Após Fenton (mg/L)	% remoção Fenton	Após ajuste pH (mg/L)	% remoção total
COT	1390	738	46,9	583	58,1
CQO	3650	1860	49	1344	63,2

Na figura 5.31 pode observar-se o decaimento do substrato ao longo dos dias em que decorreu o ensaio de degradação biológica e na figura 5.32, a respectiva percentagem de remoção de COT e CQO, podendo os respectivos valores ser consultados no Apêndice V.

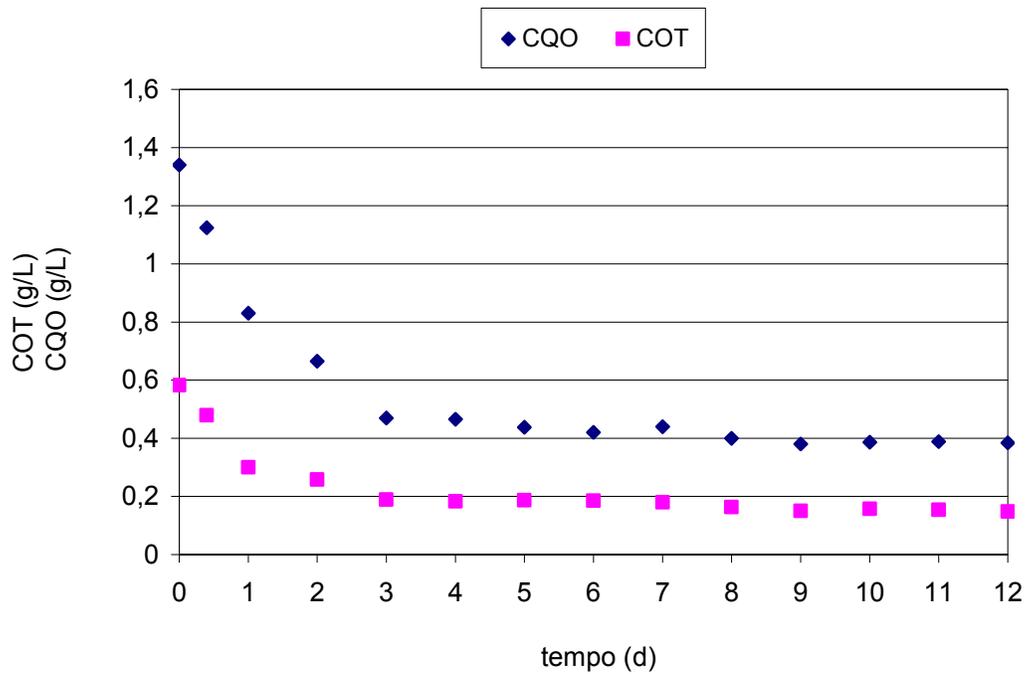


Figura 5.31 - Evolução temporal da concentração de substrato (CQO e COT) na degradação biológica do efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH = 3,5, $[H_2O_2] = 0,5x C_{esteq.}$ e R = 1:10).

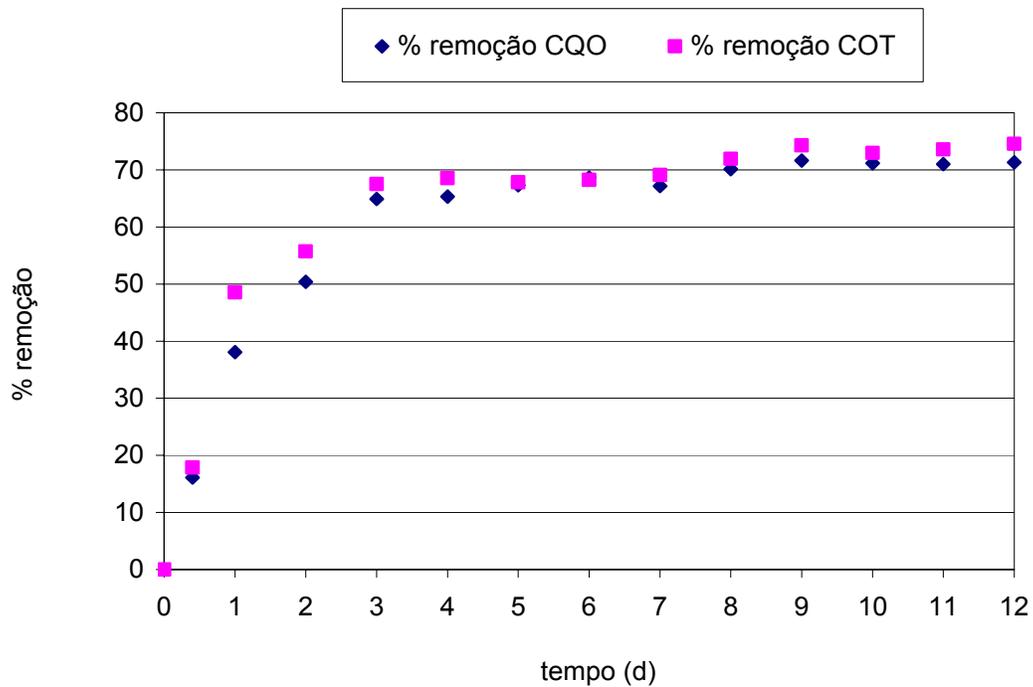


Figura 5.32 - Evolução temporal da remoção de CQO e COT na degradação biológica do efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH = 3,5, $[H_2O_2] = 0,5x C_{esteq.}$ e R = 1:10).

Com o tratamento biológico as concentrações de CQO e COT diminuíram para valores de 380 mg/L e 150 mg/L, respectivamente, significativamente inferiores aos obtidos com o processo Fenton, nas condições mais agressivas testadas.

Na figura 5.33 pode observar-se a variação da concentração de biomassa, expressa em SSV, em função do tempo.

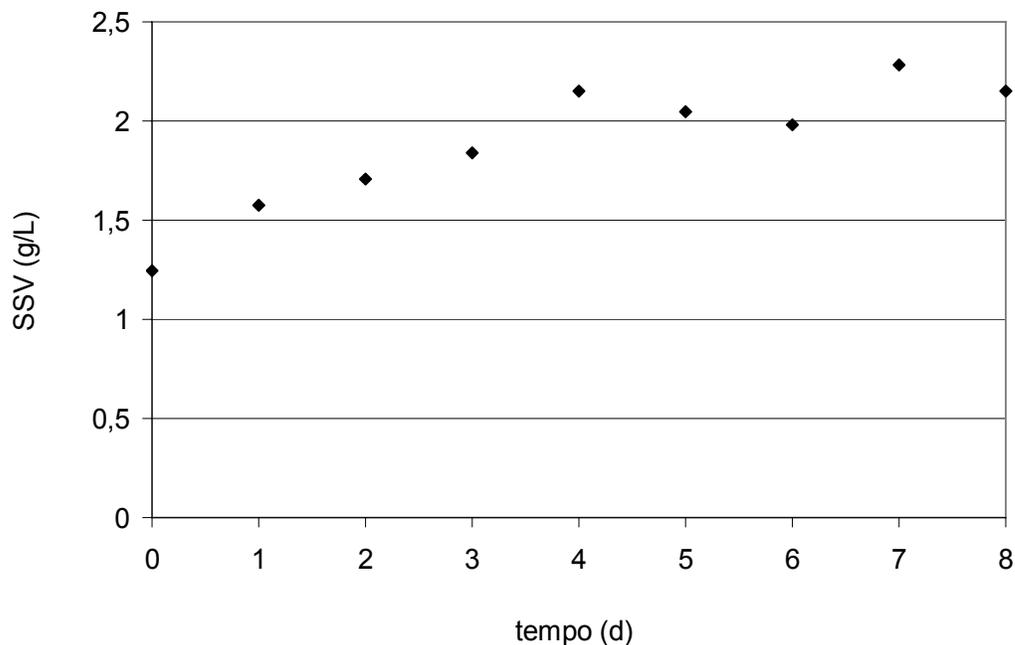


Figura 5.33 – Evolução da concentração da biomassa, (SSV) em função do tempo para o efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH= 3,5, $[H_2O_2] = 0,5x C_{esteq.}$ e R = 1:10).

Ajustando as equações do modelo apresentado anteriormente (eq. 3.51 e eq. 3.54) aos resultados experimentais foi possível obter os valores de k e Y. O ajuste foi realizado, tal como foi referido em 5.2.5, minimizando o somatório dos

quadrados dos desvios relativos, $\sum \left(\frac{\Delta \text{SSV}}{\text{SSV}_{\text{exp.}}} \right)^2 + \sum \left(\frac{\Delta \text{COT}}{\text{COT}_{\text{exp.}}} \right)^2$, e a respectiva representação gráfica pode ser observada nas figuras 5.34 e 5.35.

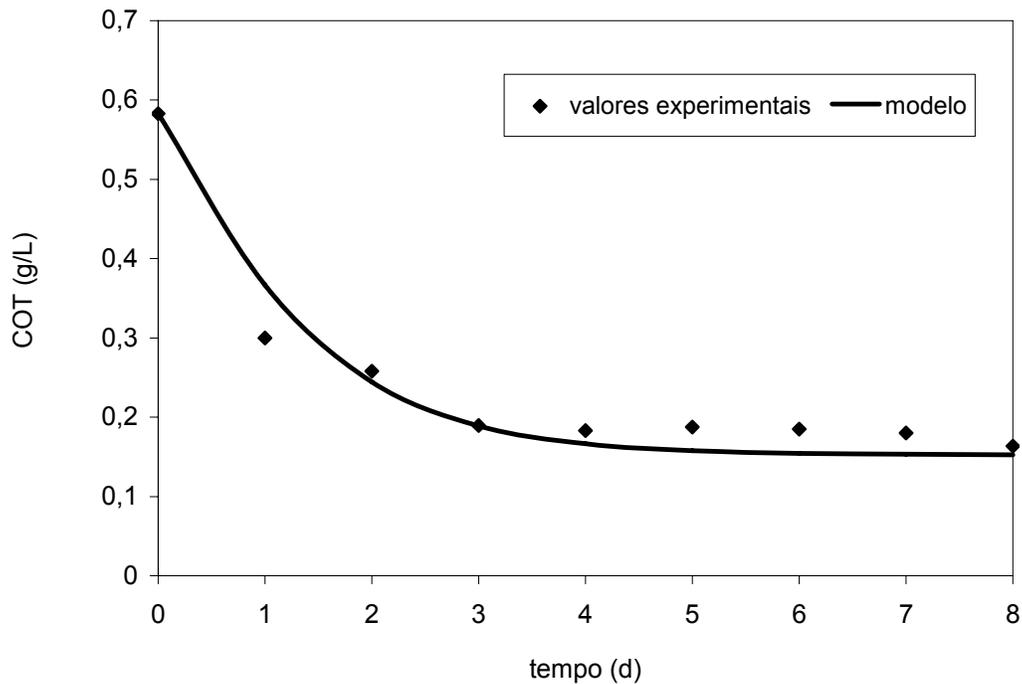


Figura 5.34 – Ajuste do modelo de decaimento do substrato aos valores experimentais de COT, para o efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH= 3,5, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5x \text{C}_{\text{esteq.}}$ e R = 1:10).

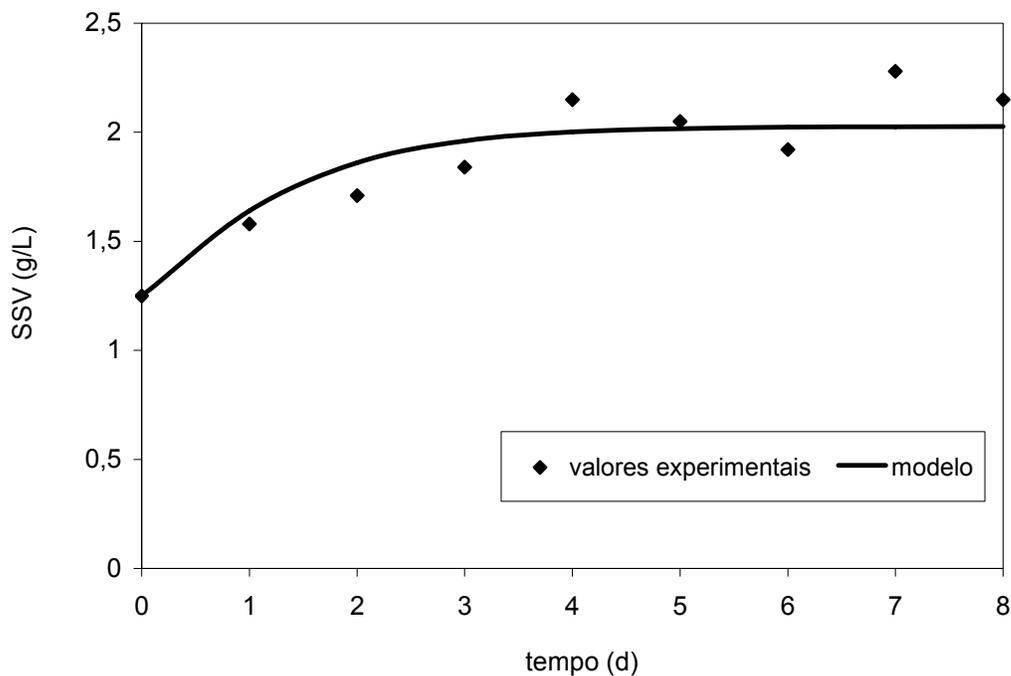


Figura 5.35 – Ajuste do modelo de crescimento da biomassa aos valores experimentais de SSV, para o efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH= 3,5, $[H_2O_2] = 0,5 \times C_{esteq.}$ e R = 1:10).

Os valores obtidos para Y e k foram 1,80 g SSV/g COT e 0,86 L/d.g COT, respectivamente.

Uma vez que, ao fim de doze dias ainda não se tinha conseguido baixar a CQO para o VLE legalmente fixado (150 mg/L) realizou-se uma outra experiência com reagente de Fenton, em que se utilizou a concentração estequiométrica de peróxido de hidrogénio, mas fixou-se a razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$) em 1:10, com o objectivo de utilizar o efluente resultante deste processo num novo ensaio biológico. Os resultados obtidos na oxidação Fenton, utilizando estas condições operatórias, são apresentados na Tabela 5.38.

Tabela 5.38 – Resultados da experiência de pré-oxidação com o reagente de Fenton (temperatura = 20°C, pH = 3,5, $[H_2O_2] = C_{esteq.}$, R = 1:10) para posterior tratamento biológico aeróbio.

	Inicial (mg/L)	Após Fenton (mg/L)	% remoção Fenton	Após ajuste pH (mg/L)	% remoção total
COT	1343	410	69,5	227	83,1
CQO	3500	665	81,0	440	87,4

No ensaio de degradação biológica, ao fim de igual período de doze dias, o conteúdo da CQO baixou para cerca de 160 mg/L e de COT para cerca de 80 mg/L (figura 5.36), com as respectivas percentagens de remoção a atingir valores de 63,0% e de 70,6% (figura 5.37).

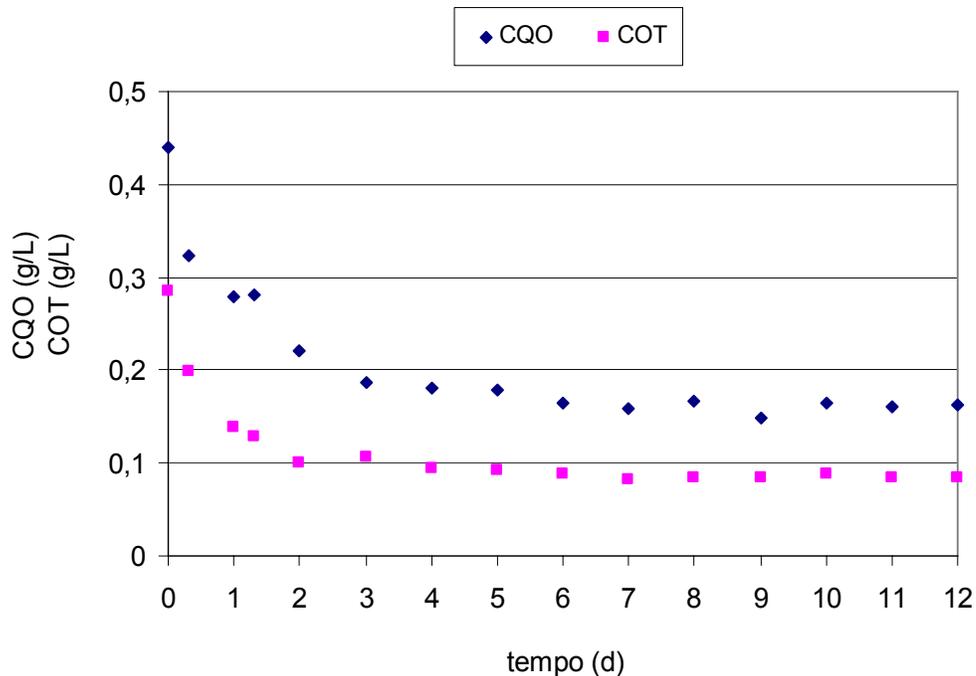


Figura 5.36 - Evolução temporal da concentração de substrato (CQO e COT) na degradação biológica do efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH = 3,5, $[H_2O_2] = C_{esteq.}$ e R = 1:10).

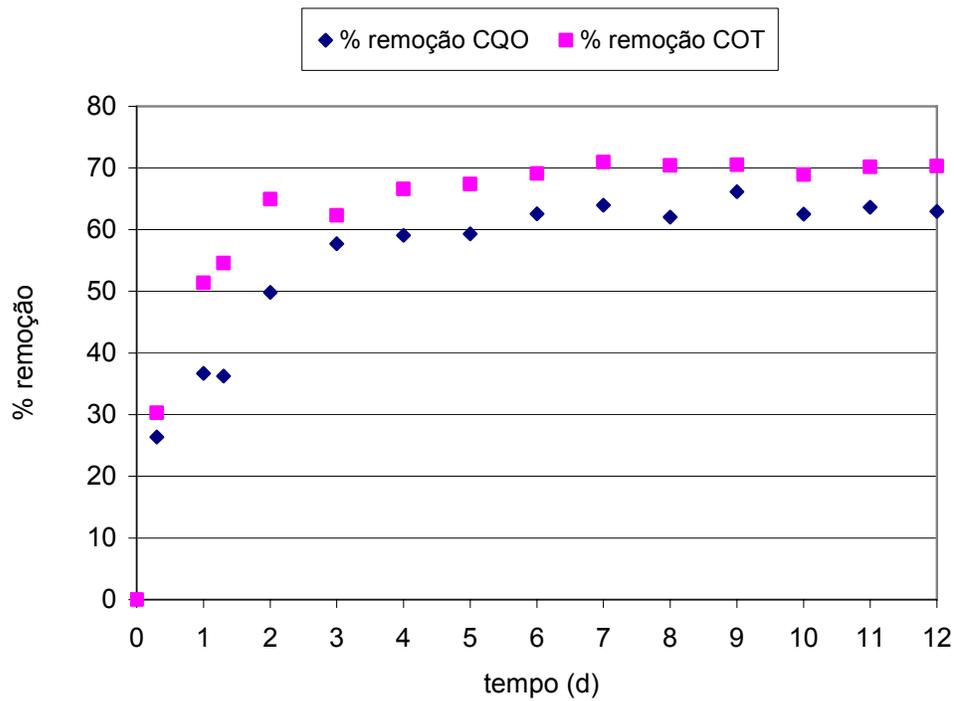


Figura 5.37 - Evolução temporal da remoção de CQO e COT na degradação biológica do efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH = 3,5, $[H_2O_2] = C_{esteq.}$ e R = 1:10).

Na figura 5.38 pode observar-se a variação da concentração de biomassa, expressa em SSV, em função do tempo.

Os resultados experimentais são apresentados no Apêndice V.

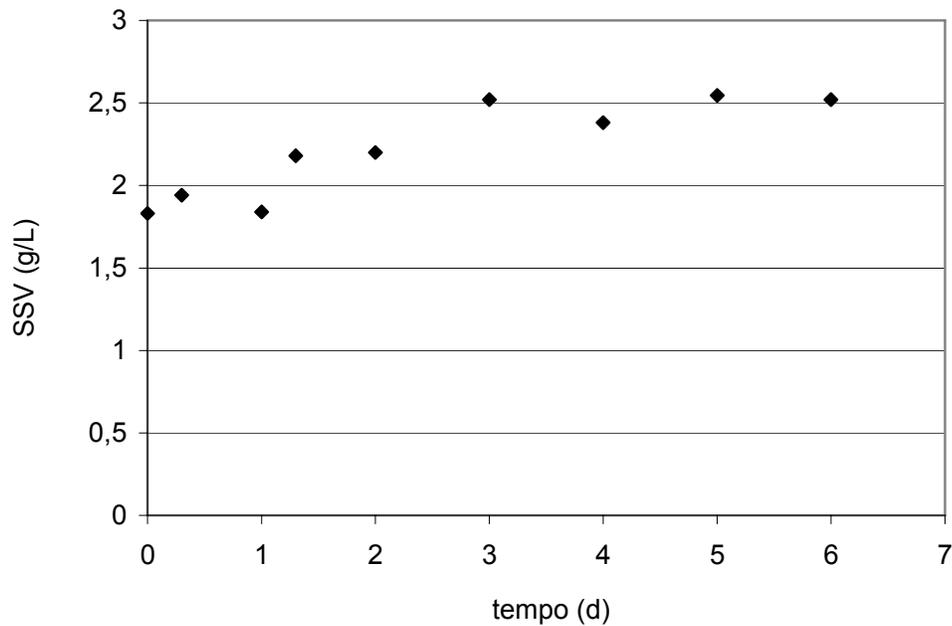


Figura 5.38 – Evolução da concentração da biomassa (SSV) em função do tempo para o efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH = 3,5, $[H_2O_2] = C_{esteq.}$ e R = 1:10).

Ajustando de novo as equações do modelo (eq. 3.51 e eq. 3.54) aos resultados experimentais obtidos nas actuais condições (degradação biológica do efluente submetido a pré-oxidação Fenton para $T = 20^\circ C$, $pH = 3,5$, $[H_2O_2] = C_{esteq.}$ e $R = 1:10$) foi possível obter $k = 1,46$ L/d.g COT e $Y = 2,49$ g SSV/g COT, respectivamente. O ajuste foi realizado tal como anteriormente e a respectiva representação gráfica pode ser visualizada nas figuras 5.39 e 5.40.

O rendimento biológico observado, Y , é superior ao que seria de esperar, admitindo-se que para tal possam ter contribuído erros na determinação de SSV relacionados com a amostragem.

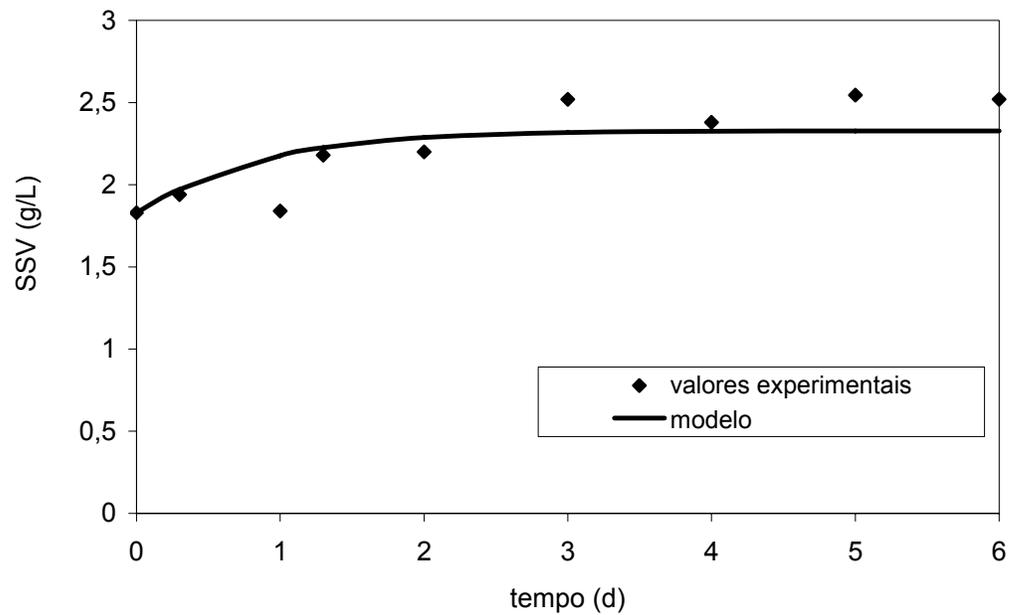


Figura 5.39 – Ajuste do modelo de crescimento da biomassa aos valores experimentais de SSV, para o efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH= 3,5, $[H_2O_2] = C_{esteq.}$ e R = 1:10).

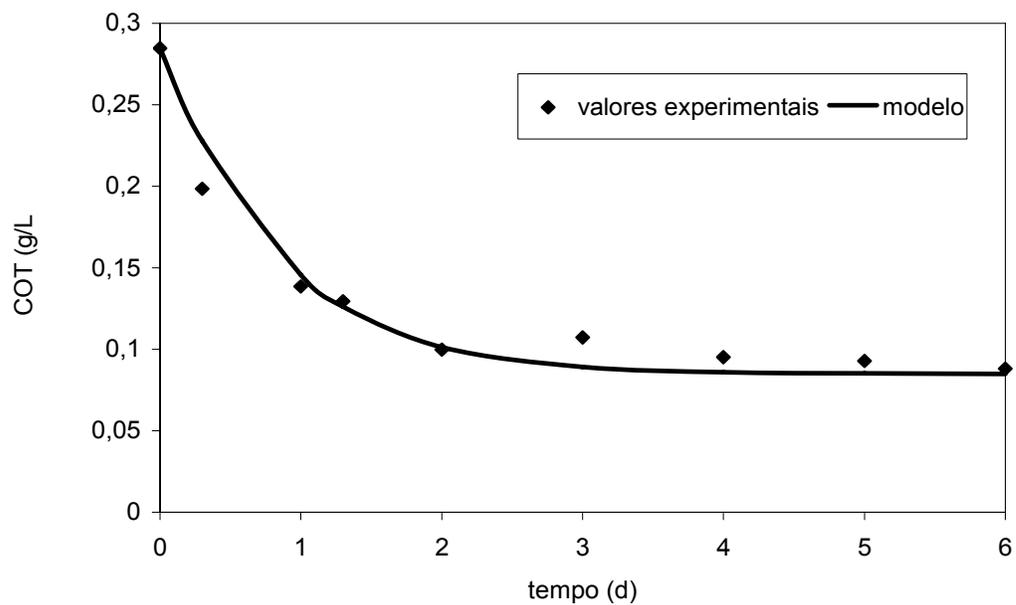


Figura 5.40 – Ajuste do modelo de decaimento do substrato aos valores experimentais de COT, para o efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH= 3,5, $[H_2O_2] = C_{esteq.}$ e R = 1:10).

Apesar do efluente ter sido submetido neste último ensaio a condições mais energéticas de oxidação química, ainda não se conseguiu obter CQO \leq 150g/L. Uma vez que já se está a utilizar a concentração estequiométrica de peróxido de hidrogénio, aumentar a razão ($\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$), seria uma possível via para o conseguir.

Na tabela 5.39 comparam-se os valores de Y e k correspondentes aos processos de oxidação biológica nos quais se utilizou o efluente em diferentes condições de pré-oxidação.

Tabela 5.39 – Valores de Y e k obtidos nos ensaios de oxidação biológica realizados

	Sem pré-oxidação química	Pré-oxidação química	
		T = 20°C, pH= 3,5, [H ₂ O ₂] =0,5xC _{esteq.} , R = 1:10	T = 20°C, pH= 3,5, [H ₂ O ₂] =C _{esteq.} , R = 1:10
Y (g SSV/g COT)	0,54	1,80	2,49
k (L/d.g COT)	0,28	0,86	1,46

Este resultados tornam ainda mais consistente a hipótese de que, com o processo Fenton, se consegue uma oxidação parcial de compostos tóxicos ou inibidores da biodegradação, melhorando a biodegradabilidade do efluente global, conseguindo valores satisfatórios para a concentração de matéria orgânica no efluente tratado.

6.1 CONCLUSÕES

O objectivo principal deste trabalho era avaliar a possibilidade de utilização da oxidação química com reagente de Fenton e da combinação da oxidação química e biológica, como possíveis soluções para o tratamento de efluentes de recurtume/tinturaria.

Iniciou-se o trabalho com a aplicação do processo Fenton na oxidação de agentes de recurtume/tinturaria - dois corantes (Acid Black 210 e Bordeaux BV), um tanino vegetal (extracto de Acácia), um tanino sintético (Relugan RE) e um agente de engorduramento (Lipsol EMK) - normalmente presentes no efluente desta etapa do processo produtivo. Dado o seu potencial carácter inibidor dos processos biológicos, era conveniente determinar qual ou quais os agentes que mais condicionam o tratamento do efluente real.

Recorrendo à experimentação factorial e usando um plano factorial inteiro a dois níveis realizaram-se experiências de oxidação Fenton e analisou-se a influência das variáveis operatórias pH, temperatura, $[H_2O_2]$ e razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$) e das suas interações, na oxidação do corante Acid Black 210, tomando-se a percentagem de remoção de COT como resposta do sistema. Os melhores resultados (cerca de 95% de remoção de COT) foram obtidos para os valores mais elevados de $[H_2O_2]$, razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$) e pH, respectivamente, 3,19 g/L, 1:3 (p/p) e 4.

A influência do pH da solução de corante na oxidação foi estudada na gama 3-4, sendo a diminuição de COT favorecida, de uma forma geral, pelo abaixamento do pH. À temperatura mais elevada (35°C), é vantajoso que a oxidação se realize a pH 4, quando os restantes factores se encontrarem no nível baixo.

O nível alto de $[H_2O_2]$ na gama estudada ($[H_2O_2]=2x C_{esteq.}$) conduz sempre a melhores resultados (aumento da remoção de COT entre 45 e 69%, sendo o aumento mais pronunciado quando a temperatura é mais elevada e os restantes factores estão no nível baixo).

No caso da razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$), passar do nível baixo (razão = 1:10) para o nível alto (razão = 1:3) traz como consequência uma diminuição no COT final, sendo o seu efeito bastante mais pronunciado quando simultaneamente o pH também passa ao nível mais baixo.

A temperatura mais elevada ($35^{\circ}C$) beneficiou muito pouco a oxidação, em termos de diminuição de COT.

Após uma análise estatística dos resultados concluiu-se que, apesar de todos os factores influenciarem a oxidação do corante Acid Black 210, o efeito mais condicionante é o de $[H_2O_2]$, logo seguido da razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$). Quanto às interacções de 1ª ordem, as que apresentam maior influência na eficiência de remoção de COT, são pH- $[H_2O_2]$ e $[H_2O_2]$ -($Fe^{2+}: H_2O_2$). Relativamente às interacções de 2ª ordem, a interacção pH- $[H_2O_2]$ -($Fe^{2+}: H_2O_2$) é a que tem mais influência sobre o processo.

Foi realizada uma nova série de experiências de oxidação com todos os agentes de recurtume/tinturaria segundo um novo plano factorial a dois níveis analisando-se a influência das variáveis operatórias $[H_2O_2]$, razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$) e temperatura, e suas interacções, fixando o pH no valor 3,5. Para os dois corantes em estudo, as variáveis que influenciam a oxidação com significado estatístico, são a $[H_2O_2]$ e a razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$). Na oxidação do extracto de Acácia, a $[H_2O_2]$ é a variável que condiciona o processo e na oxidação dos restantes agentes é a razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$). As interacções, de um modo geral, condicionaram o processo, excepto para o caso do Lipsol EMK, em que nenhuma apresentou qualquer influência, e para o Relugan RE em que apenas a interacção de segunda ordem influenciou o processo.

Este segundo desenho factorial do tipo 2^3 foi expandido para os níveis extremos (-1,682/+1,682) constituindo um desenho composto central (CCD), o que permitiu estabelecer uma relação polinomial quadrática entre os factores em questão e determinar assim as condições óptimas para cada factor. Os parâmetros estatísticos (coeficiente de correlação e parâmetro F) permitiram concluir que a equação polinomial quadrática, para cada agente estudado, se ajusta bem aos resultados. As remoções de COT mais elevadas foram 97,7% para o corante Acid Black 210, 93,1% para o corante Bordeaux BV, 95% para o extracto de Acácia, 99% para o Relugan RE e 98% para o Lipsol EMK.

As três projecções efectuadas para cada produto (Acid Black 210, Bordeaux BV, extracto de Acácia, Relugan RE e Lipsol EMK) deram indicações sobre a direcção a tomar para a determinação das condições óptimas de trabalho, partindo das condições centrais deste plano ($[H_2O_2]=2x C_{esteq.}$, razão $(Fe^{2+}: H_2O_2)=1:3$ e $T=25^\circ C$).

Acid Blac 210: os valores da concentração de H_2O_2 e da razão $(Fe^{2+}: H_2O_2)$ que maximizam a percentagem de remoção devem encontrar-se dentro dos limites estabelecidos no plano factorial.

Bordeaux BV: os valores dos factores optimizadores da percentagem de remoção não se encontram ainda enquadrados: verifica-se a necessidade de diminuir a concentração de H_2O_2 e a temperatura e aumentar a razão $(Fe^{2+}: H_2O_2)$.

Extracto de Acácia: os valores da razão $(Fe^{2+}: H_2O_2)$ que maximizam a percentagem de remoção devem encontrar-se dentro dos limites do plano; no entanto, os valores de temperatura e $[H_2O_2]$ que proporcionarão o máximo da percentagem de remoção devem encontrar-se fora da gama ensaiada (16° a $34^\circ C$ e $0,5x C_{esteq}$ a $3,5x C_{esteq.}$), havendo a necessidade de diminuir a concentração de H_2O_2 .

Relugan RE: para este produto, tanto a temperatura como a concentração de H_2O_2 estão enquadrados; a subida da razão ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) para além do máximo fixado (gama ensaiada 1:10 a 1:1,78) deverá proporcionar um acréscimo do valor da resposta.

Lipsol EMK: os valores da concentração de H_2O_2 e da razão ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) encontram-se enquadrados quando a temperatura se encontra no seu valor médio.

Numa segunda fase, o estudo incidiu sobre o efluente real, em particular sobre as possibilidades da oxidação Fenton ou de uma combinação de oxidação química e biológica, numa perspectiva de reduzir a carga orgânica para limites legais. Avaliou-se a tratabilidade pelo processo Fenton após um tratamento prévio de coagulação/floculação química, utilizando CaO , determinando a gama óptima das principais variáveis operatórias do processo de oxidação ($[\text{H}_2\text{O}_2]$, razão ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) e temperatura. A etapa de coagulação/ filtração permitiu reduzir a CQO e o COT em cerca de 49%, e o processo Fenton, para $\text{pH} = 3,5$, temperatura = 20°C , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2x C_{\text{esteq}}$ (7,44 g/L) e razão ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) = 1:10, reduziu o COT em 80,8%. Verificou-se que as três variáveis operatórias referidas condicionam o processo, de forma estatisticamente significativa.

Comparou-se a oxidação pelo processo Fenton com o processo foto-Fenton, concluindo-se que, nas condições operatórias experimentadas ($\text{pH} = 3,5$, temperatura = 20°C , razão ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$) igual a 1:5 e $[\text{H}_2\text{O}_2] = C_{\text{esteq}}$ e $2x C_{\text{esteq}}$) o processo foto-Fenton não trouxe vantagem, quer em termos de remoção de CQO, quer de COT.

Por fim, analisou-se a capacidade do processo Fenton em degradar compostos eventualmente tóxicos ou inibidores da actividade biológica, funcionando como etapa anterior a um tratamento biológico aeróbio ou como tratamento de afinação aplicado ao efluente de um tratamento biológico, também em regime aeróbio.

O tratamento biológico por si só, tal como se previa, não conseguiu degradar de forma totalmente satisfatória os compostos presentes no efluente, embora as reduções na CQO e no COT fossem de 69 e 72%, respectivamente.

A utilização do reagente de Fenton como etapa de afinação, a jusante do tratamento biológico, não conduziu a uma diminuição significativa na remoção do COT. Nas condições testadas, a percentagem de remoção mais elevada que se obteve foi cerca de 11%.

A oxidação Fenton como etapa anterior ao tratamento biológico alterou a composição do efluente, aumentando a respectiva biodegradabilidade. Com o tratamento biológico posterior foi possível aumentar a eficiência de remoção de matéria orgânica, atingindo-se valores para a CQO e COT de 163 e 84 mg/L, respectivamente.

Comprovou-se, assim, a vantagem da sequência de oxidação química e de um processo biológico em regime aeróbio para tratamento de efluentes de recurtume/tinturaria. Para este tipo de efluente, um processo constituído por coagulação química com CaO, seguida de oxidação pelo reagente de Fenton e finalizando com um tratamento biológico aeróbio, poderá constituir uma solução eficaz de tratamento.

6.2 PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO

Tendo como objectivo a determinação da gama óptima das condições de trabalho para os diferentes agentes de recurtume/tinturaria estudados, sugerem-se alguns desenvolvimentos relativos a trabalho futuro, nomeadamente no que diz respeito à concentração de H_2O_2 e à razão ($Fe^{2+}: H_2O_2$) a utilizar nos ensaios de oxidação Fenton. Assim, sugere-se estudar a influência destes dois factores num

domínio em que os níveis tenham valores mais baixos, uma vez que na gama estudada já se obtiveram percentagens de remoção de COT bastante elevadas.

Será interessante, quer do ponto de vista ambiental, quer do ponto económico, estudar a possibilidade de reciclar o ferro utilizado na oxidação Fenton.

Na perspectiva de diminuir a quantidade de reagentes necessários, relativamente à oxidação Fenton, propõe-se o estudo da viabilidade da oxidação foto-Fenton de cada um dos agentes de recurtume/tinturaria estudados, assim como das variáveis que influenciam o processo foto-Fenton e respectivas condições óptimas.

No que diz respeito ao efluente real, será interessante conhecer a sua toxicidade antes e depois da oxidação Fenton e a análise mais detalhada dos compostos resultantes dessa oxidação.

A presença de iões Fe^{3+}/Fe^{2+} , que se formam durante a oxidação Fenton, sugere o estudo de um tratamento posterior de coagulação/floculação.

Sugere-se ainda, o estudo da aplicabilidade do sistema Fenton a pH neutro, quando este precede o tratamento biológico.

Dados os resultados obtidos a nível laboratorial, com a aplicação da oxidação Fenton ao efluente real de recurtume/tinturaria a montante de um processo biológico aeróbio, será interessante prosseguir o estudo em escala piloto, ou mesmo em escala real.

7. BIBLIOGRAFIA

- Adzet J. M.** (1995) *Tecnologia del cuero*, vol. 4, Ed. Romanyà/Valls, Barcelona.
- Al-Hayek N.** e **Doré M.** (1985) *Oxydation des composes organiques par le reactif de Fenton: possibilites et limites*. *Environmental Technology Letters*, **6**, 37-50.
- Anónimo** (1993) *Chrome: recycling versus recovery*. *Leather: Clean Technology Update*, 28-30.
- Arslan I,** **Balcioglu I. A.** (1999) *Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV and near-UV light assisted Fenton's reagent*. *Chemosphere*, **39** (15), 2767-2783.
- Balakrishnan P. A.,** **Arunagiri A.,** **Rao P. G.** (2002) *Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent*. *Journal of Electrostatics*, **56**, 77-86.
- Bandara J.,** **Nadtochenko V.,** **Kiwi J.** e **Pulgarin C.** (1997) *Dynamics of oxidant addition as a parameter in the modelling of dye mineralization (orange II) via advanced oxidation technologies*. *Water Science and Technology*, **35** (4), 87-93.
- Barker T. B.** (1985) *Quality by Experimental Design*. Marcel Dekker, Inc., New York, EUA.
- Bauer R.** e **Fallmann H.** (1997) *The photo-Fenton oxidation - a cheap and efficient wastewater treatment method*. *Research Chemical Intermediates*, **23** (4), 341-354.
- Beleza V. M.** (1995) *Eliminação de crómio de efluentes da indústria de curtumes com resíduos sólidos industriais*. Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho.

Benedetto E. (1996) *Elettroflocculazione, filtrazione ed elettrodialisi per la depurazione di acque reflue*. *Tecnologie Conciarie*, September, 117-120.

Benitez J. F., Beltrán-Heredia J., Peres J. A. e Dominguez J. R. (2000) *Kinetics of p-hydroxybenzoic acid photodecomposition and ozonation in a batch reactor*. *Journal of Hazardous Materials*, **73** (2), 161-178.

Benitez J. F., Beltrán-Heredia J., Acero J. L., Rubio F. J. (2000) *Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes*. *Chemosphere*, **41**, 1271-1277.

Benitez J. F., Acero J. L., Real F. J., Rubio F. J., Leal A. I. (2001) *The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions*. *Water Research*, **35** (5), 1338-1343.

Benitez J. F., Acero J. L., Real F. J. (2002) *Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes*. *Journal of Hazardous Materials*, **B89**, 51-65.

Bigda R. J. (1995) *Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment*. *Chemical Engineering Progress*, **91**, December, 62-66.

Box J. D., Hunter W. G. e Hunter J. S. (1978) *Statistics for Experimenters : An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building*. John Wiley & Sons, New York, EUA.

Bowers A. R., Cho S. H. e Singh A. (1992) *Chemical oxidation of aromatic compounds: comparison of H₂O₂, KMnO₄ and O₃ for toxicity reduction and improvements in biodegradability*. *Proceedings of Chemical Oxidation: Technologies for the Nineties*, Eckenfelder W. W., Bowers A. R., Roth J. A. (Eds.), 11-15.

Bowers A. R., Gaddipati P., Eckenfelder W. W. e Monsen R. M. (1989) *Treatment of toxic or refractory wastewaters with hydrogen peroxide*. *Water Science and Technology* , **21**, 477-486.

Campos D., Spahr V. (1995) *The precipitation component in the removal of organics by the Fenton Process*. *Proceedings of Chemical Oxidation -5: Technologies for the Nineties*, Eckenfelder W. W., Bowers A. R., Roth J. A. (Eds.), 139-158.

- Casero I.**, Silicia D., Rubio S., Pérez-Bendito D. (1997) *Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent*. Water Research, **31** (8), 1985-1995.
- Cassano A.**, Molinari R., Romano M., Drioli E. (2001) *Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes A review*. Journal of Membrane Science, **181**, 111-126.
- Chamarro E.**, Marco A., Esplugas S. (2001) *Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability*. Water Research, **35** (4), 1047-1051.
- Chen J.**, Rulkens W. H. and Bruning H. (1997) *Photochemical elimination of phenols and COD in industrial wastewaters*. Water Science and Technology, **35** (4).0, 231-238.
- Chen R.**, Pignatello J. (1997) *Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton oxidations of aromatic compounds*. Environmental Science Technology, **31**, 2399-2406.
- Cotance** (1991) *EC Tanners Face Environmental Test*. Leather, April, 122-128.
- Davilla B.**, Kawahara F. e Ireland J. (1994) *Combining biodegradation and Fenton's Reagent to treat creosote contaminated soil*. U.S. EPA., University of Cincinnati, Department of Civil and Environmental Engineering.
- Dayanandan A.**, Kanagaraj J., Sounderraj L., Govindaraju R., Rajkumar G. S. (2003) *Application of an alkaline protease in leather processing: an ecofriendly approach*. Journal of Cleaner Production, **11**, 533-536.
- De Laat J.**, Le G. T., Legube B. (2004) *A comparative study of effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂*. Chemosphere, **55**, 715-723.
- Di Iaconi C.**, Lopez A., Ramadori R., Pinto A.C. Di e Passino R. (2002) *Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged filter (SBBR)*. Water Research, **36**, 2205-2214.
- Ecocouro** (1999) Relatório técnico.
- Eilbeck W. J.** e Mattock G. (1987) *Chemical Processes in Wastewater Treatment*. Ellis Horwood Series in Water and Wastewater Technology, England.

Eilbeck W. J. e Mattock G. (1992) *Chemical Processes in Wastewater Treatment*. Ellis Horwood, New York.

Engwall M.A., Pignatello J. and Grasso D. (1999) *Degradation and detoxification of the wood preservatives creosote and pentachlorophenol in water by the photo-Fenton reaction*. Water Research, **33** (5), 1151-1158.

Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual, E., Rodríguez M. (2002) *Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*. Water Research, **36**, 1034-1042.

Fahmi, Nishijima W. e Okada M. (2003) *Improvement of DOC removal by multi-stage AOP-biological treatment*. Chemosphere, **50**, 1043-1048.

Farabegoli G., Carucci A., Majone M., Rolle E. (2004) *Biological treatment of tannery wastewater in the presence of chromium*. Journal of Environmental Management, **71**, 345-349.

Faust B. C., Hoigné J. (1990) *Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals*. Atmospheric Environment, **24A** (1), 79-89.

Feigel T. (1997) *Technological advances in the beamhouse*. Leather, March, 33-36.

Flaherty K. A., Huang C. P. (1997) *Continuous flow applications of Fenton's reagent for the treatment of refractory wastewaters*. Proceedings of Chemical Oxidation-2: Technologies for the Nineties, Eckenfelder W. W., Bowers A. R., Roth J. A. (Eds.), 58-77.

Gallard H. e De Laat J. (2000) *Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound*. Water Research, **34** (12), 3107-3116.

Garrote J. I., Bao M., Castro P., Bao M. J. (1995) *Treatment of tannery effluents by a two step coagulation/flocculation process*. Water Research, **29** (11), 2605-2608.

Gernjak W., Krutzler T., Glaser A., Malato S., Caceres J., Bauer R., Fernández-Alba A. R. (2003) *Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants*. Chemosphere, **50**, 71-78.

- Ghaly** M. Y., Härtel G., Mayer R., Haseneder R. (2001) *Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and Photo-Fenton process. A comparative study*. Waste Management, **21**, 41-47.
- Gratacós** E. (1992) *The partial re-utilization of tannery by-products*. The Leather Manufacturer, September, 8-12.
- Gregor** K. H. (1994) *Oxidative decolorization of textile wastewater with Advanced Oxidation Processes*. Proceedings of Chemical Oxidation-2: Technologies for the Nineties, Eckenfelder W. W., Bowers A. R., Roth J. A. (Eds.), 161-193
- Guedes** A. M. (1998) *Oxidação química com reagente de Fenton: aplicação às águas de cozimento da cortiça*. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.
- Guedes** A. M. F. M., Madeira L. M. P. M., Boaventura R. A. R., Costa C. A. V. (2003) *Fenton oxidation of cork cooking wastewater- overall kinetic analysis*. Water Research, **37**, 3061-3069.
- Gulyas** H. (1997) *Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters*. Water Science and Technology, **36** (2), 9-16.
- Hager** D.G. (1990) *UV catalyzed hydrogen peroxide chemical oxidation of organic contaminants in water*. Innovative Hazardous Waste Treatment Technology Series, 2 (Phys./Chem. Processes), Technomic Pub. Comp., Lancaster, Pennsylvania.
- Hanna** A. (1996) *High exhaust liquid chrome system using wayne CFX*. The Leather Manufacturer, 19-20.
- Huang** C.P., Dong C. e Tang Z. (1993) *Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment*. Waste Management, **13**, 361-377.
- Huston** P. L., Pignatello J. J. (1999) *Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction*. Water Research, **33** (5), 1238-1246.
- Jochimsen** J. C. e Jekel M. R. (1997) *Partial oxidation effects during the combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater*. Water Science and Technology, **35** (4), 337-345.

Kamenev S., Kallas J. e Munter R. (1995) *Chemical oxidation of biologically treated phenolic effluents*. Waste Management, **15**, (3), 203-208.

Kang S. F., Chang H.-M. (1997) *Coagulation of textile secondary effluents with Fenton's reagent*. Water Science and Technology, **36** (12), 215-222.

Kang Y. W. e Hwang K.-Y. (2000) *Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process*. Water Research, **34** (10), 2786-2790.

Kaussen M. (1997) *The use of special polymers in wet-end processes*. Leather, January, 85-90.

Kavitha V. e Palanivelu K. (2004) *The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol*. Chemosphere, **55**, 1235-1243.

Kuo W. G. (1992) *Decolorizing dye wastewater with Fenton's Reagent*. Water Research, **26** (7), 881-886.

Kwon B. G., Lee D. S., Kang N., Yoon J. (1999) *Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent*. Water Research, **33** (9), 2110-2118.

Kim S-M., Geissen S-U., Vogelpohl A. (1997) *Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction*. Water Science and Technology, **35** (4), 239-248.

Lee B. e Hosomi M. (2001) *Fenton oxidation of ethanol-washed distillation-concentrated benzo(a)pyrene: reaction product identification and biodegradability*. Water Research, **35** (9), 2314-2319.

Legrini O., Oliveros E., Braun A M. (1993) *Photochemical processes for water treatment*. Chem. Rev., **93**, 671-698.

Lei L., Hu X., Yue P. L., Bossmann S. H., Gob S., Braun A. (1998) *Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton reaction*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **116**, 159-166.

Ledakowicz S. e Gonera M. (1999) *Optimization of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater*. Water Research, **33**, (11), 2511-2516.

Lin S. H., Lin C. M., Leu H.G. (1999) *Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation*. Water Research, **33** (7), 1735-1741.

- Lin S. H. e Lo C. C.** (1997) *Fenton process for treatment of desizing wastewater*. Water Research, **31** (8), 2050-2056.
- Lin S. H. e Peng C. F.** (1995) *A continuous Fenton's process for treatment of textile wastewater*. Environmental Technology, **16**, 693-699.
- Loizidou M., Papadopoulos A. e Kapetanios E. G.** (1993) *Application of chemical oxidation for the treatment of refractory substances in leachates*. Journal of Environmental Science Health, **A28** (2), 385-394.
- Lou J. C. e Lee S. S.** (1995) *Chemical oxidation of BTX using Fenton's reagent*. Hazardous Wastes & Hazardous Materials, **12** (2), 185-193.
- Martinez N. S. S., Fernández J. F., Segura X. F., Ferrer A. S.** (2003) *Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by Fenton's reagent*. Journal of Hazardous Materials, **B101**, 315-322.
- McGinnis B. D., Adams V. D., Middlebrooks E. J.** (2000) *Degradation of ethylene glycol in photo Fenton systems*. Water Research, **34** (8), 2346-2354.
- Murugananthan M., Bhaskar R. G., Prabhakar S.** (2004) *Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electro coagulation*. Journal of Hazardous Materials, **B109**, 37-44.
- Nesheiwat F. K. e Swanson A. G.** (2000) *Clean contaminated sites using Fenton's reagent*. Chemical Engineering Progress, April, 61-66.
- Oliveros E., Legrini O., Hohl M., Muller T., Braun A. M.** (1997) *Large scale development of a light-enhanced Fenton reaction by optimal experimental design*. Water Science and Technology, **35** (4), 223-230.
- Oliveros E., Legrini O., Hohl M., Muller T., Braun A. M.** (1997) *Industrial waste water treatment: large scale development of a light enhanced Fenton reaction*. Chemical Engineering and Processing, **36**, 397-405.
- Padilla A. P. e Tavani E. L.** (1999) *Treatment of an industrial effluent by reverse osmosis*. Desalination, **126**, 219-226.
- Parra S., Sarria V., Malato S., Péringier P., Pulgarin C.** (2000) *Photochemical versus coupled photochemical-biological flow systems for the treatment of two biorecalcitrant*

herbicides: metabromuron and isoproturon. Applied Catalysis B: Environmental, **27**, 153-168.

Passarinho P.C.L.V (2002) *Destoxificação de águas ruças*. Tese de doutoramento, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa.

Pauckner W. (1992) *The Arthur Willson memorial lecture: leather tanning in the year 2000*. JALCA, **87**,156-173.

Peres J. A. S. (2001) *Degradação de ácidos fenólicos por processos de oxidação avançados e pré-tratamento de águas ruças pelo reagente de Fenton*. Tese de Doutoramento, Universidade de Trás-os-Montes, Vila Real.

Peres J. A. S., Heredia J. B., Dominguez J. R. (2004) *Integrated Fenton's reagent-coagulation process for the treatment of cork processing wastewaters*. Journal of Hazardous Materials, **B107**, 115-121.

Pérez M., Torrades F., Domènech X., Peral J. (2002) *Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents*. Water Research, **36**, 2703-2710.

Petroselli R. (1995) *Titanbit- an alternative tanning system*. Leather, April, 31-34.

Pignatello J.J. (1992) *Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide*. Environmental Science Technology, **26**, 944-951.

Pulles F. (1994) *Finishing Technology: working with the environment*. Leather, November,48-50.

Rajamani S., Gupta S. N., Mitra R. B., Schaapman J. E., Pelckmans H. H. A. (1992) *Chrome recovery and reuse in India*. Water Environment & Technology, **1**, 60-64.

Rao J. R., Chandrababu N. K., Muralidharan C., Balachandran U. N., Rao P.G. e Ramasami T. (2003) *Recouping the wastewater: a way forward for cleaner leather processing*. Journal of Cleaner Production, **11**, 591-599.

Ribeiro A. A. C. (1999) *Optimização do processo de curtume na perspectiva da redução da carga poluente e da reciclagem ou recuperação de materiais*. Tese de doutoramento, Departamento de Engenharia Biológica, Universidade do Minho.

- Rivas F. J.**, Beltrán F. J., Frades J., Buxeda P. (2001(a)). *Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent*. Water Research, **35** (2), 387-396.
- Safarzadeh-Amiri A.**, Cater S. R. (1997) *Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water*. Water Research, **31** (4), 787-798.
- Sarria V.**, Parra S., Adler N., Péringer P., Benitez N., Pulgarin C. (2002) *Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds*. Catalysis Today, **76**, 301-315.
- Sarria V.**, Deront M., Péringer P., Pulgarin C. (2003) *Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron (III) photoassisted-biological treatment*. Applied Catalysis B: Environmental, **40**, 231-246.
- Scholz W.** e Lucas M. (2003) *Techno-economic evaluation of membrane filtration for the recovery and re-use of tanning chemicals*. Water Research, **37**, 1859-1867.
- Schrank S. G.**, José H. J., Moreira R. F. P. M. e Schroder H. Fr. (2004) *Elucidation of the behaviour of tannery wastewater under advanced oxidation conditions*. Chemosphere, **56**, 411-423.
- Sedlak D. L.** e Andren A. W. (1991) *Oxidation of chlorobenzene with Fenton's Reagent*. Environmental Science Technology, **25**, 772-782.
- Shalan H. F.**, Sorour M. H., Tewfik S. R. (2001) *Simulation and optimization of a membrane system for chromium recovery from tanning wastes*. Desalination, **141**, 315-324.
- Sierras T.**, Martínez M. A., Orgilés A. C., Ferrer J., Morales G., e Otero J. (1997) *Recuperación de cromo y energía a partir de residuos de piel curtida*. MECANIPEL, Diciembre, 29-33.
- Silva C. A.**, Madeira L. M., Boaventura R. A., Costa C. A. (2004) *Photo-oxidation of cork manufacturing wastewater*. Chemosphere, **55**, 19-26.
- Sims A. F. E.** (1983) *Industrial effluent treatment with Hydrogen Peroxide*. Chemistry and Industry, 555-558.

Sivakumar V., Sundar V. J., Rangasamy T., Muralidharan C., Swaminathan G. (2005) *Management of total dissolved solids in tanning process through improved techniques*. Journal of Cleaner Production, **13**, 7, 699-703.

Song Z., Williams C. J., Edyvean R. G. (2004) *Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation*. Desalination, **164**, 249-259.

Sreeram K. J e Ramasami T. (2003) *Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium*. Resources, Conservation and Recycling, **38**, 185-212.

Steensen M. (1997) *Chemical oxidation for the treatment of leachate-process. Comparison and results from full-scale plants*. Water Science and Technology, **35** (4), 249-256.

Stoop M. L. M. (2003) *Water management of production systems optimized by environmentally oriented integral chain management: case study of leather manufacturing in developing countries*. Technovation, **23**, 265-278.

Sun Y., Pignatello J. J. (1993) *Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2-4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV*. Environmental Science Technology, **27**, 304-310.

Suresh V., Kanthimathi M., Thanikaivelan P., Rao J. R., Nair B. U. (2001) *An improved product-process for cleaner chrome tanning in leather processing*. Journal of Cleaner Production, **9**, 483-491.

Suthanthararajan R., Ravindranath E., Chitra K., Umamaheswari B., Ramesh T., Rajamani S. (2004) *Membrane application for recovery and reuse of water from treated tannery wastewater*. Desalination, **164**, 151-156.

Swaminathan K., Sandhya S., Sophia A. C., Pachhade K., Subrahmanyam Y. V. (2003) *Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous-hydrogen peroxide system*. Chemosphere, **50**, 619-625.

Sykes G. (1997) *Leatherboard manufacture*. World Leather, April, 83-87.

Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S. N. (2001) *A comparative study on oxidation disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton Reagent*. Water Research, **35** (9), 2129-2136.

- Tang** W. Z., Huang C. P. (1997) *Stoichiometry of Fenton's reagent in the oxidation of chlorinated aliphatic organic pollutants*. Environmental Technology, **18**, 13-23.
- Tang** W. Z. e Tassos S. (1997) *Oxidation kinetics and mechanisms of trihalometanes by Fenton' reagent*. Water Research, **31** (5) 1117-1125.
- Tate** S. J. (1994) *Fleshings: tallow recovery by mechanical means*. World Leather, November, 35-36.
- Tavani** E. L., Lacour N. A. (2001) *Making of iron (III) tanning salts from a waste of the titanium recovery by the sulphate process*. Material Chemistry and Physics, **72**, 380-386.
- Taylor** M. M., Diefendorf E. J. e Marmer W. N. (1991) *Efficiency of enzymic solubilization of chrome shavings as influenced by choice of alkalinity-inducing agents*. JALCA, **86**,199-207.
- Teel** A. L., Warberg C. R., Atkinson D. A., Watts R. J. (2001) *Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene*. Water Research, **35** (4), 977-984.
- Teel** A. e Watts R. (2002) *Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent*. Journal of Hazardous Materials, **B94**, 179-189.
- Thanikaivelan**. Palanisamy, Rao J. R., Balachandran U. N. e Ramasami T. (2004) *Progress and recent trends in biotechnological methods for leather processing*. Trends in Biotechnology, **22** (4), 181-188.
- Varona** F., Lombrãña J. I., de Luis A. M. (1998) *Oxidation Kinetics of phenolic compounds with Fe/ H₂O₂ in the treatment of industrial wastewater. analysis of different behaviour of species Fe(II) and (Fe(III))*. Chempor'98 – 7ª Conferência Internacional de Engenharia Química, Lisboa.
- Vella** P. A. e Munder J. A. (1991) *Toxic pollutant destruction: a comparison of potassium permanganate, Fenton's reagent and chloride dioxide on the oxidation and toxicity of substituted phenols*. Symposium "Emerging technologies for hazardous waste management", Atlanta, Georgia.

Vella P. A. e Munder J. A. (1992) *Uses of $KMnO_4$, H_2O_2 and ClO_2 in wastewater applicatios*. Proceedings of Chemical Oxidation: Technologies for the Nineties, Eckenfelder W. W., Bowers A. R., Roth J. A. (Eds.), 222-238.

Venkatadri R. e Peters R. W. (1993) *Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/ Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent and Titanium Dioxide-Assisted Photocatalysis*. Hazardous Wastes & Hazardous Materials, **10** (2), 107-149.

Vidal G., Nieto J., Cooman K., Gajardo M., Bornhardt C. (2004) *Unhairing effluents treated by an activated sludge system*. Journal of Hazardous Materials, **B112**, 143-149.

Viero A. F., Mazzarollo A. C. R, Wada K., Tessaro I. C. (2002) *Removal of hardness and COD from retanning treated effluent by membrane process*. Desalination, **149**, 145-149.

Walling C. (1975) *Fenton's Reagent revisited*. Accounts of Chemical Research, **8**, 125-131.

Wiemann M., Schenk H. e Hegemann W. (1998) *Anaerobic treatment of tannery wastewater with simultaneous sulphide elimination*. Water Research, **32** (3), 774-780.

Wlassics I., Alfieri M. e Visentin W. (1995) *Hydrogen peroxide with Cu^{2+} oxidises chlorinated wastes*. Chemical Technology Europe, 28-31.

Wu K., Xie Y., Zhao J., Hidaka H. (1999) *Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **144**, 77-84.

Xu X.-R., Zhao Z.-Y., Li X.-Y., Gu J. D. (2004) *Chemical oxidative degradation of methyl tert-butyl ether in aqueous solution by Fenton's reagent*. Chemosphere, **55**, 73-79.

Zhao X.-K., Yang G.-P. Yang Y.-J., Gao X.-C. (2004) *Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **161**, 215-220.

Zepp R. G., Faust B. C., Hoigné J. (1992) *Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction*. Environmental Science Technology, **26** (2), 313-319.

Zhu W., Yang Z., Wang L. (2001) *Application of ferrous hydrogen peroxide for treatment of DSC-acid manufacturing process wastewater*. Water Research, **35** (8), 2087-2091.

APÊNDICE I - Processo Produtivo de uma Unidade de Curtumes

Neste Apêndice descreve-se, resumidamente, o processo produtivo de uma unidade de curtumes de couro curtido ao crómio e principais resíduos por ela produzido.

1. **Recepção** – As peles, geralmente compradas no estado verde, salgado (peles em bruto submetidas a um processo de conservação por salmoura após a esfolia), são recepcionadas através de um controlo adequado da sua qualidade, do peso total e do peso por peça. Após a recepção e quando necessário, as peles são aparadas, sendo então constituídos lotes para a produção com base na origem das peles e no seu peso por peça. Da aparação referida resultam resíduos sólidos vulgarmente designados por *retalhos cabelo*.
2. **Ribeira** – Nesta fase a pele é submetida a processos físico-químicos e mecânicos para limpeza, rehidratação e desencalagem das peles, processando-se parte destas operações em meio aquoso dentro dos fulões. Esta fase subdivide-se em:
 - **Molho** – Com esta operação pretende-se que a pele restabeleça o seu estado de hidratação (repõe a água perdida no processo de conservação) e sejam removidos os produtos adicionados à pele

para a sua conservação e resíduos susceptíveis de degradação. A lavagem inicial é realizada com 200% de água a 20°C. Os produtos químicos utilizados podem ser tensioactivos, electrólitos, preparados de enzimas, bactericidas, etc , e a operação dura entre 6 a 48 horas.

- Caleiro – Consiste num tratamento à pele em meio alcalino de modo a proceder à sua depilação, caso desejada, e ao relaxamento da sua estrutura fibrosa com uma saponificação de parte da gordura natural da pele. Opera-se normalmente com 150% de água a 25°C, cerca de 16 a 48 horas com rodagens e repousos intermitentes. É seguido de uma lavagem com água para eliminação das substâncias provenientes da depilação. Alguns produtos utilizados neste processo são hidróxido de cálcio, sulfureto de sódio, sulfidrato de sódio, aminas, etc..
- Descarna mecânica – Trata-se de um processo de remoção mecânica das gorduras aderentes à pele e do tecido subcutâneo, por acção de um rolo de lâminas. São produzidos resíduos sólidos genericamente designados por raspa tripa.

3. Curtimenta ou Curtume – As peles provenientes da fase anterior-peles em tripa- seguem para a fase de curtimenta, onde são tratadas em meio aquoso, de modo a ficarem termicamente estáveis e resistentes à putrefacção. Esta fase consiste basicamente nos seguintes processos:

- Desencalagem – Tem como finalidade a eliminação do excesso de cal e a remoção de produtos alcalinos absorvidos na estrutura fibrilar ou unidos quimicamente à pele, recorrendo-se a lavagens e a produtos químicos, desencalantes, cuja função é originar compostos solúveis em água, que possam ser eliminados nas lavagens posteriores.

As lavagens são realizadas a 35°C, sendo o banho despejado e preparado novo banho com 50 a 100% de água no qual se adicionam os produtos desengalantes.

Durante este processo efectua-se uma correcção de pH (aproximadamente igual a 8), de forma a neutralizar a pele para o processo seguinte – purga.

O tempo em que ocorre este processo varia entre 20 a 120 min e utilizam-se sais de amónio, bissulfito de sódio, ácidos fracos, etc.

- Purga – Este tratamento é geralmente efectuado no mesmo banho da desengalagem, durante 15 a 60 min. Consiste num tratamento enzimático que provoca a degradação parcial das proteínas que não são colagénio, melhorando a flor da pele e a elasticidade da mesma. Relaxa a estrutura da pele e elimina restos de epiderme, pêlo e gorduras. Para finalizar esta operação executam-se sempre uma ou duas lavagens à pele.
- Piquelagem – Tem como objectivo reduzir o pH da pele em tripa para valores entre 2,5 e 4,5 , conforme o agente de curtume que se utilizar. A acidificação da pele é feita com ácido forte para preparação das fibras da pele para um melhor atravessamento/penetração dos agentes de curtume. É também adicionado sal para evitar e controlar os inchamentos da pele. Daí que nesta fase sejam descarregados efluentes ácidos e contendo quantidades importantes de cloretos.

Os ácidos mais usais são o sulfúrico e o fórmico e duração da operação pode ser entre 1 a 4 horas, ou mesmo 16 horas com repousos intermédios.

- Curtume – Consiste numa estabilização irreversível da pele, por intermédio de substâncias que se vão ligar à estrutura do colagénio, reticulando, sem provocar alterações na estrutura das

fibras naturais, evitando a sua putrefacção. Utiliza-se para isso o agente de curtume adequado de modo a conferir à pele estabilidade térmica, resistência e outras propriedades específicas.

Existem diversos tipos de agentes curtientes e várias formas de curtimenta, dependendo sempre do produto que se utiliza, assim como do artigo final pretendido. Os produtos usados no curtume da pele são numerosos e variados podendo ser classificados em três grupos :

Produtos naturais de origem vegetal ou taninos vegetais- extractos de casca de carvalho, mimosa ou pinheiro, extractos de madeira de castanheiro e de quebracho.

Produtos minerais- sais de crómio, alumínio ou zircónio.

Produto orgânicos- aldeídos e taninos sintéticos.

As curtimentas mais usuais, neste momento, são a *curtimenta ao crómio* e a *curtimenta a vegetal*. As operações anteriores, tanto para uma como para a outra são idênticas, diferenciando-se em pequenos pormenores de aspecto técnico.

A *curtimenta ao crómio* é utilizada praticamente para todos os tipos de artigos, excepto na produção de sola, para a qual a curtimenta vegetal é insubstituível. Na curtimenta ao crómio utilizam-se sais básicos de crómio e produtos chamados basificantes, como fixadores do crómio.

Na *curtimenta a vegetal* utilizam-se diversos tipos de extractos de origem vegetal, sendo os mais conhecidos o de mimosa, o de castanheiro e o de quebracho. A fixação dos extractos vegetais é feita por aumento de temperatura e com tempo. Por isso, esta curtimenta é mais demorada. Utilizam-se por vezes produtos

especiais, chamados pré-curtientes, como aceleradores do processo.

Ambas as curtimentas podem ser complementadas com outros produtos, tais como gorduras, resinas, emascarantes e outros, com objectivos técnicos específicos.

Existem outros produtos curtientes mas, devido às suas características, somente são utilizados como complemento destas duas curtimentas.

O curtume ao crómio é sem dúvida o mais importante (em Portugal estima-se que 90% do couro produzido seja curtido com sais de cromo). No final da curtimenta a pele apresenta uma coloração azul/esverdeado resultante do crómio (III) que tem na sua estrutura, designando-se genericamente por *Wet-blue*, que não é mais do que pele curtida ao crómio no estado húmido.

Este tipo de curtimenta além de conferir a resistência desejada à putrefacção, permite ter uma base (*Wet-blue*) com a versatilidade necessária para que na etapa seguinte – o recurtume/tinturaria - se confira o conjunto de propriedades desejadas para o produto final.

Na curtimenta ao crómio, os banhos residuais são ácidos e contêm Cr(III), sulfatos, cloretos e matéria orgânica. É a fase de curtume que gera o efluente mais problemático da indústria de curtumes.

- Escorrimento – As peles depois de descarregadas do fulão e após um descanso que permite escorrer parte do banho, é escorrida entre dois filtros rotativos retirando o excesso de água, para mais fácil manuseamento em todas as operações mecânicas que se seguem.

Desta operação resulta um efluente com crómio.

- Divisão e Rebaixamento – Nesta fase procede-se à regularização da pele para a espessura pretendida no produto final.

Divisão- A pele é dividida pela espessura em duas partes por acção de uma lâmina de aço. A parte superior da pele, cuja espessura se pretende acertar, é constituída pela flor e é a zona mais nobre; a outra parte (lado da carne) poderá ser ainda aproveitada após uma adequada aparação, donde resultam resíduos sólidos normalmente designados por retalhos curtidos.

Rebaixamento- A parte nobre da pele anteriormente dividida não apresenta ainda uma espessura uniforme ao longo da pele, de forma que terá que ser raspada pelo lado da carne, contra um rolo de lâminas até se obter a espessura realmente pretendida, o que equivale praticamente à espessura final da pele.

São obtidos resíduos sólidos ricos em crómio denominados de *raspas de wet-blue* e *croutes*.

4. Pós-curtume ou Recurtume/Tinturaria –Tratamentos sequenciais em meio aquoso com um conjunto muito variado de produtos químicos de forma a conferir o conjunto de características técnicas desejadas para o couro. Os tratamentos referidos são:

- Neutralização e Recurtume - A neutralização consiste na eliminação dos ácidos contidos na pele (peles curtidas ao crómio apresentam geralmente um valor de pH entre 3,5-4) e ajustamento do pH para valores que permitam os tratamentos posteriores (4,5 a 6), enquanto que o recurtume tem como objectivo conferir ao couro determinadas características, dependendo do artigo a fabricar.

Estes processos podem ser muito elaborados ou não, dependendo de vários factores, tais como a origem da pele, tipo de pele e

qualidade desta, da espessura de trabalho, do toque e macieza pretendidos, da compacidade desejada, do tipo de tingimento, etc.

Na neutralização os produtos que se usam são os chamados neutralizantes, existindo nesta gama de produtos uma grande diversidade, sempre usados com fins técnicos muito específicos. Os mais usados são sais, por serem os mais baratos, entre eles o bicarbonato de sódio e o formiato de sódio.

No recurtume podem ser utilizados produtos muito diversos, com finalidades técnicas muito específicas, sendo os mais usados os *extractos vegetais, taninos naturais ou sintéticos, resinas diversas, aldeídos, sais minerais, etc.*

- Tingimento – Consiste em conferir à pele uma cor, superficial ou totalmente penetrada, utilizando para tal *corantes* apropriados. Estes são de composição química bastante variada, mas podem ser definidos genericamente como substâncias orgânicas naturais ou sintéticas, solúveis em meio ácido, básico ou neutro.

No caso dos tingimentos vazados, a quantidade de corantes a utilizar é mais elevada, podendo nalguns casos ser o triplo da quantidade de um tingimento superficial. Por norma, as cores escuras, assim como as mais intensas e vazadas, requerem uma maior quantidade de corante.

Para intensificar as cores, por vezes utiliza-se a chamada remontagem, que é na realidade um re-tingimento.

Os corantes para se fixarem à pele necessitam de uma adição de ácido, sendo normalmente utilizado o *ácido fórmico* devido às suas características químicas.

- Engorduramento: Esta operação visa a incorporação de substâncias gordas na pele, (as quais são diferentes da gordura natural da pele), lubrificando a flor e a estrutura interna da pele, para que a pele ao secar não fique dura, dando maleabilidade e flexibilidade, assim como determinado toque, ao mesmo tempo que lhe confere resistências mecânicas (ao rasgo, à tracção e à rotura, etc.).

Os produtos utilizados são *gorduras e óleos*, que podem ser de origem animal, vegetal, mineral, ou sintéticos e que existem no mercado puras ou em misturas, ou a gordura refinada proveniente da raspa tripa.

As quantidades utilizadas dependem muito do artigo a obter, assim como das operações anteriores, do tipo de pele, da sua espessura e das gorduras utilizadas.

Por norma, estas gorduras necessitam de ser fixadas à pele, o que é feito com adição de ácidos, geralmente o *ácido fórmico*, em fulão, com uma emulsão de água e óleo, a 50-60°C, durante 30 a 40 minutos.

- Secagem – Uma vez que todo o processo de tinturaria é efectuado em meio aquoso é necessário proceder, a posteriori, à secagem das peles. Nesta fase, as peles são submetidas às seguintes operações:

Escorrimento e alisamento- Terminadas as operações no fulão, a que vulgarmente se chama a fase húmida, as peles devem repousar empilhadas algumas horas, o que pode ser feito em cavalete, ou em paletes.

Esse repouso visa essencialmente aumentar a concentração de produtos na pele, por escorrimento natural da água em excesso, melhorando desta forma a fixação dos produtos. Este repouso é

fundamental para uma boa qualidade da pele. As operações de escorrer e de estirar são realizadas numa máquina que se chama de escorrer e estirar, ou então as duas operações podem ser feitas em separado, em máquinas específicas para o efeito. O que se pretende é retirar o excesso de água à pele, atenuando-se as rugas e outras irregularidades, preparando-a assim para a secagem.

Secagem - Esta operação serve, como o nome indica, para secar a pele, preparando-a para a chamada fase seca, onde são feitos os acabamentos.

Hoje em dia, na maioria dos casos, inicia-se esta operação com uma pré-secagem em vazio em que, por aquecimento e efeito de vácuo, se retira à pele a maior quantidade de água, após o que se segue a secagem ao ar, na qual as peles são penduradas em varas fixas ou móveis.

Por vezes, as peles são introduzidas em túneis de secagem em que, por meio de ventilação e calor, se acelera o processo de secagem.

Existem outros tipos de secagem em máquinas específicas. Em curtimenta vegetal, a secagem deve ser muito controlada devido às características desse tipo de curtimenta, nunca devendo ser utilizada a secagem por vácuo, devido às suas condicionantes técnicas, sendo a principal a temperatura de contracção.

5. **Acabamento** – Nesta fase a pele é submetida a uma série de operações mecânicas e à aplicação de composições apropriadas com o fim de a tornar mais resistente superficialmente, de a valorizar melhorando o seu aspecto e conferindo-lhe efeitos de moda pretendidos. Referem-se em seguida algumas dessas operações:

- Amaciamento – Batimento mecânico da pele para lhe dar um tacto mais maleável já que após a secagem a pele fica rígida.
- Aparação – Ligeira aparação da pele para melhorar o seu aspecto e para facilitar algumas das operações mecânicas seguintes. Esta operação gera resíduos sólidos genericamente designados por *aparas crust*.
- Lixagem – Acção mecânica de uma lixa apropriada, que é aplicada sobre o carnaz ou sobre a flor (lado do pêlo), de forma a conferir ao artigo um aspecto característico ou preparar a pele para posteriores aplicações de acabamento.
- Prensagem – Aplica-se pressão em prensa aquecida, de pratos ou contínua, que vai conferir ao couro certos efeitos superficiais, tais como brilho, tacto, gravação, etc.

A aplicação das composições de acabamento pode ser efectuada de várias formas, conforme o artigo em causa e o objectivo pretendido: pulverização à pistola, cortina, através de rolos, etc.

Tem-se assim a pele acabada, ou o couro propriamente dito.

APÊNDICE II – Agentes de recurtume/tinturaria

Neste Apêndice apresentam-se algumas informações relativas aos agentes de recurtume/tinturaria utilizados.

- Acid Black 210

Relativamente ao corante Acid Black 210, de nome comercial NEGRO INFOCOLOR GTN, a empresa que o comercializa (*General Quimica*) não forneceu dados relevantes acerca das suas propriedades físico-químicas.

- Bordeaux BV

O corante Bordeaux BV (RESACOR BORDEAUX BV da L&S Dyes and Chemicals) é o Acid Red 119, de acordo com o C.I.. A sua solubilidade na água é 15 g/L.

- Extracto de acácia

O extracto de Acácia utilizado (MIMOSA SCRD da S. C. Raoul-Duval & Cie) apresenta-se sob a forma de um pó castanho avermelhado com 92-94% de matéria activa.

- Relugan RE

O Relugan RE (BASF Curtex S.A.) é um poliacrilato em água. Apresenta-se sob a forma de um líquido de cor amarelada, com solubilidade ilimitada em

água. A 20°C, a massa volúmica e a viscosidade são 1,2 g/cm³ e 220 S, respectivamente.

- Lipsol EMK

O Lipsol EMK (BASF Curtex S.A.) é um óleo sulfitado de cor acastanhada, com 76-80% de matéria activa.

APÊNDICE III - Métodos de Análise e Equipamento

MÉTODOS DE ANÁLISE

Ao longo do trabalho recorreu-se à utilização de diversos métodos analíticos, que a seguir se descrevem.

1. Determinação da Carência Química de Oxigénio (CQO)

A matéria orgânica e inorgânica oxidáveis podem ser avaliadas em termos da sua carência química de oxigénio determinando a quantidade de oxidante que é necessária para oxidar a matéria presente e expressar os resultados em termos de quantidade equivalente em oxigénio. As amostras são oxidadas pelo dicromato de potássio em excesso e em presença de um catalisador (sulfato de prata) e sulfato de mercúrio (II). A digestão, em refluxo fechado e meio fortemente ácido sulfúrico é efectuada durante duas horas à temperatura de 150°C num termo-reactor modelo ECO 16 da Velp Científica, seguindo-se a determinação colorimétrica do dicromato de potássio residual num espectrofotómetro Hach DR2000 (Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, 1998).

2. Avaliação da Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO)

Para a determinação da carência bioquímica em oxigénio (CBO) utilizou-se um equipamento manométrico BSB BOD 602 da WTW, através de um teste em que se mede o oxigénio utilizado para a degradação bioquímica durante um

período de incubação específico, usualmente 5 dias (Método 5210 B, Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, 1998).

Seguindo o procedimento indicado pelo fabricante, a amostra apropriadamente diluída era incubada durante 5 dias a pH neutro, termostaticada a 20°C e com agitação. Os microorganismos consomem o ar do espaço livre da garrafa e libertam dióxido de carbono, que reage com o KOH colocado na tampa da garrafa. Assim se cria um vazio que é indicado no manómetro de mercúrio.

O valor final de CBO₅ é proporcional ao vazio produzido e obtém-se multiplicando o valor da leitura manométrica por um factor que depende do volume de amostra analisada. Estes factores indicados pelo fabricante apresentam-se na tabela A.III.1.

Tabela A.III.1 – Volumes de amostra a utilizar e factores multiplicativos para a determinação da CBO₅

CBO5 (mg/L)	V_{amostra} (mL)	Factor multiplicativo
40	432	1
80	365	2
200	250	5
400	164	10
800	97	20
2000	43,5	50
4000	22,7	100

3. Determinação do Conteúdo em Carbono Orgânico Total (COT)

O teor em carbono orgânico total (COT) resulta da presença de uma grande variedade de compostos orgânicos em diferentes estados de oxidação e, contrariamente à CQO e CBO não depende do estado de oxidação da matéria orgânica e não sofre influência de compostos inorgânicos ou de outros elementos químicos como o azoto e o hidrogénio que também se encontram nos compostos orgânicos. Para que a quantidade de carbono orgânico possa ser avaliada quantitativamente é necessário converter as moléculas orgânicas presentes na amostra numa forma simples, como o dióxido de carbono. Neste trabalho usou-se a oxidação catalítica a alta temperatura (680°C), em que o dióxido de carbono formado após a oxidação da matéria orgânica é arrefecido e seco e posteriormente encaminhado por uma corrente gasosa para um analisador de gases por infravermelho não dispersivo onde é detectado (Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, 1998).

A análise do COT processa-se em duas fases:

1. determinação do carbono total por oxidação catalítica;
2. determinação do carbono inorgânico por acidificação da amostra, transformando todo o carbono inorgânico que se encontra sob a forma de carbonato e bicarbonato em dióxido de carbono.

Reagentes e soluções

- Solução mãe padrão para carbono total – solução de hidrogenoftalato de potássio.
- Solução mãe padrão para carbono inorgânico – solução de hidrogenocarbonato e carbonato de sódio.
- Ácido fosfórico concentrado

Procedimento experimental

A amostra apropriadamente diluída foi analisada num analisador de COT Shimadzu 5000 A, procedendo-se de acordo com as instruções do fabricante, calculando-se o valor de COT pela diferença entre o conteúdo em carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI) determinados.

Os valores de concentração obtidos resultaram de cálculos realizados pelo aparelho com base na aplicação da curva de calibração adequada a cada caso.

4. Determinação do conteúdo em Sólidos

A definição de sólidos refere-se à matéria suspensa ou dissolvida presente nas amostras. A designação de sólidos totais corresponde ao resíduo resultante da evaporação da água livre, oclusa e de cristalização dos sais, a de sólidos suspensos corresponde à porção de sólidos que fica retida num filtro de porosidade definida e a designação de sólidos voláteis corresponde à fracção perdida por calcinação (método 2540 Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 1998).

4.1 Sólidos totais

Para a determinação dos sólidos totais uma toma de 50 ml de água residual foi seca em estufa a 105°C até peso constante em cápsula de porcelana previamente pesada, após ter sido calcinada em mufla a 550°C durante 1 hora. Depois de arrefecer em excicador pesou-se o resíduo da secagem.

O teor em sólidos totais, expresso em g/L, determina-se do seguinte modo:

$$ST = \frac{(M_2 - M_1) * 1000}{V} \quad (\text{equação A.III.1})$$

em que M_2 representa a massa da cápsula com resíduo após secagem a 105°C (g), M_1 a massa da cápsula vazia (g) e V o volume da toma de amostra (mL).

4.2 Sólidos Suspensos Totais

Para a determinação de sólidos em suspensão uma toma de 10 mL de água residual foi sujeita a filtração sob vácuo usando um filtro de fibra de vidro (\varnothing 47 mm e porosidade 1,2 μm), previamente lavado e calcinado em mufla durante 1 hora a 550°C. O resíduo retido no filtro foi seco em estufa a 105°C até peso constante, durante uma noite, e pesado após arrefecimento em exsiccador.

O teor da amostra em sólidos suspensos totais (SST) foi obtido de forma semelhante ao usado na equação A.III.1, considerando agora M_2 a massa do filtro com resíduo seco (g) e M_1 a massa do filtro (g).

4.3 Sólidos Suspensos Voláteis

O filtro com o resíduo resultante do procedimento usado na determinação do teor em sólidos suspensos (Apêndice III, secção 4.3) foi calcinado em mufla a 550°C até peso constante, sendo posteriormente arrefecido em exsiccador e pesado.

O conteúdo em sólidos suspensos voláteis (SSV) foi calculado a partir de uma expressão idêntica à equação A.III.1, em que M_2 representa a massa do filtro com resíduo seco (g) e M_1 a massa do filtro com resíduo calcinado.

5. Determinação de Azoto total. Método Kjeldahl

O azoto total Kjeldahl inclui o conjunto de compostos orgânicos nitrogenados e amoniacais presentes na água. O método analítico baseia-se na transformação em amoníaco dos compostos de origem biológica (proteínas, aminoácidos), mas não de compostos nitrogenados normalmente de origem industrial, nas formas de azida, azo, hidrazona, nem de nitratos e nitritos.

A determinação do azoto total Kjeldahl (NTK) foi realizada de acordo com o Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, 1998.

6. Determinação do Conteúdo em Fenóis

A determinação do conteúdo em fenóis foi realizada pelo método fotométrico directo (método 5530 D Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, 1998).

EQUIPAMENTO DE ANÁLISE

O equipamento de análise utilizado no decorrer deste trabalho foi o seguinte:

- Aparelho para avaliação da carência bioquímica de oxigênio modelo BSB BOD 602 da WTW
- Aparelho para medição de COT modelo 5000 A da Shimadzu
- Bloco de digestão para determinação da carência química de oxigênio modelo ECO 16 da Velp Científica
- Digestor de azoto Kjeldahl da Trade Raypa
- Espectrofotômetro de absorção atômica GBC, modelo 902
- Espectrofotômetro DR 200 marca HACH
- Espectrofotômetro UV-Vis. modelo 160A da Shimadzu
- Medidor de pH modelo Inolab Level 2 da WTW
- Analisador de O₂ modelo HI9142 da Hanna.

Além deste equipamento de análise, utilizou-se equipamento normal de laboratório.

APÊNDICE IV – Experimentação Factorial

Qualquer estratégia experimental destinada a estudar um dado problema implica trabalho quase sempre com várias variáveis, podendo cada uma delas influenciar o resultado.

A forma tradicional consiste no estudo de uma variável de cada vez, fazendo-a variar dentro de uma gama determinada de valores, mantendo todas as outras variáveis constantes. A partir destas observações verifica-se a existência, ou não, de uma relação quantitativa entre a variável e a resposta e o modelo matemático a que obedecem (linear, quadrático, etc.). Este processo além de ser pouco eficiente, pois requer observações separadas para cada variável é incapaz de detectar interacções entre as variáveis na resposta final. Estas interacções existentes entre as variáveis, podem conduzir a efeitos maiores ou menores do que aqueles que se verificariam se as variáveis actuassem separadamente.

Um dos objectivos da experimentação factorial é determinar, com um mínimo de esforço, os efeitos de cada factor e interacções dentro da gama de valores ensaiados. Os ensaios devem ser conduzidos por forma a reunir informação suficiente para decidir quantos e quais os factores e interacções que são significativos e se é ou não necessário considerar um modelo mais complexo (envolvendo um maior número de factores e interacções) a fim de descrever convenientemente o fenómeno em estudo. Para tal será necessário recorrer a técnicas estatísticas - análise de variância (Barker, 1985). Assim, existem várias análises estatísticas, mostrando como os dados podem ser manipulados, aproveitando toda a informação, de forma a conseguir resultados bastante satisfatórios.

Na experimentação factorial analisam-se os resultados dos diferentes ensaios em conjunto e não os resultados de cada ensaio isoladamente.

Optou-se, portanto, por seguir a estratégia da experimentação factorial.

1. Planeamento

- A. Escolher os parâmetros e o tipo de resposta para o sistema a estudar; se forem muitos parâmetros a análise final pode tornar-se bastante complexa devendo considerar-se a hipótese de se realizar mais do que um desenho factorial;
- B. Definir limites para os parâmetros;
- C. Construir um desenho factorial $2^{(n)}$ de n variáveis a 2 níveis simétricos (-1/+1), analisando a hipótese de fraccionar o desenho para reduzir o número de experiências a realizar se estiverem envolvidos muitos parâmetros (5 ou mais), desprezando o efeito das interacções entre três ou mais factores (Box et al, 1978);
- D. Possibilidade de expandir o desenho para os pontos estrela formando um desenho composto centrado (CCD), sendo os novos limites definidos pela expressão $\alpha=2^{(n-p)/4}$ em que n é o número de variáveis e p o número de partições realizadas.

2. Procedimento experimental

Realizar aleatoriamente as experiências definidas no desenho factorial, assim como as réplicas do ponto médio (mínimo de três) que permitem estabelecer os erros experimentais associados ao sistema em estudo.

3. Análise de resultados

- A. Para conhecer os efeitos e interações com influência no sistema em estudo, constrói-se um algoritmo de Yates ou uma tabela de contrastes, com base nas respostas obtidas (Box et al, 1978).

O algoritmo de Yates baseia-se na construção de uma tabela com uma disposição padrão dos ensaios realizados para o desenho factorial a dois níveis: a primeira coluna da matriz do desenho factorial deve constar de sinais negativos e positivos alternadamente, a segunda coluna de pares sucessivos de sinais negativos e positivos, a terceira coluna de quatro sinais negativos alternando com quatro sinais positivos e assim sucessivamente até à coluna n onde a $2^{(n-1)}$ sinais negativos sucedem-se $2^{(n-1)}$ sinais positivos. Os sinais referem-se aos limites $-1/+1$ do desenho factorial a dois níveis. Por fim associa-se-lhe uma outra coluna com os valores das respostas do sistema e mais n colunas cujos cálculos permitem conhecer os efeitos e interações associando a cada valor o efeito definido pelo sinal positivo.

Os primeiros quatro valores da coluna 1 obtêm-se adicionando pares sucessivos de valores das respostas que constam da respectiva coluna e os seguintes por subtração; a coluna 2 é obtida do mesmo modo utilizando agora os valores da coluna 1, a coluna 3 a partir dos da 2, e assim sucessivamente até à coluna n . O valor correspondente a cada efeito de factor ou interacção de factores obtém-se pela divisão do valor da coluna n pelo da coluna divisor, sendo o valor da primeira célula $2^{(n)}$ e o das restantes $2^{(n-1)}$. A identificação do tipo de efeito obtém-se através da coluna em que aparece o sinal positivo na matriz inicial (Box et al, 1978).

A importância dos efeitos ou interações, determina-se através da análise de variâncias ANOVA: calcula-se a razão entre a variância de cada efeito ou interacção e a variância do erro encontrada para as réplicas do ponto médio (F) e compara-se com o valor tabelado ($F_{\text{crítico}}$). Se o valor de F for

superior ao valor tabelado F_{crit} , para igual número de graus de liberdade e um determinado intervalo de confiança, então esse factor ou interacção têm influência no sistema em estudo.

- B. Para o caso do desenho factorial expandido, construindo uma nova matriz em que se incluem os valores da resposta obtidos para todos os ensaios experimentais (desenho factorial a dois níveis, expansão e réplicas do ponto zero) e os níveis correspondentes de cada factor, pode-se determinar os coeficientes da equação polinomial de 2º grau que descreve o sistema estudado. Na equação A.IV.1 apresenta-se o polinómio que representa um desenho factorial expandido de três variáveis sendo y a resposta do modelo, x_i o valor de cada factor e b_i os coeficientes que se calculam por regressão múltipla.

$$y_i = b_0 + b_1x_{1i} + b_2x_{2i} + b_3x_{3i} + b_{11}x_{1i}^2 + b_{22}x_{2i}^2 + b_{33}x_{3i}^2 + b_{13}x_{1i}x_{3i} + b_{23}x_{2i}x_{3i} + b_{12}x_{1i}x_{2i}$$

(equação A.IV.1)

A representação gráfica para o modelo polinomial é uma representação tridimensional de superfícies de resposta, sendo avaliada a variação da resposta do sistema com a variação de dois dos factores mantendo o restante num valor constante.

A análise estatística do modelo é feita através do teste F da variância e do coeficiente de correlação.

A variável F relaciona a variância associada ao modelo com a variância associada ao erro experimental, sendo dada pela equação

$$F = \frac{SQ_{mod} / m}{SQ_{exp} / n}$$

(equação A.IV.2)

em que $SQ_{\text{mod}} = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y}_{\text{rep}})^2$ e $SQ_{\text{exp}} = \sum_{i=1}^n (\bar{y}_{\text{rep}} - y_i)^2$ sendo \hat{y}_i o valor

estimado pelo modelo para cada conjunto de valores de variáveis, y_i o valor experimental de cada conjunto de valores de variáveis e \bar{y}_{rep} a média dos valores experimentais das réplicas do ponto médio; m e n são os graus de liberdade do cálculo das variâncias que se definem do seguinte modo: m é o número de graus de liberdade para o cálculo do desvio dos valores estimados e corresponde à diferença entre o número de ensaios diferentes e o número de coeficientes do modelo; n representa o número de graus de liberdade para o cálculo do erro experimental e corresponde ao número de ensaios repetidos (n° total de ensaios - n° de ensaios diferentes). Se o valor de F for inferior ao valor tabelado F_{crit} , para igual número de graus de liberdade e um determinado intervalo de confiança, indica uma elevada probabilidade de o modelo encontrado ser o adequado para o sistema em estudo.

A medida de ajuste do modelo aos resultados experimentais é avaliada pelo valor do coeficiente de correlação (Passarinho, 2002).

APÊNDICE V – Resultados experimentais dos ensaios de degradação biológica

Tabela A.V.1 – Valores experimentais de CQO, COT e respectivas % de remoção e de SST e SSV obtidos no ensaio de degradação biológica do efluente.

tempo (d)	CQO (g/L)	COT (g/L)	% remoção CQO	% remoção COT	SST (g/L)	SSV (g/L)
0	3,4	1,27	0,0	0,0	1,88	1,05
1	2,98	1,00	12,4	21,3	2,01	1,11
1,4	2,28	0,63	32,9	50,6	2,26	1,23
2	1,81	0,55	46,8	56,8	2,19	1,26
3	1,61	0,455	52,6	64,3	2,43	1,55
4	1,58	0,47	53,4	63,2	2,50	1,48
5	1,44	0,43	57,6	66,3	2,42	1,64
6	1,36	0,47	60,1	63,2	2,86	1,79
7	1,14	0,37	66,5	70,7	2,68	1,69
8	0,98	0,36	71,2	71,4	2,65	1,75
9	0,96	0,36	71,9	71,8	2,45	1,69
10	0,94	0,35	72,4	71,8	2,61	1,63
12	0,96	0,37	71,8	71,1	2,53	1,72
13	1,00	0,38	70,5	70,2		
15	1,04	0,36	69,4	72,0		
16	1,01	0,35	70,4	72,8		

Tabela A.V.2 – Valores experimentais de CQO, COT e respectivas % de remoção e de SSV obtidos no ensaio de degradação biológica do efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH = 3,5, [H₂O₂] = 0,5x C_{esteq.} e R = 1:10).

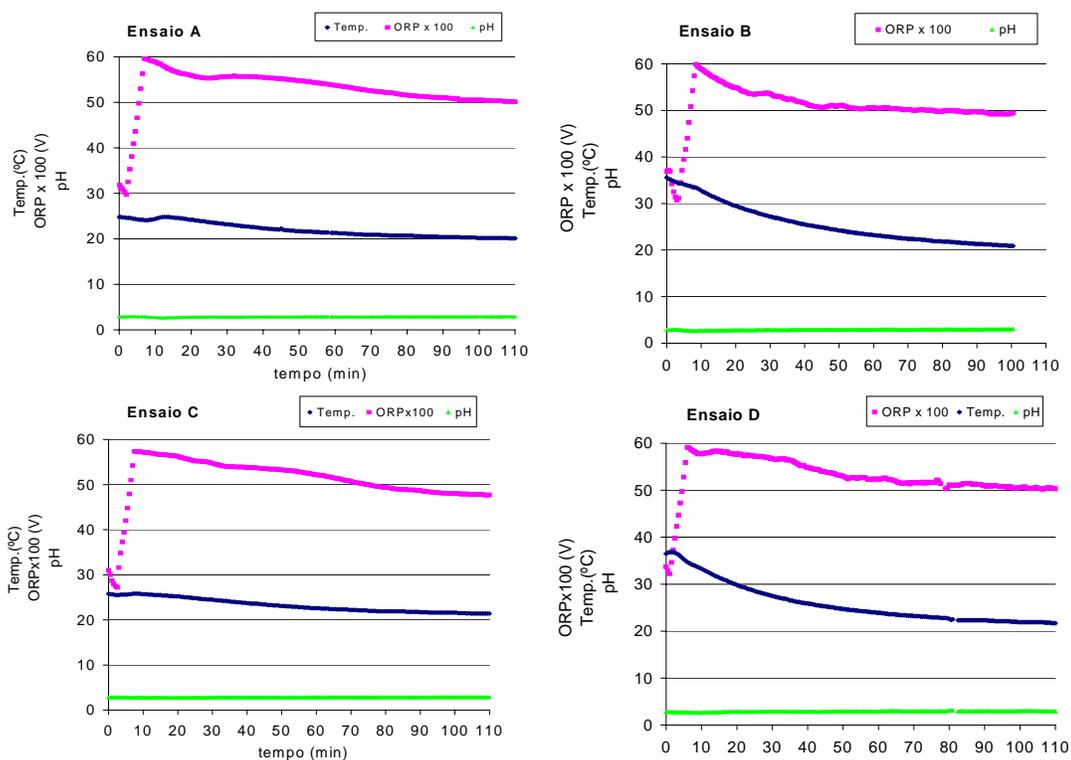
tempo (d)	CQO (g/L)	COT (g/L)	% remoção CQO	% remoção COT	SSV (g/L)
0	1,34	0,58	0,0	0,0	1,05
0,4	1,12	0,48	26,4	30,3	1,11
1	0,83	0,30	36,7	51,4	1,23
2	0,66	0,26	36,2	54,54	1,26
3	0,47	0,19	49,8	64,9	1,55
4	0,46	0,18	57,7	62,3	1,48
5	0,44	0,19	59,1	66,6	1,64
6	0,42	0,18	59,3	67,4	1,79
7	0,44	0,18	62,6	69,1	1,69
8	0,40	0,164	64,0	71,0	1,75
9	0,38	0,15	62,0	70,40	1,69
10	0,39	0,16	66,1	70,5	1,63
11	0,39	0,15	62,5	68,95	1,72
12	0,38	0,15	63,6	70,15	

Tabela A.V.3 – Valores experimentais de CQO, COT, respectivas % de remoção e de SSV obtidos no ensaio de degradação biológica do efluente submetido a pré-oxidação Fenton (temperatura = 20°C, pH = 3,5, [H₂O₂] = C_{esteq.} e R = 1:10).

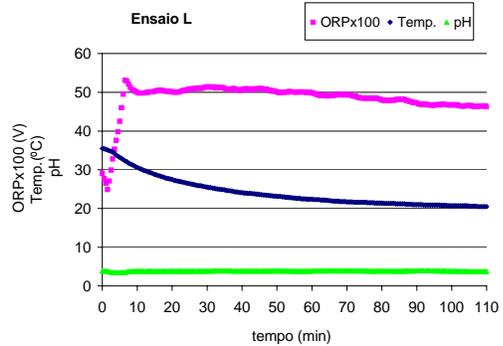
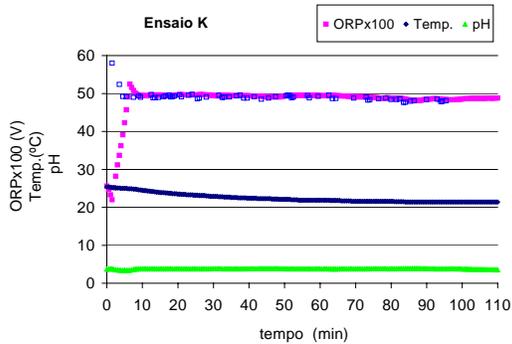
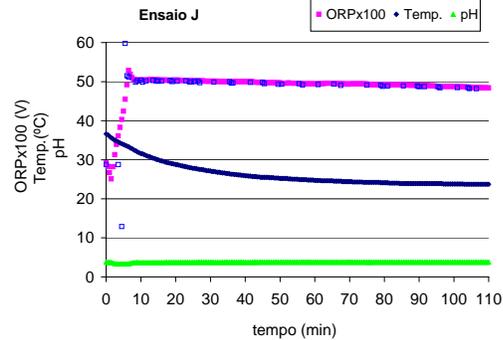
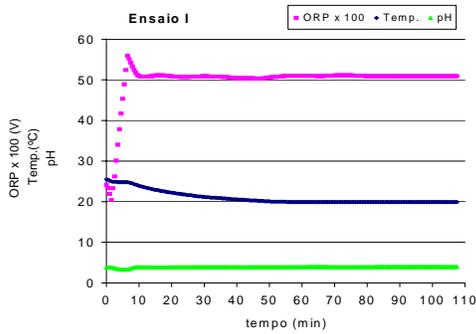
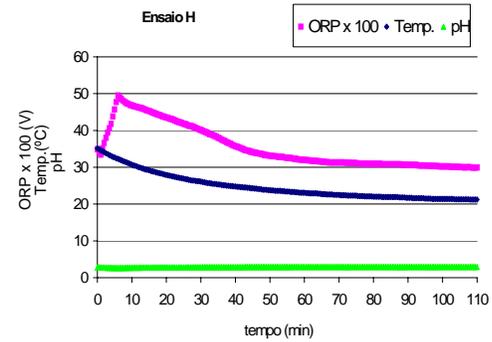
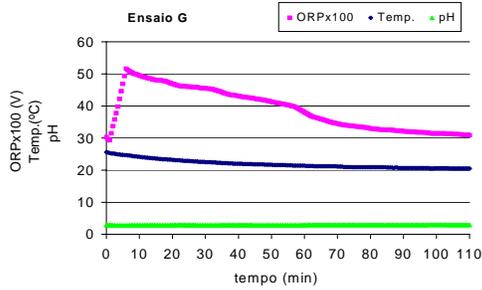
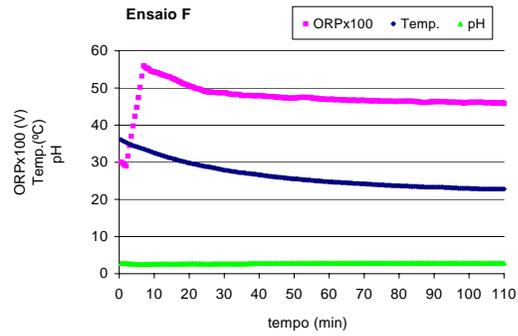
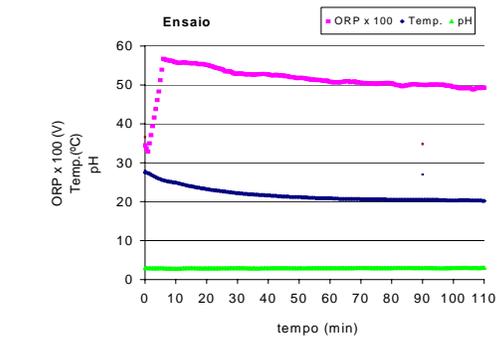
tempo (d)	CQO (g/L)	COT (g/L)	% remoção CQO	% remoção COT	SSV (g/L)
0	0,44	0,2847	0,0	0,0	1,83
0,3	0,324	0,1985	12,4	21,3	1,94
1	0,2785	0,1385	32,9	50,6	1,84
1,3	0,2806	0,1294	46,8	56,8	2,18
2	0,2208	0,0998	52,6	64,3	2,2
3	0,186	0,1073	53,4	63,2	2,52
4	0,18	0,0952	57,6	66,3	2,38
5	0,179	0,0928	60,1	63,2	2,545
6	0,1647	0,088	66,5	70,7	2,52
7	0,1585	0,0827	71,2	71,4	3,125
8	0,167	0,0842	71,9	71,8	3,08
9	0,149	0,084	72,4	71,8	2,83
10	0,165	0,0885	71,8	71,1	2,95
11	0,16	0,085			2,99
12	0,163	0,0845			3,05

APÊNDICE VI – Registo de dados obtidos ao longo do período de reacção (pH, temperatura e ORP)

Nas figuras A.VI.1 a A.VI.7 apresenta-se as variações ao longo do tempo do ORP, temperatura e pH para a oxidação com reagente de Fenton do corante Acid Black 210 (planos factoriais 2^4 e 2^3), do extracto de Acácia e da resina Relugan RE (plano factorial 2^3).



APÊNDICE VI - Registo de dados gerados ao longo do período de reacção



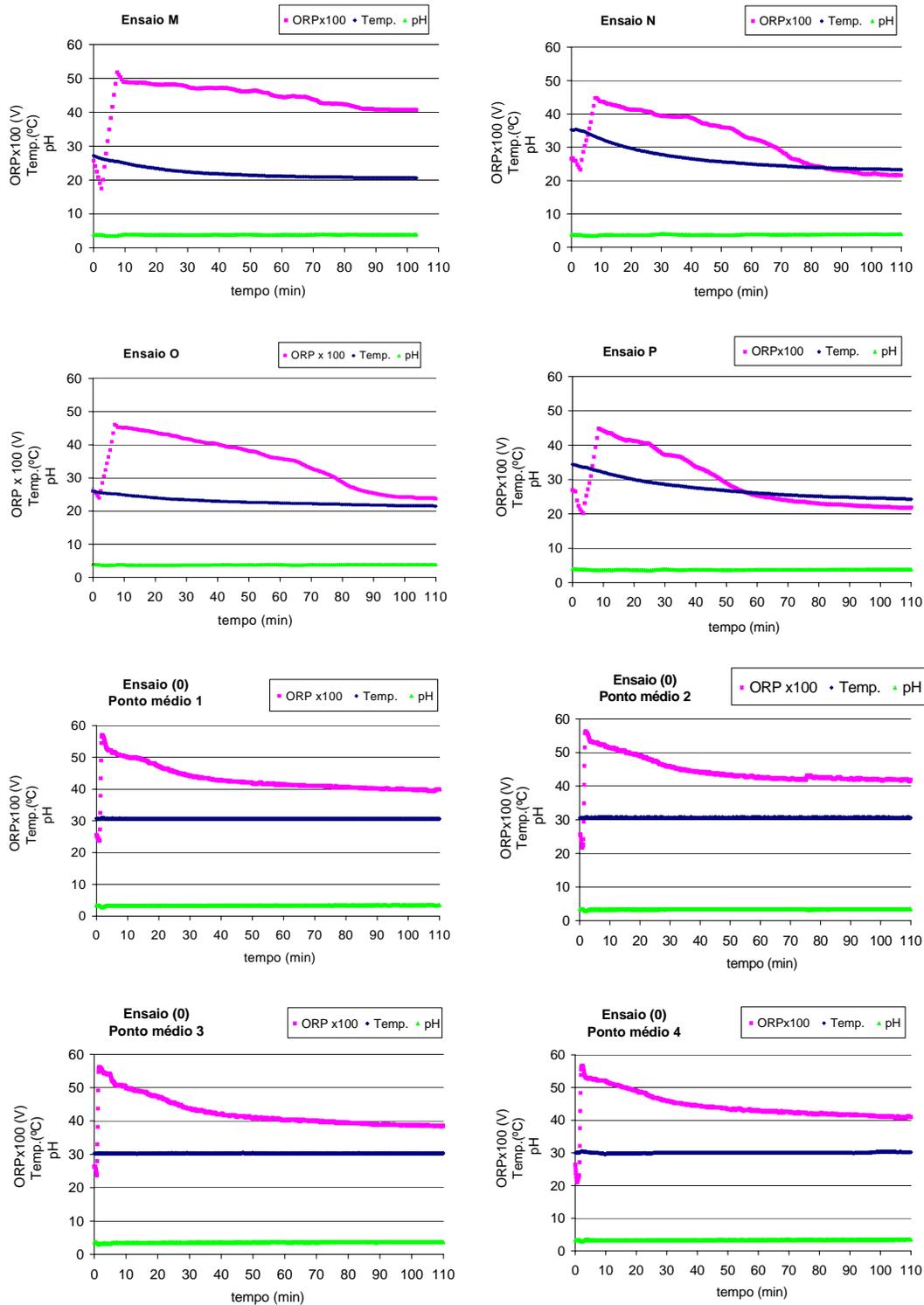


Figura A.VI.1 - Evolução temporal do ORP, temperatura e pH durante as reacções de oxidação com Reagente de Fenton do corante Acid Black 210, (ensaios A a P e pontos médios) correspondente ao plano factorial 2^4 .

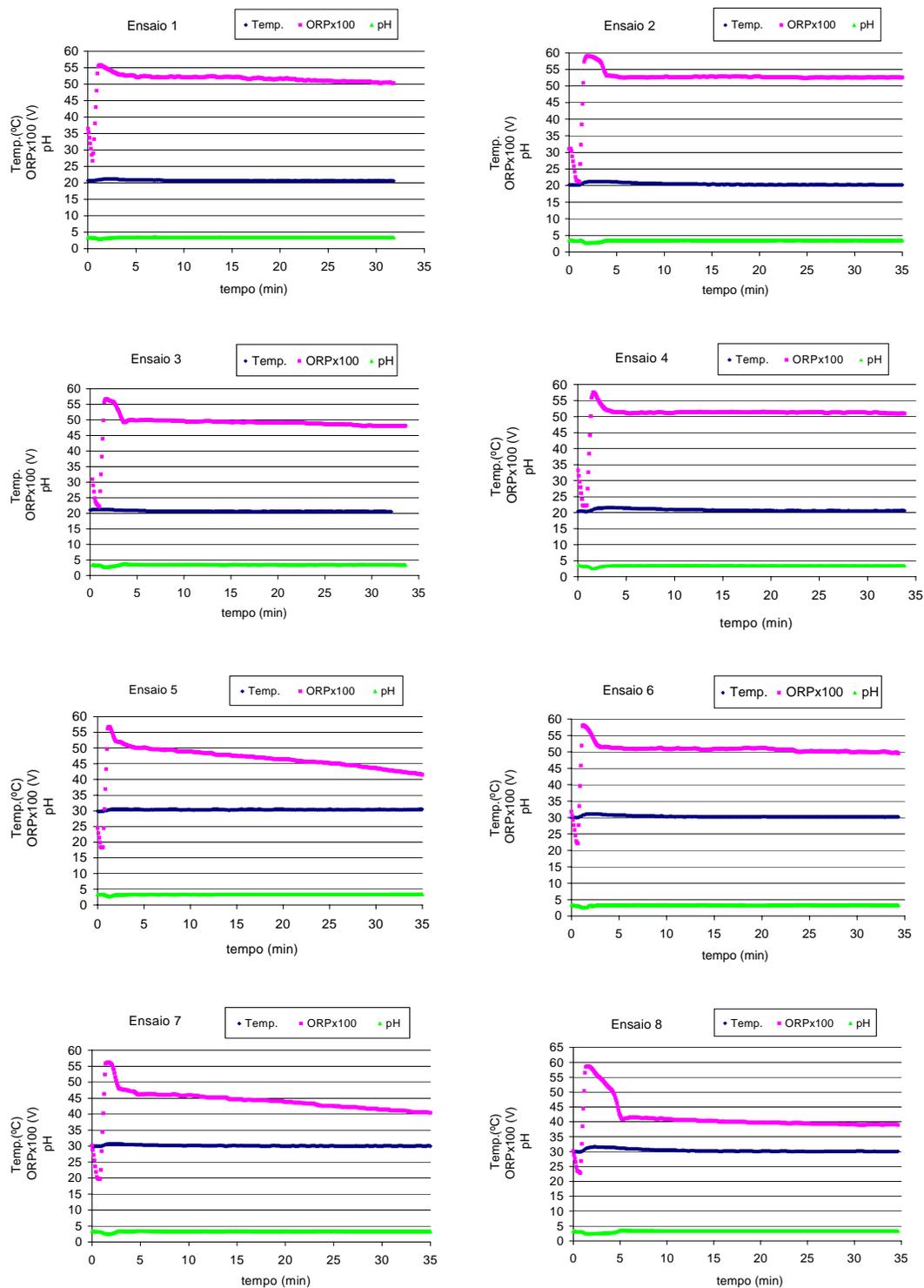


Figura A.VI.2 - Evolução temporal do ORP, temperatura e pH durante as reacções de oxidação com Reagente de Fenton do corante Acid Black 210 (ensaios 1 a 8), correspondente ao plano factorial 2^3 .

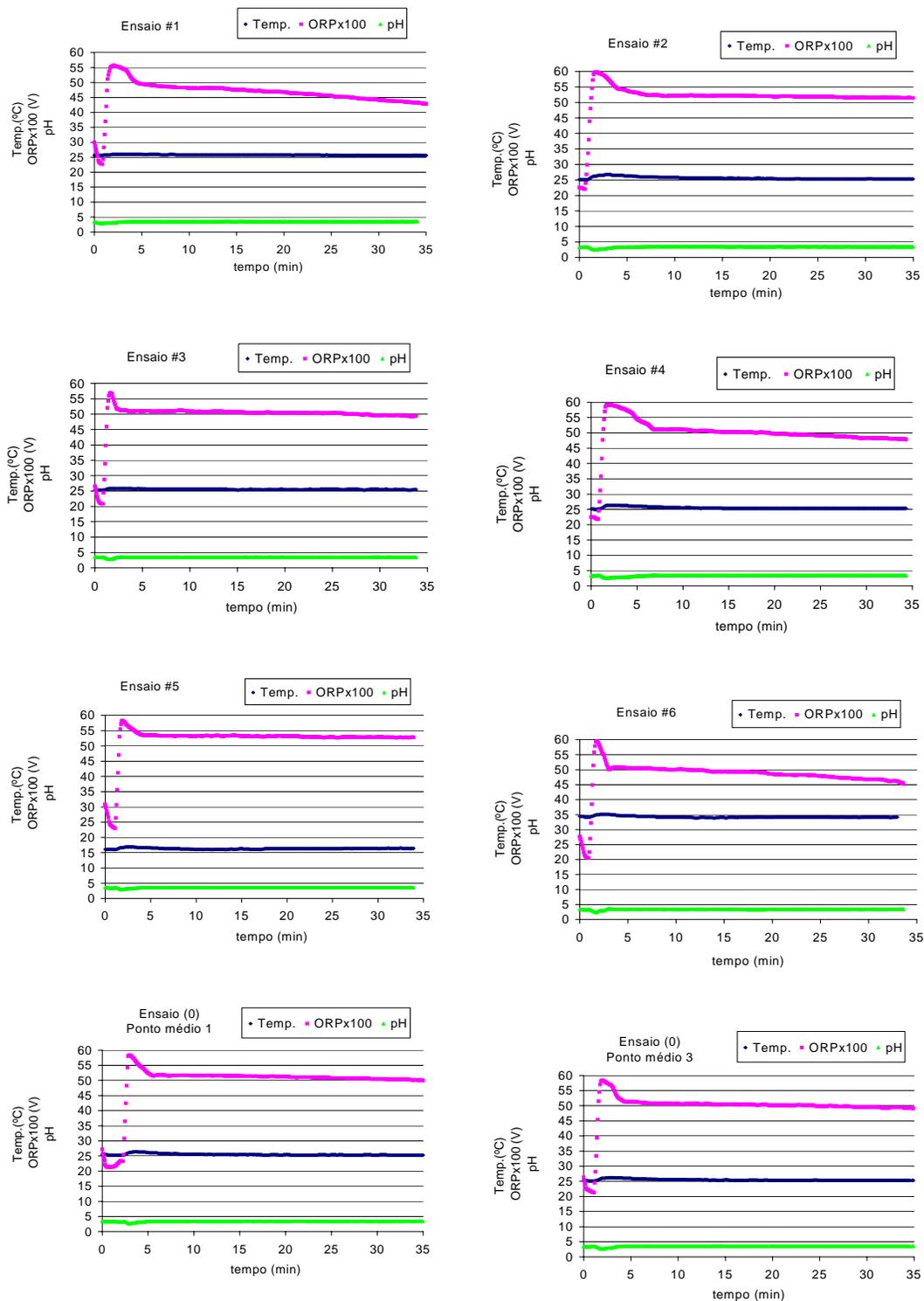


Figura A.VI.3 - Evolução temporal do ORP, temperatura e pH durante as reacções de oxidação com Reagente de Fenton do corante Acid Black 210 (ensaios #1 a #6 e pontos médios), correspondente à expansão $(-1,682/+1,682)$ do plano factorial 2^3 .

APÊNDICE VI - Registo de dados gerados ao longo do período de reacção

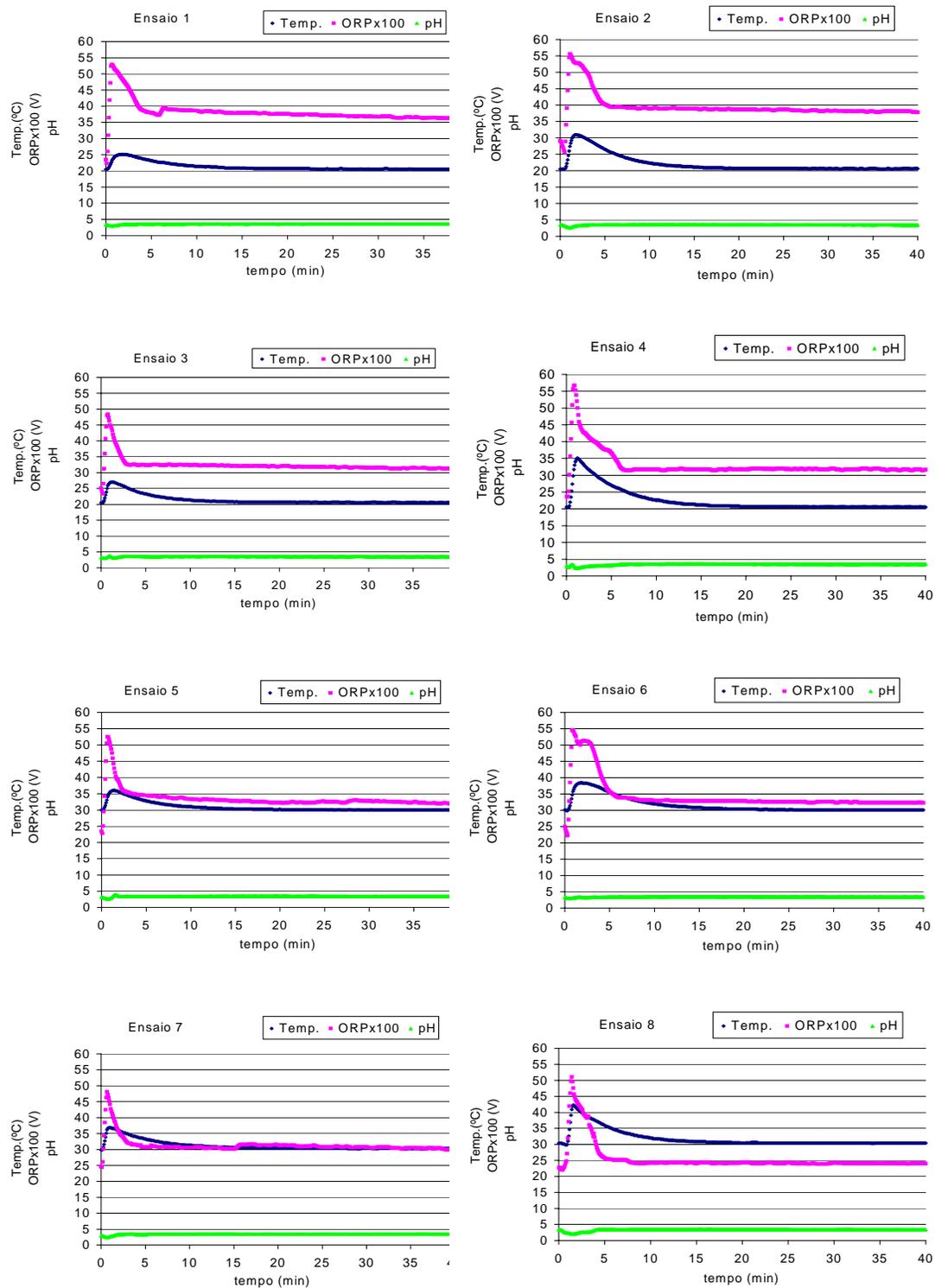


Figura A.VI.4 - Evolução temporal do ORP, temperatura e pH durante as reacções de oxidação com Reagente de Fenton do extracto de Acácia (ensaio 1 a 8), correspondente ao plano factorial 2^3 .

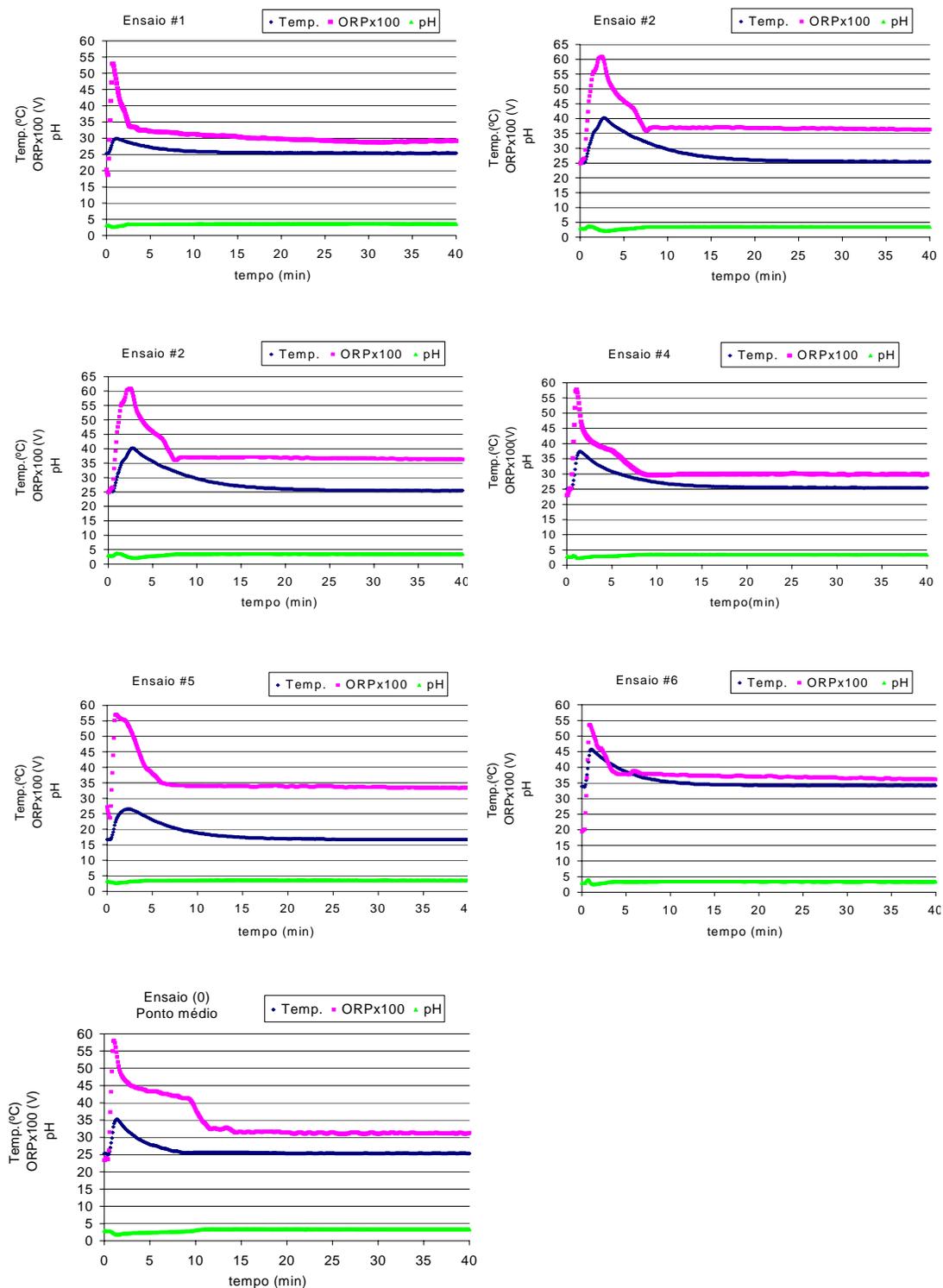


Figura A.VI.5 - Evolução temporal do ORP, temperatura e pH durante as reacções de oxidação com Reagente de Fenton do extracto de Acácia (ensaio #1 a #6), correspondentes à expansão $(-1,682/+1,682)$ e a um ponto médio do plano factorial 2^3 .

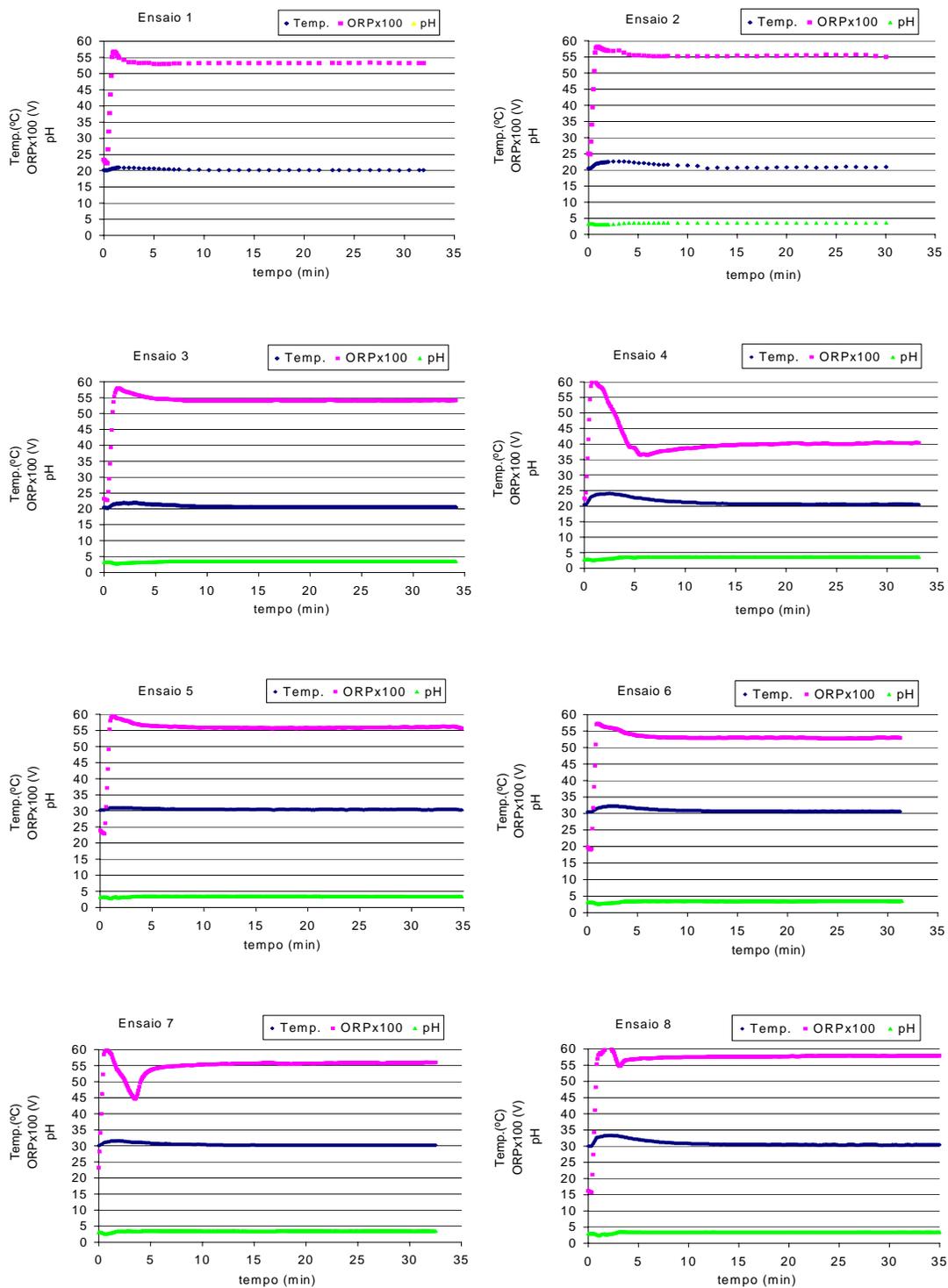


Figura A.VI.6 - Evolução temporal do ORP, temperatura e pH durante as reacções de oxidação com Reagente de Fenton da resina Relugan RE, correspondentes ao plano factorial 2^3 .

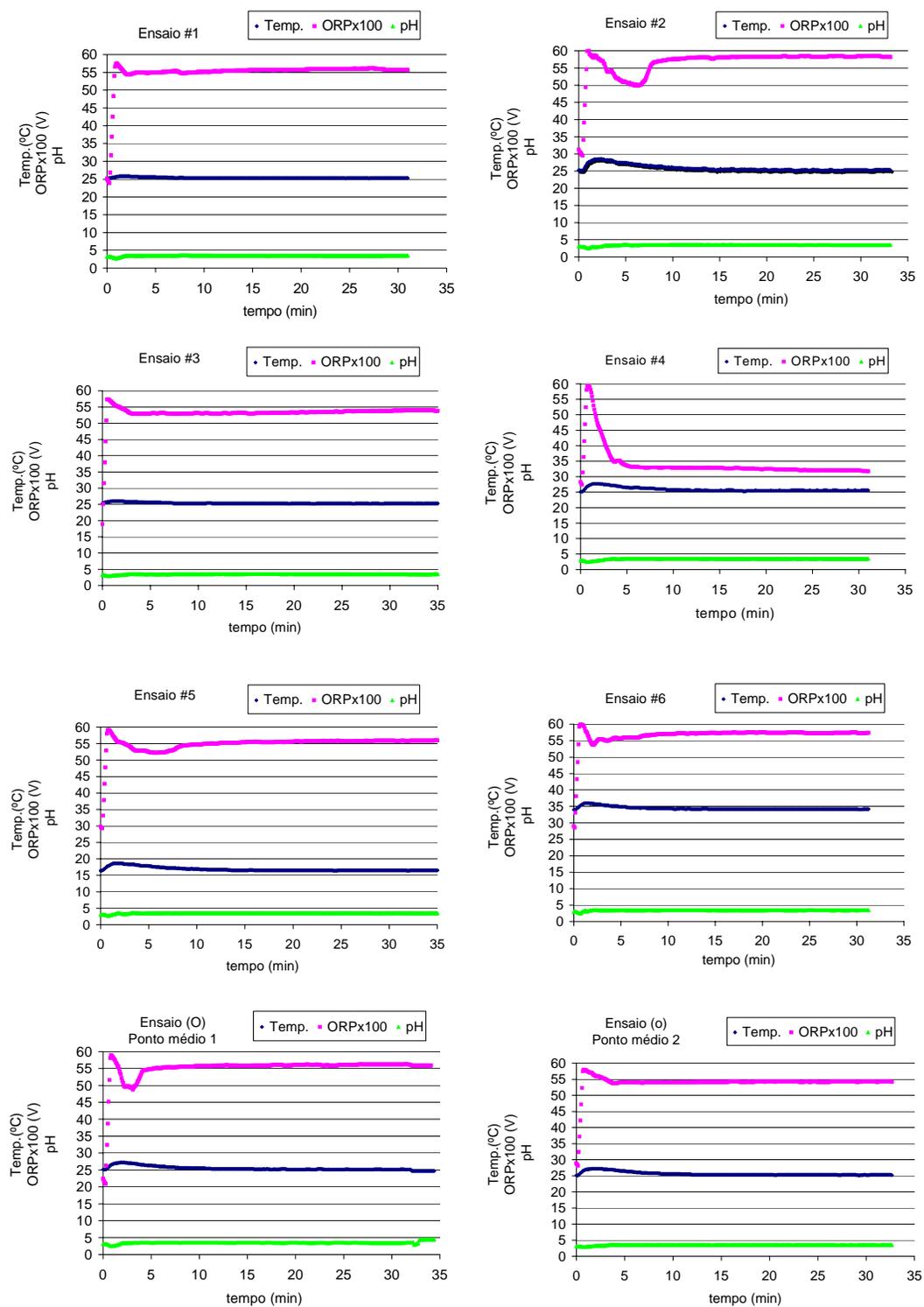


Figura A.VI.7 - Evolução temporal do ORP, temperatura e pH durante as reacções de oxidação com Reagente de Fenton da resina Relugan RE, correspondentes à expansão (-1,682/+1,682) do plano factorial 2^3

As figuras A.VI.8 e A.VI.9 traduzem a evolução dos parâmetros, ORP, temperatura e pH, no decorrer da oxidação Fenton do efluente da etapa de recurtume/tinturaria, para ensaios realizados em diferentes condições operatórias.

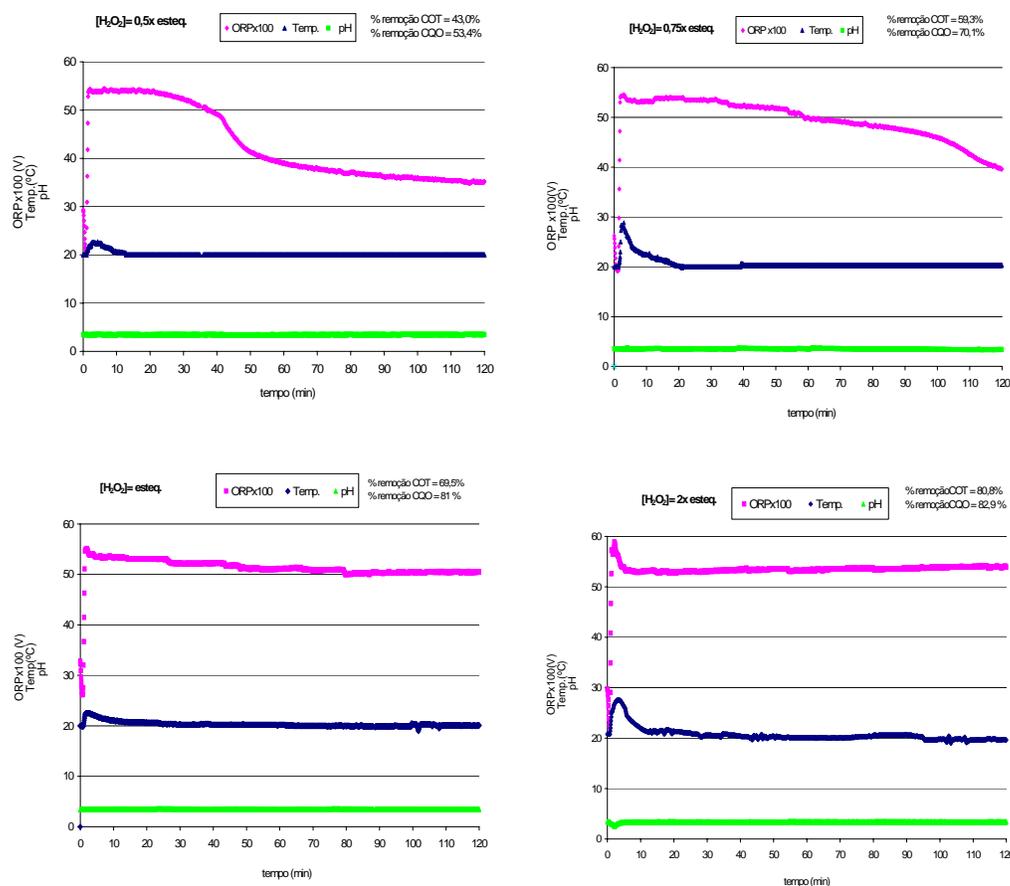


Figura A.VI.8 - Evolução temporal do ORP, temperatura e pH durante as reacções de oxidação Fenton do efluente da etapa de recurtume/tinturaria a pH 3,5, temperatura = 20°C, $(Fe^{2+}:H_2O_2)=1:10$ e $[H_2O_2] = 0,5x C_{esteq}$, $0,75x C_{esteq}$, C_{esteq} e $2x C_{esteq}$.

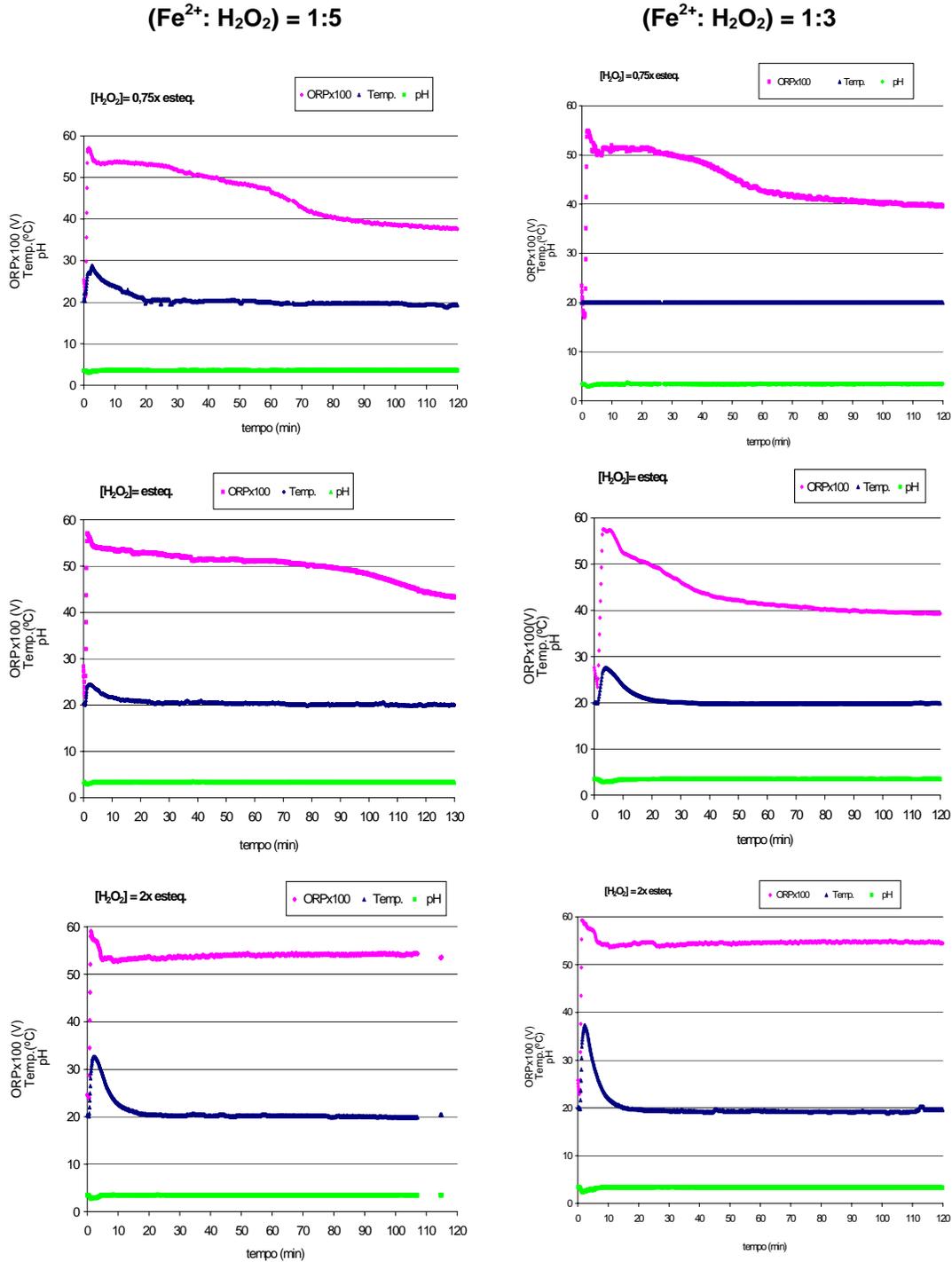


Figura A.VI.9 - Evolução temporal do ORP, temperatura e pH durante as reacções de oxidação Fenton do efluente da etapa de recurtume/tinturaria a pH 3,5, temperatura = 20°C, $(\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2) = 1:5$ e $1:3$ com $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,75x C_{\text{esteq.}}$, $C_{\text{esteq.}}$ e $2x C_{\text{esteq.}}$.