



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

DÉBORA BARBOSA PAVÃO

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE CURTUME LOCALIZADA NA REGIÃO METROPOLITANA DO RS POR ELETROFLOCULAÇÃO

CERRO LARGO

2018

DÉBORA BARBOSA PAVÃO

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE CURTUME LOCALI-
ZADA NA REGIÃO METROPOLITANA DO RS POR ELETROFLOCULAÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito para obtenção do grau de bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientador: Prof. Ma. Aline Raquel Müller Tones

Co-orientadora: Prof. Dra. Alcione Aparecida de Almeida Alves

CERRO LARGO

2018

PROGRAD/DBIB - Divisão de Bibliotecas

Pavão, Débora Barbosa
Tratamento de efluente de uma indústria de curtume
localizado na região metropolitana do RS por
eletrofloculação/ Débora Barbosa Pavão. -- 2018.
61 f.:il.

Orientador: Aline Raquel Müller Tones.
Co-orientador: Alcione Alves de Almeida.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de , Cerro
Largo, RS, 2018.

1. Efluente de curtume. 2. Eletrofloculação. 3. DCCR.
4. Desejabilidade global. 5. Análise estatística. I.
Tones, Aline Raquel Müller, orient. II. Almeida, Alcione
Alves de, co-orient. III. Universidade Federal da
Fronteira Sul. IV. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA - BACHARELADO

Ministério da Educação
Universidade Federal da Fronteira Sul

Campus Cerro Largo
Rua Major Antônio Cardoso, 592
Cerro Largo-RS CEP 97900-000

(51) 3339-3900
www.ufff.edu.br

Acadêmico: Débora Barbosa Pavão

Título do Trabalho: Tratamento de efluente de uma indústria de curtume localizada na região metropolitana do RS por eletrofloculação.

Banca Examinadora:

Prof.^a Ma. Aline Raquel Müller Tones - Orientadora

Prof.^a Dra. Alcione Aparecida de Almeida Alves - Co-orientadora

Prof.^a Dra. Juliana Schöntag

Cerro Largo, 12 de Março de 2018.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me manter equilibrada, dar-me sabedoria e iluminar meus passos durante esta caminhada.

Agradeço imensamente aos meus pais Osvaldino da Luz Pavão e Lucia Barbosa Pavão pelo apoio incondicional durante todos esses anos.

Ao meu namorado Ranieri França por toda paciência, amor e apoio em todos os momentos.

Aos meus irmãos Letícia, Cléber, Tiago, Elza, Jonas e Everton pelas risadas compartilhadas e apoio constante.

As minhas companheiras da Engenharia Aline Schonarth, Diana Bär e Natali Bagatini por todos os momentos compartilhados durante a graduação.

A Laura Behling minha companheira de laboratório e de apartamento por compartilhar as dificuldades e conquistas.

A professora .Ma. Aline Raquel Müller Tones pela orientação e apoio nos momentos de dificuldade.

A professora Dr^a . Alcione Alves de Almeida pela co-orientação e sugestões realizadas.

Aos professores da UFFS que contribuíram de alguma forma para o meu aprendizado.

A todos que de alguma forma contribuíram com a realização deste conquista, agradeço imensamente!

RESUMO

A indústria de curtume é um dos principais setores da economia brasileira, no entanto é considerada altamente poluidora devido à complexidade dos efluentes gerados nos processos produtivos em virtude do alto teor de matéria orgânica, sólidos, óleos e graxas, cromo, entre outros. Desta forma, este estudo visa avaliar a eficiência o tratamento de eletrofloculação (EF) com o uso de eletrodos de alumínio por meio da remoção das variáveis dependentes cor aparente, turbidez e Demanda Química de oxigênio (DQO), sob diferentes condições das variáveis independentes: corrente elétrica, tempo de tratamento e distância entre os eletrodos. Realizou-se o planejamento experimental 2^3 , incluindo 6 ensaios nos pontos axiais e 3 ensaios no ponto central, de acordo com o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) totalizando 17 ensaios. Por meio da ANOVA, comprovou-se com confiabilidade de 95 %, a influência das variáveis independentes na máxima remoção das variáveis dependentes. A função desejabilidade global determinou uma condição otimizada com corrente de 3,99 A, tempo de tratamento 4,8 min e distância entre os eletrodos de 6,52 cm, com isso alcançou-se um remoção de 94,2 % da cor aparente, 94,3 % para a turbidez e 74,02 % para a DQO, a qual reforça a viabilidade da EF como tecnologia de tratamento de águas residuais de curtume.

Palavras-chave: Efluente de curtume. Eletrofloculação. DCCR. Análise estatística.

ABSTRACT

The tannery industry is one of the main sectors of the Brazilian economy, however it is considered highly polluting due to the complexity of the effluents generated in the production processes due to the high content of organic matter, solids, oils and greases, chromium, among others. So, this study aims to evaluate the efficiency of electroflocculation (EF) treatment with the use of aluminum electrodes by removing the dependent variables apparent color, turbidity and Chemical Demand of Oxygen (COD) under different conditions of the independent variables: electrical current, treatment time and distance between the electrodes. The experimental design was 2^3 , including 6 tests at the axial points and 3 tests at the central point, according to the Rotational Central Compound Design (DCCR), totaling 17 trials. Through ANOVA, the influence of the independent variables on the maximum removal of the dependent variables was confirmed with 95% reliability. The overall desirability function determined an optimized condition with current of 3.99 A, treatment time of 4.8 min and distance between the electrodes of 6.52 cm, whereby a removal of 94.2% of the apparent color was achieved, 94.3% for turbidity and 74.02% for COD, which reinforces the viability of EF as a tanner wastewater treatment technology.

Key-words: Tanning Effluent. Electroflocculation. DCCR. Statistical analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma esquemático da fabricação do couro - operações de ribeira, curtimento e acabamento molhado	13
Figura 2 - Fluxograma esquemático da fabricação do couro - operações de acabamento.....	13
Figura 3 - Reator eletroquímico (batelada) utilizado no processo de EF.....	19
Figura 4 - Efluente de indústria de curtume não tratado (bruto).....	29
Figura 5 - Reator eletroquímico (batelada).....	30
Figura 6 - Gráfico de Pareto para cor aparente	38
Figura 7 - Gráfico de Pareto para turbidez.....	39
Figura 8 - Superfície de resposta e perfil de contorno em relação à redução da variável dependente cor aparente	40
Figura 9 - Superfície de resposta e perfil de contorno em relação à redução da variável dependente turbidez.....	40
Figura 10 - Gráfico valores previstos x valores observados	42
Figura 11- Gráfico de Pareto da DQO	42
Figura 12- Superfície de resposta e perfil de contorno em relação a redução da variável DQO.....	44
Figura 13 - Otimização simultâneas das variáveis dependentes por meio da função Desejabilidade Global, para EF com uso de eletrodos de sacrifício de Al.....	45
Figura 14 - Superfície de resposta e perfil de contorno da desejabilidade global.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Consumo de água em curtumes	12
Tabela 2 - Padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos Classe II.....	28
Tabela 3 - Padrões de emissão para DBO, DQO e SS.....	28
Tabela 4 - Níveis Estudados para as Variáveis Independentes da Matriz	32
Tabela 5 - Parâmetros físico-químicos analisados.....	33
Tabela 6 - Caracterização físico-química do efluente de curtume.....	34
Tabela 7 - ANOVA do modelo previsto para a redução da cor aparente e turbidez pelo tratamento de EF a um nível de 95 % de significância ($p \leq 0,5$).....	39
Tabela 8 - ANOVA para a variável DQO a um nível de significância de 95%.....	43
Tabela 9 - Resultados alcançados utilizando a otimização.....	46
Tabela 10 - Caracterização do efluente de curtume após a EF	47

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Matriz DCCR	31
Quadro 2 - Resultados da remoção média (%) dos parâmetros analisados após a EF..	36

LISTA DE EQUAÇÕES E REAÇÕES

Reação 1 - Reação de oxidação que ocorre no ânodo	18
Reação 2 - Reação de redução ocorre no cátodo.....	18
Reação 3 - Reação geral durante a hidrólise.....	18
Equação 1 - Modelo geral para a eficiência da EF.....	32

LISTA DE ABREVIATURAS

Al – Alumínio
ANOVA – Análise de variância
CE – Condutividade elétrica
CE – Condutividade elétrica
CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CIBC – Centro das Indústrias de Curtume do Brasil
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente
DBO – Demanda bioquímica de oxigênio
DCCR – Delineamento Central Composto Rotacional
DQO – Demanda química de oxigênio
EF - Eletrofloculação
ETE – Estação de Tratamento de Efluentes
Fe - Ferro
MSH – Material solúvel em hexano
NaCl – Cloreto de sódio
OD – Oxigênio dissolvido
pH – Potencial de hidrogênio
SD – Sólidos dissolvidos
SDF – Sólidos dissolvidos fixos
SDV – Sólidos dissolvidos voláteis
SS – Sólidos suspensos
SSed – Sólidos sedimentáveis
SSF – Sólidos suspensos fixos
SSV – Sólidos suspensos voláteis
ST – Sólidos totais
STF – Sólidos totais fixos
STV – Sólidos totais voláteis
TOG – Teor de óleos e graxas
UFFS – Universidade Federal da Fronteira Sul

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
1.1 OBJETIVOS.....	9
1.1.1 Objetivo Geral	9
1.1.2 Objetivos Específicos	9
2 REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1 INDÚSTRIA DE CURTUME	11
2.1.1 Efluente proveniente da indústria de curtume	14
2.2 TECNOLOGIAS CONVENCIONAIS APLICADAS AO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA DE CURTUME	15
2.2.1 Tratamento preliminar	15
2.2.2 Tratamento primário	16
2.2.3 Tratamento secundário	16
2.2.4 Tratamento terciário	17
2.2 ELETROFLOCULAÇÃO	18
2.2.1 Aplicação da eletrofloculação no tratamento de efluentes industriais	20
2.2.2 Parâmetros que influenciam a eletrofloculação	21
2.2.3 Vantagens e desvantagens da eletrofloculação	22
2.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	23
2.4.1 pH	23
2.4.2 Turbidez	23
2.4.3 Cor aparente	24
2.4.4 Sólidos	24
2.4.5 TOG	25
2.4.6 CE	25
2.4.7 OD	26
2.4.8 DQO	26
2.4.9 Absorvância	27
2.5 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL.....	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 EFLUENTE	29
3.2 MÓDULO EXPERIMENTAL.....	30
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	30

3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	31
3.5 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	32
3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE CURTUME BRUTO	34
4.2 APLICAÇÃO DA ELETROFLOCULAÇÃO	36
4.2.1 Eficiência na remoção da cor aparente, turbidez e DQO.....	36
4.2.2 Otimização do processo da EF.....	37
4.2.2.1 Análises da cor aparente e turbidez.....	38
4.2.2.2 Análise da DQO.....	41
4.2.3 Desejabilidade global.....	44
4.2.4 Validação do modelo proposto.....	46
5 CONCLUSÃO	49

1 INTRODUÇÃO

A preocupação mundial com o meio ambiente cresce a cada dia a medida em que as atividades agrícolas e o desenvolvimento industrial tornam os problemas ambientais maiores e mais frequentes, devido à disposição inadequada de resíduos sólidos e o lançamento de efluentes em corpos hídricos.

Dentre as diversas atividades desenvolvidas pelos seres humanos, as indústrias são consideradas grandes consumidoras de recursos hídricos. O processo industrial pode utilizar a água tanto como matéria-prima, incorporada ao produto final, como como no processamento da matéria-prima e limpeza dos equipamentos. Tais usos, acabam gerando efluentes com necessidade de disposição final ambientalmente adequada (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

Para evitar a disposição de resíduos líquidos sem prévio tratamento, a legislação tem se tornado cada vez mais rígida, estabelecendo padrões ambientais para o lançamento de efluentes em corpos hídricos superficiais, com intuito de impedir o despejo de compostos orgânicos e inorgânicos prejudiciais a qualidade do ecossistema aquático.

Dentre as atividades industriais com elevado consumo de água e efluentes, destaca-se a indústria de curtume, considerada ainda como atividade altamente poluidora, por utilizar produtos tóxicos, como o cromo no beneficiamento do couro (SANTOS, SEHNEM e FREITAS, 2015). O elevado consumo de água faz com que grandes quantidades de efluentes líquidos sejam gerados, os quais são compostos principalmente por matérias orgânicas, sólidos, óleos e graxas, altos valores de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), entre outros.

Em virtude da variedade de contaminantes presentes nos efluentes de curtumes, surge a necessidade de se aplicar tecnologias de tratamento eficientes visando adequar os parâmetros físico-químicos nos padrões de lançamento exigidos pela legislação (ISARAIN-CHÁVEZ et al., 2014; KUPPUSAMY et al., 2017)

Nesse contexto, surgem os tratamentos eletroquímicos, como a eletrofloculação (EF), onde pesquisas com aplicação da EF no tratamento do efluente de diversos setores industriais tais como: indústria têxtil (TONES, 2015; NAJE, 2016), indústria de laticínios (STRATE, 2014; MARKOU et al., 2017), indústria de curtume (ELABBAS, 2016; DEGHLES, KURT, 2016), têm mostrado elevada eficiência na remoção de DQO, cor aparente, turbidez, TOG e sólidos.

A EF caracteriza-se por ser uma técnica eletroquímica baseada no uso de uma fonte de energia capaz de fornecer corrente elétrica a um eletrodo de sacrifício, podendo este ser de alumínio ou de ferro, para geração do coagulante *in situ*. Assim que os respectivos cátions são gerados na fase anódica, estes reagem com moléculas de água para formação dos respectivos hidróxidos. Os hidróxidos formados adsorvem-se em partículas coloidais originando os flocos e tem-se o transporte dessas espécies que entram em contato com as impurezas. A remoção dos poluentes pode ocorrer tanto por complexação como por atração eletrostática e posterior coagulação. Em seguida, ocorre a flotação, em decorrência da formação das microbolhas que são geradas da eletrólise da água (AQUINO NETO et al., 2011; GARCIA-SEGURA, 2017; YAVUZ; ÖGÜTVEREN, 2018.).

Desta forma, a busca por tecnologias de alta eficiência na remoção de diferentes contaminantes presentes nos mais diversos efluentes industriais torna-se extremamente necessária.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é analisar a eficiência do processo de EF com uso do eletrodo de sacrifício de alumínio (Al) aplicado no tratamento de águas residuais de indústria de curtume.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a. Caracterizar o efluente proveniente da indústria de curtume por meio da análise de parâmetros físico – químicos: potencial hidrogeniônico (pH), turbidez, cor aparente, condutividade elétrica (CE), oxigênio dissolvido (OD), demanda química de oxigênio (DQO), teor de óleos e graxas (TOG), sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos suspensos voláteis (SSV), sólidos dissolvidos totais (SDT), sólidos dissolvidos fixos (SDF), sólidos dissolvidos voláteis (SDV) e sólidos sedimentáveis (SSed);
- b. Avaliar a eficiência da EF na remoção da cor aparente, turbidez e DQO com uso de eletrodo de sacrifício de Al;

- c. Definir as condições ótimas de remoção da cor aparente, turbidez e DQO, baseado no Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR); e
- d. Realizar uma análise comparativa do efluente de indústria de curtume tratado por EF, em relação aos padrões para lançamento de efluentes em corpos hídricos estipulados pelas Resoluções 357/05 e 430/11 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e Resolução 128/06 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 INDÚSTRIA DE CURTUME

A indústria de curtume é considerada uma das mais importantes em diversos países em desenvolvimento. Estima-se que são produzidos em todo o mundo cerca de 18 bilhões de metros quadrados de couro por ano (BENHADJI, AHMED e MAACHI, 2011). O Brasil é o líder mundial em exportação de couro, exportando para mais de 80 países, com cerca de 310 curtumes que empregam mais de 40 mil trabalhadores. Em 2016 o setor foi responsável por 2 bilhões de dólares da balança comercial brasileira (MARTINES et al., 2010; CICB, 2016).

As indústrias de curtume se caracterizam pela transformação de peles em couro, onde o principal objetivo está no retardamento do processo de decomposição da matéria orgânica animal e a extinção dos odores desagradáveis. A partir disso, surgiram diversas técnicas desde a antiguidade, tais como: o curtimento ao fumo, onde a fumaça das fogueiras curtia as peles e elevava a resistência às adversidades ambientais; o curtimento vegetal, realizado por meio de banhos com soluções concentradas de extratos vegetais; e o curtimento mineral com o uso de cromo trivalente (MARTINS; MOITA NETO, 2015).

Conforme a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2014) o processo de beneficiamento de couros é dividido em três etapas principais: ribeira, curtimento e acabamento, onde o acabamento é subdividido em acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento final. Para Santos et al. (2015) estes processos fazem com que os curtumes se enquadrem em atividades altamente poluidoras, pois são responsáveis pelo lançamento de elevada quantidade de efluentes com características poluentes, como altos teores de matéria orgânica, presença de cor, assim como produtos químicos residuais utilizados nos processos (PICCIN, 2013).

Gutterres (2004) afirma que efluentes dos curtumes possuem característica que demandam atenção no tratamento de águas residuais, como agentes patogênicos e metais pesados, altos níveis de salinidade, substância orgânica, amônia, nitrogênio orgânico, além dos poluentes orgânicos recalcitrantes que aumentam a toxicidade dos efluentes.

De acordo com a CETESB (2014) tais características presentes em grande quantidade no resíduo sólido, efluentes líquidos e gasosos gerados no processamento do couro, são capazes de causar inúmeros impactos ambientais como, por exemplo, a degradação dos corpos hídricos, o uso excessivo da água nos processos produtivos, a geração de resíduos sólidos que

necessitam uma disposição adequada, emissões atmosféricas que comprometem a qualidade do ar, além disso podem causar danos à saúde pública se não receberem o tratamento e a disposição adequada.

Na Tabela 1, observa-se o consumo de água nas etapas principais de beneficiamento do couro

Tabela 1- Consumo de água em curtumes

Etapas do processo	Consumo de água (m ³ ton ⁻¹ de pele)
Ribeira	7-25
Curtimento	1-3
Pós curtimento ou acabamento molhado	4-8
Acabamento	0-1
Total	12-37

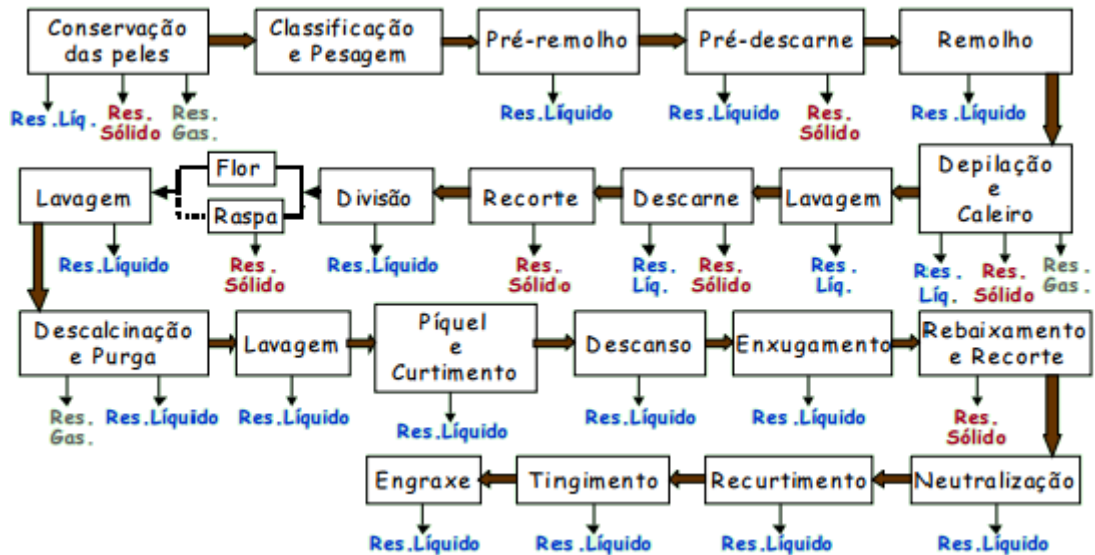
Fonte: IULTCS, 2008 apud CETESB, 2014.

Na ribeira devem ser removidos todos os materiais não formadores do couro. Por exemplo, aparas não caleadas obtidas antes de qualquer contato com produtos químicos e, assim, são resíduos com menor chance de contaminação química; aparas caleadas que são pedaços e bordas de pele obtidos após o processo de depilação; e a carcaça que é um resíduo obtido da parte interna das peles nas operações de pré-descarne e descarne. Para realizar esta limpeza são efetuados procedimentos com água e com auxiliares químicos e operações mecânicas (AQUIM, 2009; BARRA, 2009).

O curtimento das peles cruas, é considerada a etapa mais importante no processo de beneficiamento do couro, pois ocorre a transformação das peles tratadas na ribeira em materiais estáveis e imputrescíveis, ou seja, a transformação das peles em couros. Assim este processo pode ser dividido em três etapas fundamentais: aquisição e pré-tratamento das peles de animais; tratamento do couro com um agente químico; e a secagem e o acabamento dos couros antes da comercialização (GIACCHERINI et al, 2017).

Na Figura 1 observa-se o fluxograma dos processos de fabricação do couro destacando os principais pontos de geração de resíduo.

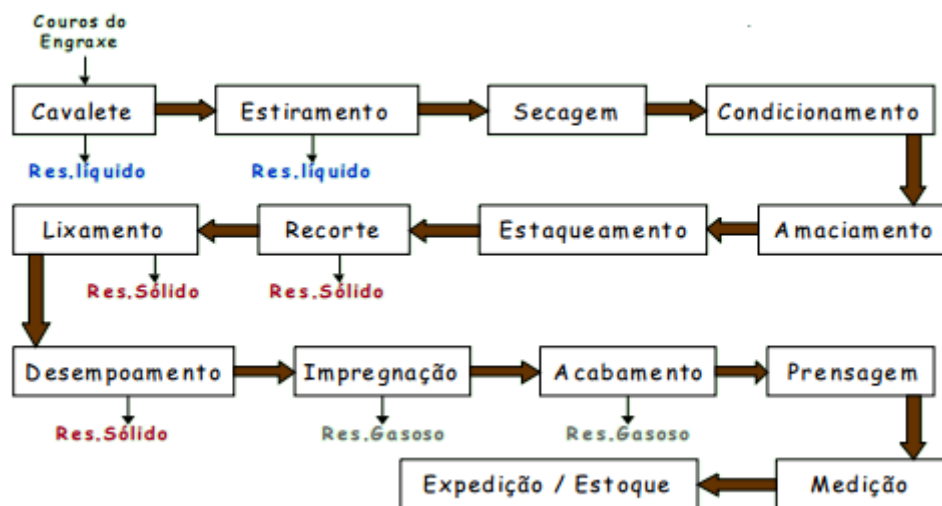
Figura 1 - Fluxograma esquemático da fabricação do couro - operações de ribeira, curtimento e acabamento molhado



Fonte: CETESB (2014).

O couro que se obtém após o curtimento, que emprega principalmente compostos ao cromo, é chamado de *Wet-Blue*, devido à sua cor azulada e sua textura molhada. Outra fase importante, que vai do couro *Wet-blue* até as fases de engraxe ou estiramento, leva à produção de couro *Crust*, um semiacabado assim chamado por sua consistência mais sólida e seca em relação ao *Wet-Blue*. As fases, enfim, que vão do *Crust* até o produto final, são as de acabamento propriamente dito (Figura 2), para o emprego do couro em diversas aplicações (CRISTELLOTTI, 2011).

Figura 2 - Fluxograma esquemático da fabricação do couro - operações de acabamento



Fonte: CETESB, 2014

Desta forma os curtumes são normalmente classificados em função da realização parcial ou total dos processos de fabricação do couro. Para a CETESB (2014) têm-se os seguintes tipos de curtumes:

- a) Curtume integrado: capaz de realizar todos os processos, desde o couro cru até o couro totalmente acabado;
- b) Curtume de *wet-blue*: processa desde o couro cru até o curtimento ao cromo ou descanso/enxugamento após o curtimento;
- c) Curtume de semiacabado: utiliza o couro *wet-blue* como matéria-prima e o transforma em couro semiacabado, também chamado de *crust*;
- d) Curtume de acabamento: transforma o couro *crust* em couro acabado.

2.1.1 Efluente proveniente da indústria de curtume

Embora a indústria de curtumes seja conhecida por ser um dos principais setores econômicos em muitos países, há uma crescente preocupação socioambiental atrelada ao lançamento de águas residuais nos corpos hídricos. Os efluentes gerados contêm altas concentrações de contaminantes orgânicos e inorgânicos e, portanto, precisam de um tratamento adequado antes do descarte final. A acumulação dessas espécies contaminantes nos corpos aquosos causa efeitos adversos a saúde humana e no ambiental (LOFRANO et al., 2013; ISARAIN-CHÁVEZ, 2014).

Os curtumes geram grandes quantidades de águas residuais que são caracterizadas por elevadas concentrações de cloretos, matéria orgânica, compostos orgânicos e inorgânicos, nitrogênio, sulfetos, etoxilados aromáticos e alifáticos, ácidos graxos, corantes, proteínas, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos e outros poluentes específicos como taninos vegetais ou sintéticos, óleos sulfonados e cromo. Tais contaminantes são provenientes de peles cruas (principalmente sal de conservação e partes não úteis) e os produtos químicos auxiliares adicionados nas operações úmidas envolvidas (GALLEGO-MOLINA et al., 2013; DURAI; RAJASIMMAN, 2011).

O processo de fabricação mundial de couro médio é de 50.000 toneladas por dia e a descarga de águas residuais é superior a 15.000 milhões de litros por dia. Assim, as indústrias de curtumes estão entre as indústrias mais poluentes em termos de volume e a complexidade do tratamento da descarga de efluentes (RAJAMANI; STREIT; CASEY, 2008; DEGHLES; KURT, 2016).

Para Stülp et al. (2013) as águas residuais do curtimento são altamente tóxicas e possuem coloração forte, em virtude da baixa biodegradabilidade atrelada às grandes quantidades de matéria orgânica presente, bem como aos íons de cromo advindos dos processos de curtimento do couro.

Guimarães et al. (2017) afirma que a complexidade destes efluentes vem da combinação entre diferentes substâncias orgânicas e inorgânicas encontradas neles. Todos esses contaminantes presentes nos efluentes de curtume tornam o tratamento mais complexo. Além disso, para cada produto final, o processo de curtimento e os produtos químicos utilizados são diferentes e o tipo e a quantidade de resíduos produzidos podem variar numa vasta gama (FONTOURA et al., 2016).

2.2 TECNOLOGIAS CONVENCIONAIS APLICADAS AO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA DE CURTUME

Segundo Pascoal (2007) as águas residuais de curtumes são, usualmente, submetidas ao tratamento preliminar (gradeamento, mistura e homogeneização, retenção de gordura e lançamento em vazão regularizada), primário (coagulação, floculação e decantação) e secundário (lagoas de aeração, facultativas, lodos ativados entre outros processos biológicos). No entanto, em indústrias de grande porte este tipo de tratamento não se mostra eficiente, sendo necessário a aplicação do tratamento terciário (processos oxidativos avançados, membranas, troca iônica, entre outros).

2.2.1 Tratamento preliminar

O tratamento preliminar é comum em quase todas as ETE, baseia-se unicamente em um processo físico e é responsável pela eliminação dos sólidos grosseiros presente nos efluentes. De acordo com Von Sperling (2014) as fases do tratamento preliminar são:

a) Gradeamento: Remove os sólidos grosseiros que possuem dimensão maior do que o espaçamento entre as barras. As principais finalidades do gradeamento são: proteção dos dispositivos de transporte dos efluentes (bombas e tubulações); proteção das unidades de tratamento subsequentes e proteção dos corpos receptores.

b) Caixa de areia: A finalidade primária da remoção da areia consiste em eliminar ou abrandar os efeitos adversos ao funcionamento das partes componentes das instalações a ju-

sante, destacando-se evitar abrasão nos equipamentos e tubulações e facilitar o manuseio e transporte das fases líquida e sólida, ao longo dos componentes da estação de tratamento de efluentes.

c) Calha *Parshall*: A calha *Parshall* serve como um medidor de vazão determinando a quantidade de efluente que entra em uma ETE; e

d) Caixa de gordura: Caixa destinada a reter, na sua parte superior, as gorduras, graxas e óleos contidos no efluente industrial, formando camadas que devem ser removidas periodicamente, evitando que estes componentes escoem livremente pela rede, obstruindo a mesma.

2.2.2 Tratamento primário

O tratamento primário, ou físico-químico, envolve unidades de tratamento que adotam decantadores primários e/ou flotores, que promovem a remoção em que através da coagulação, floculação e sedimentação das partículas existentes (JORDÃO; PESSOA, 2011).

A coagulação/floculação promove a desestabilização e agregação das partículas coloidais e finamente divididas, formando flocos maiores e mais densos, passíveis de separação o que ocorre com o uso de coagulantes químicos ou naturais. Os sólidos mais densos sedimentam no tanque de decantação, ocorrendo a clarificação do efluente (SCHOENHALS et al., 2006).

2.2.3 Tratamento secundário

O tratamento secundário é responsável pela eliminação da matéria orgânica biodegradável dissolvida. Ainda ocorre a remoção do fósforo ou nitrogênio, tais elementos são essenciais a diversas formas de vida, no entanto causa problemas devido a proliferação de plantas aquáticas. Baseado em mecanismos biológicos, possui como principais métodos as lagoas de estabilização, filtros biológicos, lodos ativados, reator anaeróbio, entre outros (FERREIRA, FERREIRA, 2016).

Von Sperling (2014), Gehling (2017) e Jordão e Pessôa (2011) descrevem os principais tipos de tratamentos utilizados acompanhados do princípio de funcionamento:

a) Lagoas de estabilização: Caracterizam-se pela simplicidade, eficiência e baixo custo, em que a estabilização da matéria orgânica é realizada pela oxidação bacteriológica (oxidação aeróbia ou fermentação anaeróbia) e/ou redução fotossintética das algas. No entanto, uma das principais desvantagem encontrada está na necessidade de uma área grande para im-

plementação. As lagoas mais usuais são as lagoas anaeróbias, lagoas aeradas, lagoas facultativas e lagoas de maturação, todas com a finalidade de remoção de poluentes através de processos naturais;

b) Filtros biológicos: Dispositivo destinado à oxidação biológica da matéria orgânica contida no efluente decantado em que este é aspergido continuamente sobre um leito de pedras entre as quais o ar pode recircular. Nos filtros biológicos o tamanho dos grãos do leito de filtração é tão grande que não há retenção de sólidos nos poros e o próprio líquido não chega a inundar o leito, mas escoar apenas sobre as pedras numa fina camada;

c) Lodos ativados: Processo biológico e aeróbio, no qual o efluente e o lodo ativado são misturados intimamente, agitados e aerados, após este procedimento, o lodo formado é enviado para o decantador secundário, onde a parte sólida é separada do esgoto tratado, sendo este último recirculado ou descartado; e

d) Reator UASB: Nesses reatores, a biomassa cresce dispersa no meio. O efluente se encontra com o leito de lodo, causando adsorção da matéria orgânica pela biomassa. Assim são formados gases, posteriormente coletados na parte superior do tanque para reaproveitamento. Os sólidos sedimentam na parte superior externa, deslizando pelas suas paredes, até retornarem ao corpo do reator. O efluente sai do reator clarificado, e a concentração de biomassa é mantida.

2.2.4 Tratamento terciário

O tratamento terciário destina-se ao polimento dos efluentes tratados, removendo poluentes que não foram completamente eliminados no tratamento secundário, especialmente em efluentes complexos, como o de curtume, por exemplo. Destacam-se tratamentos por processos oxidativos avançados, adsorção, troca iônica e membranas, além da desinfecção do efluente tratado, através de processos físicos e químicos, como a radiação ultravioleta, cloro, ozônio, entre outros (GIORDANO, 2004).

A seguir estão exemplificados estudos onde são aplicados tratamentos terciários em efluentes de curtumes juntamente com a eficiência do mesmo:

a) Processos Oxidativos Avançados: Sivagami, Sakthivel e Nambi (2017) estudaram a aplicação do processo Fenton e ozonização em efluente real de curtume. A eficiência do processo foi medida por meio da análise dos parâmetros DQO e carbono orgânico total. O ozônio foi considerado melhor do que o Fenton e o processo integrado de coagulação, aeração e ozônio resultou em reduções de 80 a 90% de DQO.

b) Membranas: Streit (2011) estudou a aplicação do processo de separação por membranas como a nanofiltração e a eletrodialise em efluente de curtume, concluindo que esse tipo de tratamento pode ser usado para o efluente atingir os padrões exigidos pela legislação e possibilita o reuso das águas nos processos produtivos.

c) Troca iônica: Scapini (2007) estudo a aplicação da osmose reversa e da troca iônica em efluentes de curtume, concluindo que os dois métodos são eficientes, sendo que a troca iônica apresentou uma remoção de quase 100 % na DBO₅ e valores próximos a 40 % para cromo e sólidos suspensos.

2.2 ELETROFLOCULAÇÃO

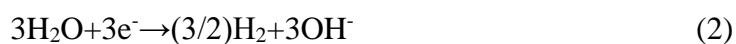
O processo de EF também denominado eletrocoagulação ou eletroflotação, consiste em um processo eletrolítico baseado na desestabilização de poluentes emulsificados ou em suspensão, em meio aquoso (AQUINO NETO et al., 2011). Para Meneses et al. (2013) a EF é a combinação dos processos de eletrocoagulação e eletroflotação, visto que o processo de eletrocoagulação se baseia na geração de íons metálicos para posterior formação do agente coagulante e a eletroflotação na geração de gases de hidrogênio e oxigênio através da eletrólise da água.

A EF é realizada em um reator eletroquímico que permite a coagulação convencional disponibilizando o coagulante “*in situ*”. O reator é composto por eletrodos de sacrifício, usualmente de Al ou ferro (Fe), capazes de liberar íons que atuarão como coagulante. O processo ocorre em quatro etapas sucessivas: Formação do coagulante pela oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício; Desestabilização dos contaminantes; Suspensão das partículas e quebra de emulsões; e por fim, agregação das fases desestabilizadas para formar flocos (COMBATT et al., 2017; FLECK, TAVARES, EYNG, 2013), conforme descrito nas Reações 1, 2 e 3.

Reação de oxidação que ocorre no ânodo



Reação de redução ocorre no cátodo



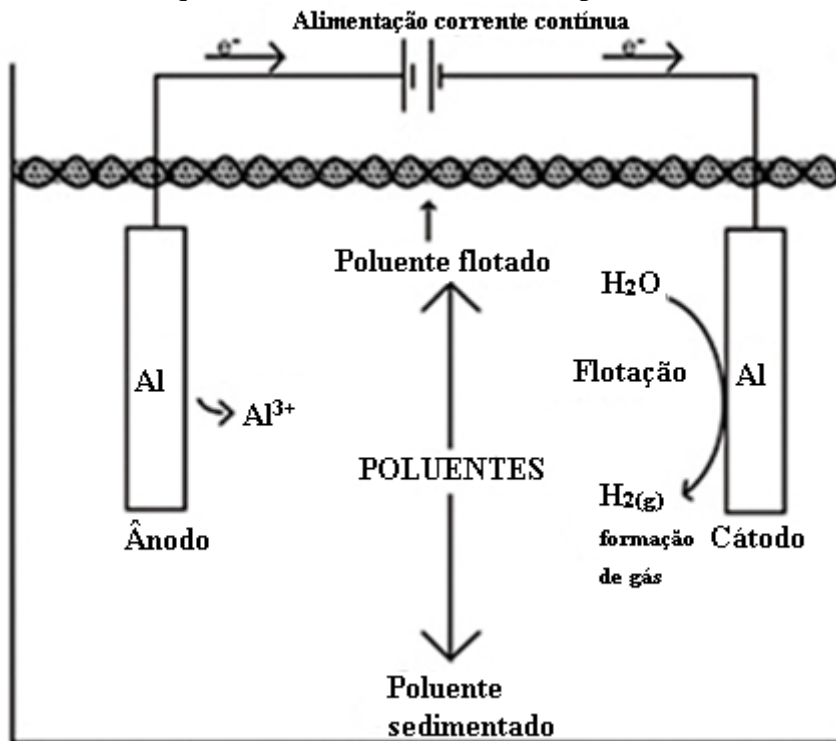
Reação geral durante a hidrólise



Os reatores eletroquímicos simples são compostos por eletrodos que possuem polaridades diferentes. Assim, quando uma voltagem é aplicada, o ânodo é oxidado e o cátodo reduzido, desta forma ocorre a formação eletroquímica do agente coagulante. O material de carga positiva pode reagir com os de cargas negativas presentes na solução (efluente), ocorrendo a hidrólise da solução e a liberação do hidróxido, considerado um dos responsáveis pelo tratamento (BRITO et al., 2012).

Ao mesmo tempo, em decorrência do potencial aplicado, ocorre a formação de microbolhas de hidrogênio no cátodo do reator, por meio das reações de redução. Tais microbolhas são responsáveis pela separação das partículas. Então, toda a matéria em suspensão é eletroflotada, provocando o clareamento do efluente tratado. Na superfície, forma-se uma camada de espuma que contém as partículas flotadas que são facilmente removidas (COMBATT et al., 2017). Na Figura 3 observa-se o esquema de um reator de EF.

Figura 3 - Reator eletroquímico (batelada) utilizado no processo de EF



Fonte: BRITO et al.(2012)

A EF surge como uma alternativa frente aos tratamentos de efluentes tradicionais, uma vez que este tratamento eletroquímico é um método eficiente para realizar a oxidação dos contaminantes presentes no efluente (AQUINO NETO et al., 2011).

2.2.1 Aplicação da eletrofloculação no tratamento de efluentes industriais

Para Mella (2013) por ser uma tecnologia que não necessita de adição de coagulante, a EF tem se tornado muito promissora para o tratamento de efluentes de diversas indústrias, tais como a purificação do biodiesel (BRITO et al., 2012; CORDEIRO et al., 2015), remoção de corantes (PASCHOAL, 2005; TONES, 2015), indústria produtora de papel e celulose (DE LIMA CARVALHO, DE SOUZA, ZEMPULSKI, 2015), indústrias de laticínios (BENZAZZI, 2015; CENI, 2015), abatedouros (MÓDENES, 2017; BIASSI, 2014), entre outros.

Combatt et al. (2017) estudou o processo de EF para o tratamento de efluentes de abatedouros de aves utilizando eletrodos de Al e de Fe, considerando o pH inicial, o tempo de eletrolise e a densidade da corrente como variáveis operacionais. Assim, encontrou-se uma condição ótima de redução de DQO com eletrodos de Al, tempo de eletrolise de 40 minutos, pH inicial igual a 4 e a densidade da corrente de 30 A m^{-2} . Tal condição resultou em uma redução de 86 % na DQO e um pH final igual a 7,5. Kobya, Senturk e Bayramoglu (2006) obtiveram uma remoção de DQO de 93 % utilizando eletrodos de Al, entretanto a remoção de óleos e graxas com uso de eletrodos de Fe mostraram-se mais eficientes atingindo uma redução máxima de 98 %.

Cerqueira (2006) aplicou o processo de EF para efluentes têxteis, o processo foi realizado em reator batelada e os eletrodos de Fe e Al foram avaliados, além da distância entre os eletrodos, a variação do pH, o potencial elétrico aplicado e tempo de eletrolise. Os resultados mostraram que a EF é viável para a remoção de cor, DQO e turbidez, e os eletrodos de Al foram mais eficientes na remoção de DQO (70 %), já para os parâmetros cor e turbidez, os eletrodos de Fe obtiveram os melhores resultados com 95 % e 96 % de remoção, respectivamente.

Benhadji, Ahmed e Maachi (2011) utilizaram a EF para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos presente em efluente proveniente de curtume na Argélia. Utilizaram Al e aço no cátodo e Al no ânodo dos eletrodos de sacrifício, variando o tempo de eletrolise e a densidade da corrente. Encontraram condições ótimas em uma corrente de 75 A m^{-2} durante 45 minutos, obtendo reduções superiores a 90 % de DBO, DQO, turbidez, cromo, ferro e nitrato. Welter et al. (2016) utilizaram eletrodos de Fe e encontraram melhores resultados em condições experimentais de pH inicial de 8, densidade da corrente de 3 A, distância entre os eletrodos de 5 cm e tempo de eletrólise de 30 minutos, apresentando remoções de 97,4 % e 99,8 % de cor e turbidez, respectivamente.

Elabbas et al. (2016) investigou os efeitos do tempo de eletrólise, densidade e concentração inicial de Cr(III) e DQO visando obter as melhores condições de remoção de DQO e cromo de efluente de curtumes através do uso de eletrodos de liga de Al e de Al puro. Conclui-se que os eletrodos de liga de Al foram os mais eficientes. Feng et al. (2007) estudou o tratamento de efluentes de curtume com baixa corrente usando eletrodos de aço suave e Al concluindo que os eletrodos de aço suave foram mais eficazes na remoção de sulfureto, com valores superiores a 90 %.

Akyol (2012) avaliou a eficiência do processo de EF no tratamento de águas residuárias da fabricação de tintas, encontrando as condições ótimas com densidade da corrente de 35 A m⁻², tempo de 15 minutos e pH de 6,95, obteve-se uma remoção de DQO e carbono orgânico total de 93 % e 88 %, respectivamente, para eletrodos de Fe e de 94 % e 89 % para eletrodos de Al.

2.2.2 Parâmetros que influenciam a eletrofloculação

A seguir estão descritos os principais parâmetros influentes no processo de EF:

a) Material dos eletrodos: não deve ser prejudicial à saúde humana nem ao meio ambiente. Eletrodos de ferro ou alumínio são os mais utilizados nos tratamentos de eletrocoagulação/flotação por serem baratos e facilmente encontrados. Geralmente, eletrodos de ferro deixam o efluente com uma cor residual verde ou amarela bastante acentuada, o que não ocorre com eletrodos de alumínio (MERMA, 2008).

b) Efeito do pH: O efeito do pH da água ou efluente na EF está refletido pela eficiência da corrente, bem como a solubilidade de hidróxidos metálicos. A potência consumida é mais alta a pH neutro, do que em condições ácidas ou alcalinas devido à variação da condutividade. Quando a condutividade é alta, o efeito do pH não é significativo (CHEN, 2004).

c) Condutividade: é diretamente proporcional à quantidade de íons condutores presentes no líquido. Estes íons são os responsáveis pela condução da corrente elétrica. Evidencia-se então, que quanto maior for a concentração desses íons no efluente, maior será sua capacidade de condução de corrente elétrica e maior será a possibilidade de ocorrência de reações entre as substâncias presentes no efluente, mostrando-se, assim, um fator positivo que possibilita a redução do consumo energético (CERQUEIRA, 2006).

d) Distância entre os eletrodos: quanto maior a distância entre os eletrodos, maior deverá ser a diferença de potencial aplicada, pois a solução possui resistividade à passagem de

corrente elétrica. Assim, de acordo com as características do efluente, a distância entre os eletrodos pode variar para melhorar a eficiência do processo. Por exemplo, distâncias maiores poderão ser impostas quando a condutividade do efluente for relativamente elevada; caso contrário, a distância deverá ser a menor possível para que não ocorra aumento exagerado do potencial (MERMA, 2008).

2.2.3 Vantagens e desvantagens da eletrofloculação

O processo de EF apresenta vantagens em relação aos processos convencionais de tratamento de efluentes. Neste processo não é necessária a adição de coagulantes e o sistema operacional é simples, tanto a manutenção, quanto a operação do sistema, além disso, a eletrofloculação é capaz de remover as partículas coloidais mais finas (BENHADJI; AHMED; MAACHI, 2011).

Em comparação com a coagulação química, a EF se mostra mais eficiente no tratamento de efluentes considerando que a produção de lodo é menor, reduzindo o custo com o destino final do lodo e o mesmo ainda pode ser usado como solo aditivo, além disso, a EF é capaz de eliminar de forma mais eficiente espécies que a coagulação química não consegue, como por exemplo, teor de óleos e graxas e metais pesados (KHANDEGAR; SAROHA, 2013; FLECK, 2011).

Ainda destaca-se como vantagem, o fato de os resíduos gerados durante o processo não ocasionarem grandes impactos ao meio e podem facilmente receber destinação final adequada, dependendo da concentração de metal no efluente tratado, sendo que os gases gerados são na maioria das vezes hidrogênio, pode ser usado como fonte energética, oxigênio retorna a atmosfera e cloro só é gerado se o efluente apresentar condutividade elétrica alta. O processo eletroquímico pode ser considerado uma tecnologia superior às tradicionais e, em termos energéticos, o investimento total normalmente é inferior (FLECK; TAVARES; EYNG, 2013).

Segundo Mollah et al. (2001), a EF é vantajosa pois os equipamentos necessários são simples e de fácil operação; os flocos que são formados são mais estáveis, podendo ser removidos por filtração simples; remove as partículas coloidais menores, pois a corrente elétrica aplicada promove mais rapidamente o contato entre elas, facilitando a coagulação; as bolhas de gás produzidas durante a eletrólise levam o contaminante ao topo do reator, onde pode ser concentrado e facilmente removido; remove óleos e graxas devido à facilidade de coagulação

e flotação das moléculas desses compostos. Como consequência da interação dessas moléculas com o hidróxido de alumínio, formam-se coloides com densidade inferior à densidade da água, e estes se deslocam naturalmente para a superfície do líquido.

Cerqueira (2006) traz algumas desvantagens do processo: os eletrodos precisam ser substituídos regularmente em caso de passivação ou desgaste; o consumo de energia elétrica pode ser dispendioso em algumas regiões; um filme de óxido impermeável pode ser formado no cátodo, conduzindo à perda de eficiência da unidade; necessita de alta condutividade do efluente ocasionando na adição de NaCl durante o processo, causando uma concentração elevada.

2.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A caracterização físico-química do efluente deve abordar o maior número de parâmetros possível e é de extrema importância, visto que tais parâmetros são responsáveis por indicar o grau de poluição do efluente e qual é o melhor tratamento (PERPETUO, 2014). A seguir estão descritos os principais parâmetros analisados na caracterização do efluente de curtume.

2.4.1 pH

O pH representa a concentração de íons de hidrogênio H^+ , indicando a condição de acidez, neutralidade ou alcalinidade da água, sua faixa de variação é de 0 a 14. É um parâmetro frequentemente utilizado na caracterização de águas de abastecimento e águas residuárias, além de ser utilizado no controle da operação de estações de tratamento de águas e esgotos. Este controle é realizado por meio de um equipamentos denominados potenciômetros, popularmente conhecidos como pHmetros (VON SPERLING, 2014; LIBÂNIO, 2010).

Em termos de tratamento de águas residuárias valores de pH afastados da neutralidade tendem a afetar as taxas de crescimento dos microrganismos, além disso a variação do pH influencia o equilíbrio dos compostos químicos e valores elevados possibilitam a precipitação de metais (VON SPERLING, 2014).

2.4.2 Turbidez

A turbidez representa o grau de interferência com a passagem da luz através da água, conferindo uma aparência turva à mesma. Apesar de não trazer inconvenientes diretos, consi-

dera-se esteticamente desagradável na água e os sólidos em suspensão podem servir de abrigo para microrganismos patogênicos (VON SPERLING, 2014).

A turbidez geralmente responde a fragmentos de argila, silte, plâncton, microrganismos e matéria orgânica e inorgânica particulada. Esse parâmetro tem por característica principal a facilidade de determinação e o baixo custo dos equipamentos necessários e indica o grau de atenuação que um feixe de luz sofre ao atravessar a água representado em unidades de turbidez (UNT) (LIBÂNIO, 2010).

2.4.3 Cor aparente

O parâmetro cor é resultado da reflexão da luz nos chamados coloides, que são partículas orgânicas com tamanhos inferiores a 10 μm , relacionada com a concentração de carbono orgânico presente na água residual (LIBÂNIO, 2010). Segundo Von Sperling (2014) há uma distinção entre a cor aparente e a cor verdadeira, na cor aparente pode ter incluída uma parcela devido a turbidez da água, enquanto que a verdadeira é observada quando houve a remoção desta parcela através da centrifugação.

Os coloides encontrados podem ser os ácidos húmico e fúlvico, substâncias naturais resultantes da decomposição parcial de compostos orgânicos presentes em folhas, dentre outros substratos. Assim como os esgotos sanitários se caracterizam por apresentarem predominantemente matéria em estado coloidal, além de diversos efluentes industriais contendo taninos (efluentes de curtumes, por exemplo), anilinas (efluentes de indústrias têxteis, indústrias de pigmentos, etc.), lignina e celulose (efluentes de indústrias de celulose e papel, da madeira, etc.) (PIVELI, 2012).

2.4.4 Sólidos

De acordo com Piveli (2012), os sólidos representam toda matéria que permanece como resíduo, após a evaporação, secagem ou calcinação de uma amostra a uma temperatura e um tempo pré-estabelecidos. Tais operações definem as diversas frações de sólidos presentes na água (sólidos totais, em suspensão, dissolvidos, fixos e voláteis). Para a determinação dos sólidos são usados métodos gravimétricos, exceto para os sólidos sedimentáveis, cujo método utilizado é o volumétrico.

Os sólidos suspensos são responsáveis por conferir turbidez à água, afetando a captação de luz pelos organismos aquáticos responsáveis pela fotossíntese e a presença de metais

pesados presente no material sólido particulado poderá acarretar em efeitos tóxicos a fauna e a flora do corpo receptor (SANT'ANNA JUNIOR, 2013).

A caracterização dos sólidos mostra-se de suma importância visto que se trata de um parâmetro capaz de definir as condições ambientais, baseado no fato de que os sólidos podem causar danos a vida aquática em geral, como, por exemplo, a diminuição da incidência de luz, aumento da sedimentação no leito dos rios e são capazes de reter bactérias e resíduos orgânicos no fundo dos rios, promovendo a decomposição anaeróbia (ANA, 2013).

2.4.5 TOG

Óleos e graxas consiste em um conjunto de substâncias que um determinado solvente consegue extrair da amostra e que não se volatiliza durante a evaporação do solvente a 100°C. Tais substâncias são chamadas de solúveis em n-hexano e compreendem ácidos graxos, gorduras animais, sabões, graxas, óleos vegetais, ceras, óleos minerais, etc. Este parâmetro costuma ser identificado também por MSH – material solúvel em hexano (PERPETUO, 2014).

As águas residuárias provenientes de processos industriais são as que mais contém óleos e graxas. Dentre as indústrias pode-se citar as refinarias, frigoríficos, saboarias, entre outras. Considera-se a baixa solubilidade dos óleos e graxas um fator negativo no que se refere à sua degradação em unidades de tratamento de despejos por processos biológicos e são capazes de causar problemas em unidades de abastecimento público. Além disso, durante o processo de decomposição, os óleos e graxas, elevam a DBO e a DQO, causando alterações no ecossistema aquático (ANA, 2013)

2.4.6 CE

A condutividade elétrica, também chamada de condutância específica, mostra a capacidade da água transferir corrente elétrica devido a presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions, sendo diretamente proporcional a concentração iônica. Sendo assim, quanto maior a concentração iônica, maior será a capacidade da solução conduzir corrente elétrica e vice-versa (LIBÂNIO, 2010; ANA, 2013)

A condutividade indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água, e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes, ela também fornece uma boa indicação das modificações que ocorrem na composição da água, especialmente na concentração mineral. A condutividade da água aumenta à medida que mais sólidos dissolvidos são

adicionados. Valores altos de condutividade indicam características corrosivas da água. A condutividade é medida por um equipamento chamado condutivímetro e é expressa em $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ou $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. (ANA, 2013; CETESB, 2016).

2.4.7 OD

O OD é muito importante para os organismos que vivem na presença de oxigênio (aeróbios). Na estabilização da matéria orgânica, as bactérias fazem uso do oxigênio nos seus processos respiratórios, podendo causar redução da sua concentração no meio. O OD é vital para o desenvolvimento de seres aquáticos aeróbios e é o principal parâmetro de caracterização dos efeitos de poluição das águas por matéria orgânica. Quando o oxigênio é totalmente consumido, tem-se as condições anaeróbias, com possível geração de maus odores (VON SPERLING, 2014).

A determinação da concentração de OD nas águas ocorre através dos métodos eletrométrico e do método químico, sendo o eletroquímico o mais utilizado. Este método emprega aparelhos chamados oxímetros ou medidores de OD, no qual a sonda do eletrodo possui uma membrana que adsorve seletivamente o oxigênio, tendo por base o seu raio de difusão molecular (PERPETUO, 2014).

2.4.8 DQO

A DQO consiste em uma técnica capaz de medir a quantidade de oxigênio consumida na degradação química da matéria orgânica, com emprego do dicromato de potássio e um meio ácido. Esta técnica mede a quantidade de dicromato (oxidante) consumido durante a degradação da matéria orgânica, assim quanto maior o consumo de oxidante, maiores são os níveis de matéria orgânica, portanto a medida de DQO é utilizada como indicador do grau de poluição de um corpo de água residuária, tornando-se, desta forma, um parâmetro indispensável na caracterização dos esgotos sanitários e dos efluentes (VON SPERLING, 2014; PERPETUO, 2014; ANA, 2013).

Von Sperling (2014) traz como principais vantagens do teste da DQO o tempo gasto para realizar o teste que varia de 2 a 3 horas; o resultado mostra a quantidade de oxigênio requerido para a estabilização da matéria orgânica e o resultado do teste não é afetado pela oxidação da amônia. Porém, o teste apresenta algumas limitações, tais como: no teste são oxidadas, tanto a fração biodegradável, quanto a fração inerte da matéria orgânica do despejo; o tes-

te não fornece informações sobre a taxa de consumo da matéria orgânica ao longo do tempo; e certos constituintes inorgânicos reduzidos podem ser oxidados e interferir nos resultados.

2.4.9 Absorvância

A absorvância de uma solução ou efluente é a medida de luz, em um determinado comprimento de onda, que é absorvida pelos constituintes em uma solução, em uma extensão determinada. Usualmente é medida em um espectrofotômetro no comprimento de onda de 254 nm, em cubeta de quartzo com extensão de 1,0 cm (JORDÃO, PESSÔA, 2011).

O comprimento de onda de 254nm é um parâmetro capaz de indicar indiretamente a presença de matéria orgânica e compostos precursores dos trihalometanos, uma vez que esses compostos têm absorção elevada nesse comprimento (FERREIRA, NEPOMUCENO e DINIZ, 2017).

2.5 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

Devido as projeções alarmantes relacionadas com a disponibilidade de água, as legislações estão se tornando cada vez mais rígidas, evoluindo continuamente no estabelecimento de padrões de enquadramento dos corpos d'água e nos padrões para o lançamento de efluentes (ZANELLA et al., 2010). A legislação é estabelecida pela União, pelos Estados e pelos municípios e deve atender as características e necessidades de cada região. O cumprimento da legislação ambiental no atendimento dos padrões de lançamento de efluentes nos corpos d'água superficiais é fundamental para a preservação dos recursos hídricos (BENAZZI, 2013).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) criou a Resolução CONAMA N° 357/2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Em 2011, tal Resolução foi complementada e alterada pela Resolução CONAMA N° 430/2011.

Em 2006, o Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA), instituiu a Resolução CONSEMA N° 128/2006 que dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

Na Tabela 2 visualiza-se os padrões de lançamento de efluentes considerando a legislação vigente no âmbito federal e no Estado do Rio Grande do Sul.

Tabela 2 - Padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos Classe II

Parâmetros	CONAMA N° 357/2005	CONAMA N° 430/2011	CONSEMA N° 128/2006
pH	5-9	5-9	6-9
Turbidez (UNT)	≤100		
Óleos e graxas: mineral (mg L ⁻¹)	≤ 20	≤ 20	≤10
Óleos e graxas: vegetal (mg L ⁻¹)	≤ 50	≤ 50	≤ 30
Materiais sedimentáveis (mg L ⁻¹ h ⁻¹)	≤ 1	≤ 1	≤ 1
Materiais suspensos	ausente	ausente	ausentes
Cor verdadeira (u.C)	≤ 75	-	Não deve conferir coloração ao cor- po receptor
Odor	-	-	Livre de odor de- sagradável
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	>5		

Fonte: Adaptado das Resoluções CONAMA N° 357/05e N° 430/11; CONSEMA N°128/06

A Resolução CONSEMA N° 128/2006 também estabelece a variação dos padrões de emissão para DBO₅, DQO e SS, conforme as faixas de vazão referidas na Tabela 3:

Tabela 3 - Padrões de emissão para DBO, DQO e SS.

Faixa de vazão (m³dia⁻¹)	DBO₅ (mg₀₂ L⁻¹)	DQO (mg₀₂ L⁻¹)	SS (mg L⁻¹)
Q < 20	180	400	180
20 ≤ Q < 100	150	360	155
100 ≤ Q < 500	110	330	125
500 ≤ Q < 1.000	80	300	100
1.000 ≤ Q < 3.000	70	260	80
3.000 ≤ Q < 7.000	60	200	70
7.000 ≤ Q < 10.000	50	180	60
10.000 ≤ Q	40	150	50

Fonte: Adaptado de CONSEMA N° 128/2006.

Notas: (Q) vazão, (SS) sólidos suspensos, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio(DQO).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dos procedimentos experimentais, utilizou-se a infraestrutura do Laboratório de Águas e Ecotoxicologia da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) *campus* Cerro Largo/RS.

3.1 EFLUENTE

O efluente utilizado nesta pesquisa foi fornecido por uma indústria de curtume, localizada no município de Portão no Rio Grande do Sul. O curtume tem uma produção diária de 40 toneladas usando matéria prima bovina e ovina para a produção do couro *Wet-blue*.

O efluente de curtume sem tratamento, denominado efluente bruto foi coletado no tanque de equalização da estação de tratamento da indústria, antes do tratamento físico-químico. Foram coletados 50 litros de efluente e armazenados em uma bombona de polietileno, sob temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C. Na Figura 4 é possível observar o efluente bruto proveniente da indústria de curtume.

Figura 4 - Efluente de indústria de curtume não tratado (bruto)

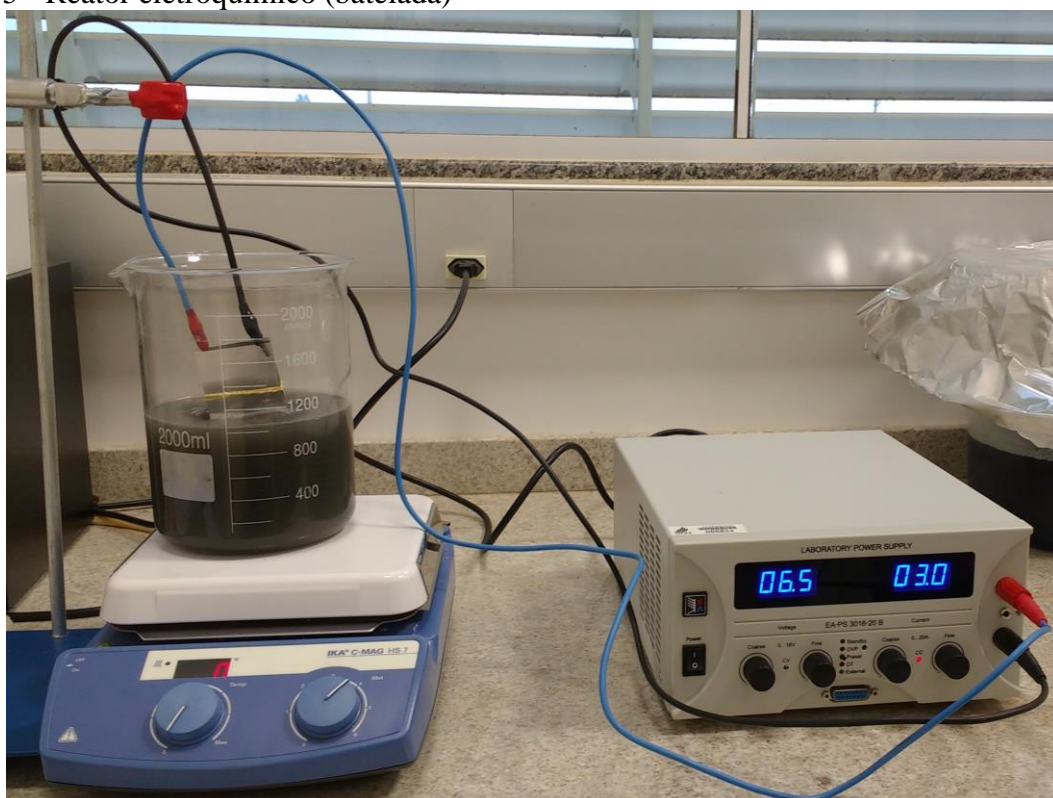


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2 MÓDULO EXPERIMENTAL

O reator de EF (batelada) foi constituído por uma fonte de alimentação da marca *Laboratory Power Supply*, modelo EA-PS3016-20B com uma capacidade de corrente de até 20 A, um béquer com capacidade de 2 L de efluente, um par de eletrodos de Al, e um agitador magnético da marca IKA, modelo C-MAG HS7, conforme Figura 5.

Figura 5 - Reator eletroquímico (batelada)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para os ensaios de EF foram utilizados 2 eletrodos de Al, com dimensões 5 x 10 cm, com área imersa no efluente de 25cm² para cada eletrodo, dispostos paralelamente e isolados eletricamente com borracha sintética, variando-se a distância entre eles.

O volume de efluente para tratamento foi fixado em 500 mL, com agitação de 4 rotações por minuto (rpm), que através de testes demonstrou melhor homogeneização do efluente. A condutividade do efluente de curtume foi ajustada por meio da adição de cloreto de sódio (NaCl – marca *Alphatec*). Fixou-se um tempo de estabilização para coleta e análise da solução

eletrofloculada em 1 h. Analisou-se os parâmetros DQO, turbidez e cor aparente em cada ensaio.

3.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para determinar os valores ótimos dos parâmetros operacionais do reator de EF, aplicou-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) (ROGRIGUES; LEMMA, 2009). Foram investigados os parâmetros independentes: corrente elétrica (i), tempo de tratamento (t) e distância entre os eletrodos, representados pelos valores codificados X_1 , X_2 e X_3 , respectivamente.

No DCCR, realizou-se um planejamento fatorial completo 2^3 , incluindo 6 ensaios nos pontos axiais e 3 ensaios no ponto central, totalizando 17 ensaios, conforme observa-se no Quadro 1.

Quadro 1 - Matriz DCCR

Ensaio		Variáveis independentes codificadas		
		X_1	X_2	X_3
Pontos fatoriais	1	-1	-1	-1
	2	1	-1	-1
	3	-1	1	-1
	4	1	1	-1
	5	-1	-1	1
	6	1	-1	1
	7	-1	1	1
	8	1	1	1
Pontos axiais	9	-1,68	0	0
	10	1,68	0	0
	11	0	-1,68	0
	12	0	1,68	0
	13	0	0	-1,68
	14	0	0	1,68
Pontos centrais	15	0	0	0
	16	0	0	0
	17	0	0	0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 4 estão expressos os valores referentes aos níveis estudados para as variáveis independentes: X_1 , X_2 e X_3 .

Tabela 4 - Níveis Estudados para as Variáveis Independentes da Matriz

Variável Independente	Códigos	-1,68	-1	0	1	1,68
Intensidade da corrente (A)	X_1	3,32	4	5	6	6,68
Tempo (min)	X_2	4,8	15	30	45	55,2
Distância entre os eletrodos (cm)	X_3	1,48	2,5	4	5,5	6,52

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a determinação da influência dos parâmetros operacionais, corrente elétrica, tempo e distância entre os eletrodos, investigou-se a eficiência na remoção de cor aparente, turbidez e DQO. Na Equação 4, tem-se o modelo geral para remoção destes parâmetros.

Equação 1- Modelo geral para eficiência da EF

$$\% \text{ Remoção} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{123} X_1 X_2 X_3 + \varepsilon \quad (4)$$

Onde: X_1 , X_2 e X_3 são as variáveis codificadas; β_0 , β_1 , β_2 e β_3 são os parâmetros do modelo de regressão e ε representa o erro experimental.

Para garantir que não houvesse nenhuma influência sobre os resultados do experimento a ordem dos ensaios foi definida de maneira aleatória.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

A metodologia utilizada para realização das análises de caracterização do efluente de curtume quanto aos parâmetros físicos e químicos está de acordo com os procedimentos descritos no *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (APHA, 2005).

Todas as análises foram realizadas em duplicata. Na Tabela 5, observa-se os parâmetros analisados e a metodologia utilizada.

Tabela 5 - Parâmetros físico-químicos analisados

Parâmetro	Equipamento	Referência Metodológica
Absorvância (u.a)	Espectrofotômetro UV-Visível – <i>Evolution 201</i>	APHA (2005)
CE (uS cm ⁻¹)	Condutivímetro <i>Digmed – DM 32</i>	APHA (2005)
Cor (u.C)	Colorímetro <i>Del Lab – DLA-COR</i>	APHA (2005)
DQO (mg L ⁻¹)	Método colorimétrico	APHA (2005)
OD (mg L ⁻¹)	Sonda YSI <i>Professional Plus</i>	APHA (2005)
TOG (mg L ⁻¹)	Funil de extração	APHA (2005)
pH	pHmetro MS <i>Tecnopon – mPA 210</i>	APHA (2005)
Turbidez (NTU)	Turbidímetro MS <i>Tecnopon – TB 1000P</i>	APHA (2005)
SD (mg L ⁻¹)	-	APHA (2005)
SS (mg L ⁻¹)	Método gravimétrico	APHA (2005)
SSed (mg L ⁻¹ h ⁻¹)	Cone de <i>Imhoff</i>	APHA (2005)
ST (mg L ⁻¹)	Estufa	APHA (2005)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística dos resultados de todos os ensaios da matriz será realizada por meio do software Microsoft Excel 2013 e do programa Statistica® 7 que permitirá a tabulação dos dados, realização da análise de variância (ANOVA) e a representação gráfica dos resultados, com obtenção da superfície de resposta e perfil de contorno.

Aos resultados dos parâmetros físico-químicos, foi aplicado o método Desirability global (desejabilidade global), função do programa Statistica® 7 e o processo foi otimizado na melhor condição de ajustes das variáveis X_1 , X_2 e X_3 .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE CURTUME BRUTO

Previamente a aplicação do processo de tratamento de EF efetuou-se a caracterização físico-química do efluente de curtume bruto. Os resultados foram comparados com as Resoluções do CONAMA N°357 e N°430 e do CONSEMA N°128. Na Tabela 6, pode-se observar os resultados obtidos e verificar que os parâmetros turbidez, OD, cor aparente, SSed e TOG estão fora dos padrões estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 357/2005 e N°430/2011. O TOG e a quantidade de SSed estão ainda em desacordo com a Resolução CONSEMA N°128/2006.

Tabela 6 - Caracterização físico-química do efluente de curtume

Parâmetros	Efluente bruto
pH	7,69±0,02
CE (mS cm ⁻¹)	23,84±0,14
Cor aparente (u.C)	8.670,00±52,50
Turbidez (NTU)	396,00±2,00
DQO (mg L ⁻¹)	3.059,14±61,17
OD (mg L ⁻¹)	0,35±0,05
TOG (mg L ⁻¹)	243,30±10,00
SSed (mg L ⁻¹)	18,00±1,00
ST (mg L ⁻¹)	28.960,00±260
STF (mg L ⁻¹)	22.885,00±95,00
STV (mg L ⁻¹)	6.075,00±65,00
SST (mg L ⁻¹)	925,00±55,00
SSF (mg L ⁻¹)	625,00±25,00
SSV (mg L ⁻¹)	300,00±20,00
SDT (mg L ⁻¹)	28.035,00±185,00
SDF (mg L ⁻¹)	22.260,00±120,00
SDV(mg L ⁻¹)	5.775,00±65,00

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota: Condutividade elétrica (CE), Demanda química de oxigênio (DQO), Oxigênio dissolvido (OD), Teor de óleos e graxas (TOG), Sólidos sedimentáveis (SSed), sólidos totais (ST), Sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos suspensos voláteis (SSV), sólidos dissolvidos totais (SDT), sólidos dissolvidos fixos (SDF) e sólidos dissolvidos voláteis (SDV).

O pH obtido na caracterização do efluente está próximo ao neutro, assim encontra-se dentro do limite estabelecido pelas Resoluções CONAMA N° 430/2011 e N° 357/2005 e CONSEMA N° 128/2006, tais legislações estabelecem que o pH do efluente deverá estar entre 5 e 9 para lançamento no corpo hídrico.

Para o parâmetro condutividade o valor encontrado foi de $23,84 \pm 0,14 \mu\text{S cm}^{-1}$. A legislação ambiental não estabelece um padrão para este parâmetro, no entanto a CETESB (2009) afirma que valores superiores a $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ indicam ambientes impactados. Desta forma, o valor obtido no estudo está dentro do limite estabelecido pela CETESB. Ressalta-se que valores elevados da condutividade favorecem o processo de EF visto que a mesma é responsável pela condução da corrente elétrica.

A Resolução CONSEMA N° 128/2006 afirma que os efluentes não devem conferir cor ao corpo hídrico receptor e a CONAMA N° 357/2005 estabelece que os valores da cor verdadeira não podem ser superiores a 75 uC. O valor obtido neste estudo ($8.670 \pm 52,50 \text{ uC}$) está muito acima do estabelecido, e pode estar atrelado à presença de sólidos suspensos e dissolvidos.

Para turbidez as Resoluções CONAMA N° 357/2005 e N° 430/2011 determinam um valor máximo de 100 UNT. Para o efluente bruto de curtume utilizado neste estudo, o valor obtido foi de $396 \pm 2,00 \text{ UNT}$, ficando acima do limite estabelecido. Altos valores de turbidez indicam a presença de materiais suspensos.

O resultado obtido para a variável DQO ($3.059,14 \pm 61,17$) está em desacordo com o estabelecido pela Resolução CONSEMA N° 128/2006, a qual estabelece para uma vazão de $110 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ o valor máximo permissível de 330 mg L^{-1} . Altas concentrações de DQO podem estar atribuídas aos processos utilizados em cada indústria, indústrias que contemplam a desencalagem, etapa presente no processo produtivo do curtume em estudo, responsável pela maior quantidade de matéria orgânica cerca de 43 % da DQO total, são consideradas grandes geradoras de DQO (CHIARI, 2015; CETESB, 2014).

A quantidade de OD presente no efluente está muito abaixo do previsto na legislação que estabelece que os valores para Classe II não podem ser inferiores a 5 mg L^{-1} . Neste estudo, obteve-se um valor de $0,35 \pm 0,05 \text{ mg L}^{-1}$, sendo que águas com baixas concentrações de OD são consideradas poluídas, pois há elevadas quantidades de matéria orgânica (FUNASA, 2014).

O TOG apresentaram um valor de $243 \pm 10,00 \text{ mg L}^{-1}$, este valor está acima do estabelecido pela legislação tanto para óleos minerais quanto para óleos vegetais e gorduras animal.

O efluente apresentou ainda um valor elevado de SSed ($18 \pm 1,00 \text{ mg L}^{-1}$) sendo que as Resoluções CONAMA N° 357/2005 e N° 430/2011 e CONSEMA N° 128/2006 determinam que os valores de materiais sedimentáveis devem ser menores do que 1 mg L^{-1} . Grandes quantidades de sólidos sedimentáveis podem ser prejudiciais aos leitos dos rios.

Quantidades elevadas de sólidos totais foram detectadas no efluente, cerca de $28.960 \pm 260,00 \text{ mg L}^{-1}$. A determinação deste parâmetro torna-se de extrema importância, pois os sólidos podem causar danos a vida aquática em geral (PERPETUO, 2014).

Para o parâmetro sólidos suspensos, obteve-se uma concentração de $925,00 \pm 55,00 \text{ mg L}^{-1}$. Este valor pode ser relacionado a turbidez da água, ou seja, quanto mais sólidos suspensos presentes no efluente maior será a turbidez do mesmo. De acordo com as Resoluções supracitadas os sólidos suspensos devem estar ausentes no efluente.

Por fim, obteve-se 28.035 mg L^{-1} de sólidos dissolvidos no efluente. O conteúdo destes sólidos estão associados a quantidade de sais presentes no efluente, estes são gerados, principalmente na etapa da ribeira (SILVA, REIS e LOPES, 2015).

A caracterização do efluente mostrou que vários parâmetros físico e químicos estavam em desacordo com os valores máximos permissíveis, estipulados pelas Resoluções CONAMA N° 357/2005, N°430/2011 (turbidez, OD, cor aparente, SSed e TOG) e CONSEMA N°128/2006 (DQO, TOG e SSed). Assim torna-se necessário a aplicação de um tratamento eficiente, capaz de eliminar grande parte dos contaminantes, enquadrando os parâmetros na legislação e tornando a disposição final ambientalmente adequada possível.

4.2 APLICAÇÃO DA ELETROFLOCULAÇÃO

Para adequação dos parâmetros físicos em químicos em relação as Resoluções CONAMA N° 357/2005, N°430/2011 e CONSEMA N° 128/2006, a tecnologia de EF foi aplicada no tratamento do efluente de curtume.

4.2.1 Eficiência na remoção da cor aparente, turbidez e DQO

Para verificar a eficiência do processo de tratamento da EF calculou-se as porcentagens de remoção de cada variável dependente de estudo (cor aparente, turbidez e DQO) em cada ensaio da matriz. Os resultados obtidos podem ser observados no Quadro 2.

Quadro 2 - Resultados da remoção média (%) dos parâmetros analisados após a EF

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis Independentes			Variáveis dependentes		
	X ₁	X ₂	X ₃	i (A)	t (min)	d (cm)	% Remoção cor aparente	% Remoção turbidez	% Remoção DQO

1	-1	-1	-1	4	15	2,5	96,00±0,33	86,99±0,41	74,00±1,25
2	1	-1	-1	6	15	2,5	83,36±0,23	54,17±0,49	71,50±3,75
3	-1	1	-1	4	45	2,5	92,35±0,03	66,67±0,84	76,50±4,69
4	1	1	-1	6	45	2,5	96,59±0,30	95,67±0,25	67,00±1,64
5	-1	-1	1	4	15	5,5	96,51±0,32	90,78±0,40	67,00±1,64
6	1	-1	1	6	15	5,5	87,62±0,59	58,33±0,35	76,00±3,21
7	-1	1	1	4	45	5,5	97,22±1,41	91,35±0,52	53,00±0,51
8	1	1	1	6	45	5,5	98,18±0,31	94,19±0,26	58,74±6,76
9	1,68	0	0	3,32	30	4	96,28±0,32	87,75±0,15	73,50±1,75
10	1,68	0	0	6,68	30	4	98,86±0,31	95,64±0,25	66,50±2,13
11	0	-1,68	0	5	4,8	4	95,60±0,34	88,38±0,53	64,50±1,84
12	0	1,68	0	5	55,2	4	98,14±0,31	85,98±0,16	66,50±0,83
13	0	0	-1,68	5	30	1,48	91,86±1,27	64,52±0,21	70,00±1,29
14	0	0	1,68	5	30	6,52	93,64±0,24	72,10±0,19	83,99±3,13
15	0	0	0	5	30	4	95,11±0,32	73,61±0,69	73,00±3,24
16	0	0	0	5	30	4	94,93±0,25	72,85±0,31	72,00±5,23
17	0	0	0	5	30	4	89,57±0,94	69,32±0,05	74,50±13,6

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na análise simultânea dos resultados expressos no Quadro 2, nota-se que as melhores eficiências de remoção dos parâmetros dependentes, ocorreram no ensaio 4 ($i = 6$ A, $t = 45$ min e $d = 2,5$ cm) obtendo uma remoção de 67 % para a variável DQO e valores superiores a 95 % para a cor aparente e turbidez.

Considerando as porcentagens de remoção da cor aparente e turbidez, a menor eficiência encontra-se no ensaio 2 ($i = 6$ A, $t = 15$ min e $d = 2,5$ cm) com 83,36 % para cor aparente e 54,17 % para turbidez, porém a variável DQO teve uma eficiência elevada (71,5 %). Para a variável DQO o menor valor está no ensaio 7 ($i = 4$ A, $t = 45$ min e $d = 5,5$ cm) com 53 % de remoção, no entanto este ensaio apresenta porcentagens maiores que 90 % para cor aparente e turbidez.

Analisando simultaneamente os ensaios nota-se que as melhores remoções de cor aparente e turbidez são encontradas com valores baixos de corrente e tempos de tratamento maior, o oposto ocorre com a variável DQO em que é necessário elevar a corrente e diminuir o tempo de tratamento.

4.2.2 Otimização do processo da EF

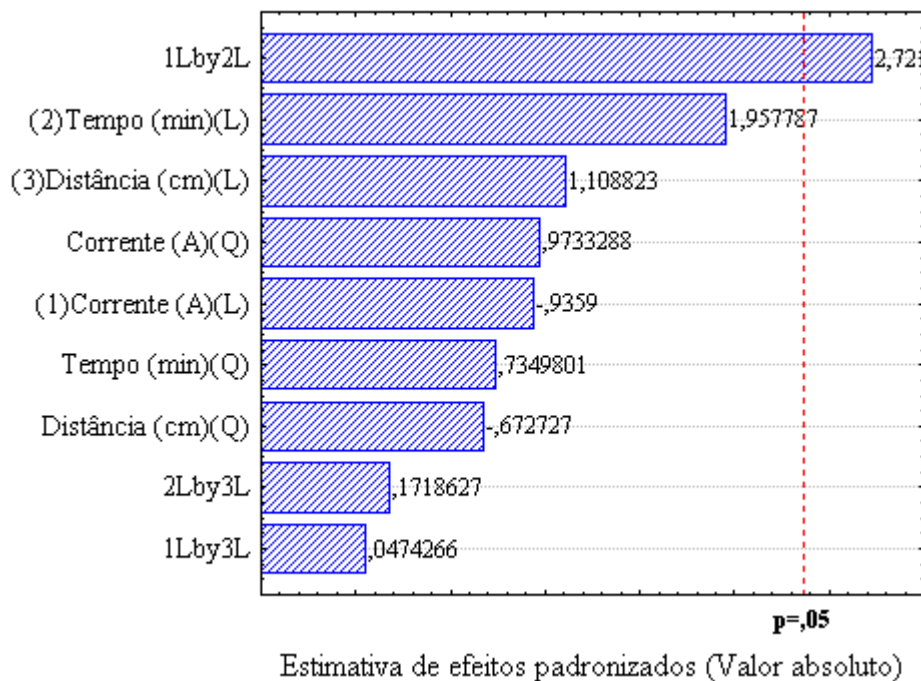
Para validação do tratamento proposto a partir dos resultados encontrados realizou-se a ANOVA pelo modelo previsto para remoção da cor aparente, turbidez e DQO.

4.2.2.1 Análises da cor aparente e turbidez

Inicialmente foram analisados os efeitos da corrente elétrica, tempo de tratamento e distância entre os eletrodos por meio do gráfico de Pareto (Figuras 6 e 7).

O gráfico de Pareto representa a um nível de 95 % de confiança ($p < 0,05$) a significância dos resultados. A extensão horizontal das barras demonstra os resultados dos efeitos das variáveis quadráticas (Q), lineares (L) e de interação linear entre as variáveis independentes (corrente, tempo e distância entre os eletrodos). Ao lado das barras estão expressos os valores que indicam o tamanho do efeito, considerando que sinal positivo indica um aumento na remoção das variáveis dependentes e os negativos o inverso.

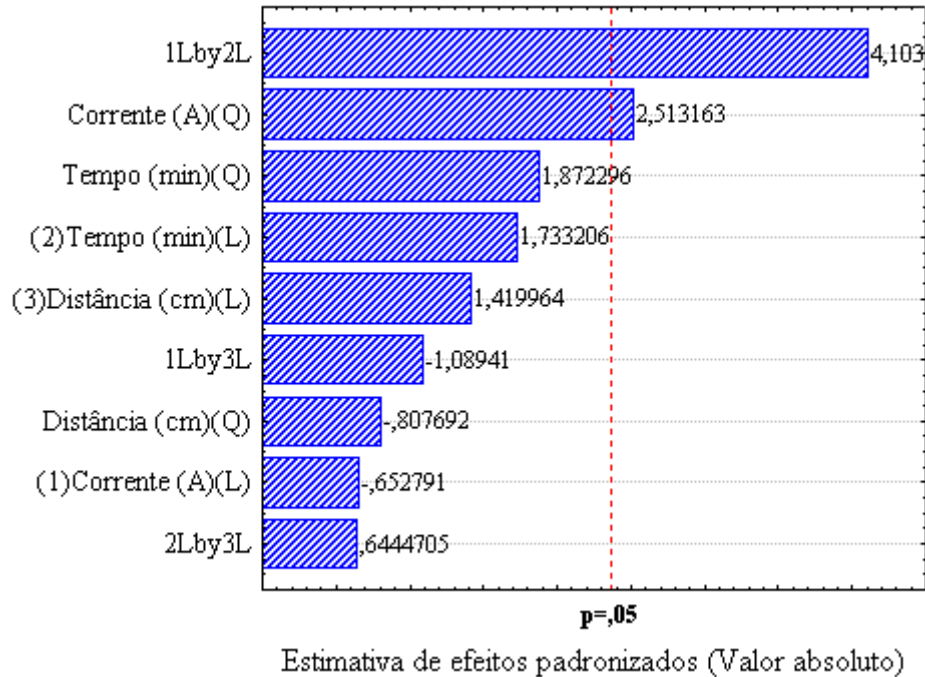
Figura 6 - Gráfico de Pareto para cor aparente



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Analisando a Figura 6 que avalia o nível de significância para a variável cor aparente nota-se que apenas a interação entre os termos lineares corrente e tempo apresentou um nível de significância de 95 % ($p \geq 0,5$). Os outros parâmetros e interações apresentaram valores inferiores a 95 % ($p \leq 0,5$) mostrando que não influenciam significativamente as variáveis dependentes.

Figura 7 - Gráfico de Pareto para turbidez



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A Figura 7 avalia o nível de significância para a variável turbidez e apresenta a interação linear significativa entre a corrente elétrica e o tempo de tratamento e a variável corrente em termos quadráticos como parâmetros significativos a um nível de 95 % ($p \geq 0,5$) enquanto os demais parâmetros e interações não apresentaram significância.

Posteriormente, a ANOVA foi realizada considerando todas as interações e os resultados podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7 - ANOVA do modelo previsto para a redução da cor aparente e turbidez pelo tratamento de EF a um nível de 95 % de significância ($p \leq 0,5$)

Parâmetro	Modelo	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Fcal/Fest	p-valor
Cor aparente	Regressão	269,88	7	38,55	4,38/3,29	0,0219
	Resíduos	79,14	9	8,79		
	Total	349,02	16			
Turbidez	Regressão	3437,92	7	491,13	7,336/3,292	0,004002
	Resíduos	602,53	9	66,95		
	Total	4040,45	16			

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

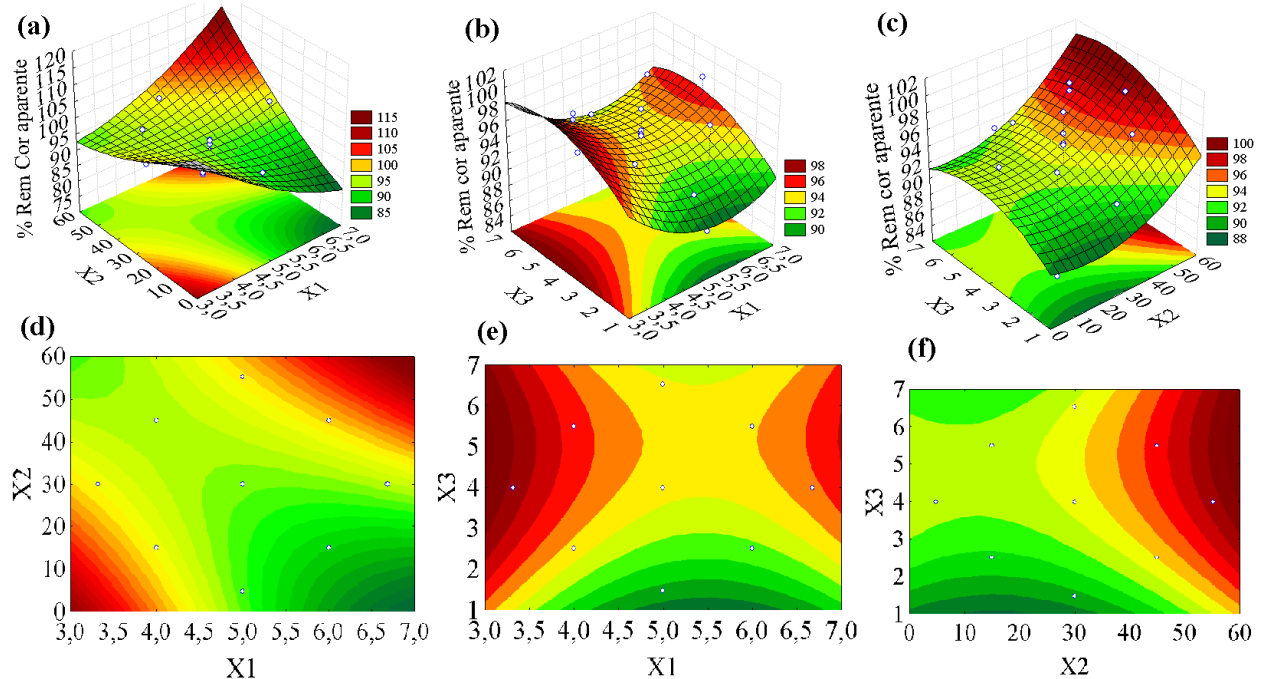
Nota: Fcal = Valor de F calculado; Fest = Valor de F estatístico

Analisando os p-valor da Tabela 7 para as variáveis cor aparente e turbidez pode-se dizer que as variáveis independentes X_1 , X_2 e X_3 mostraram-se estatisticamente significativas a um nível de 95 % visto que p-valor $< 0,05$. Além disso, os valores do F calculado foram maio-

res do que o F tabelado confirmando que o modelo proposto é válido. Desse modo, as superfícies de resposta e perfis de contorno foram geradas.

Nas Figuras 8 e 9, é possível observar as superfícies resposta exibindo a porcentagem de remoção das variáveis dependente em função das variáveis independentes X_1 (A), X_2 (min) e X_3 (cm) e o perfil de contorno.

Figura 8 - Superfície de resposta e perfil de contorno em relação à redução da variável dependente cor aparente

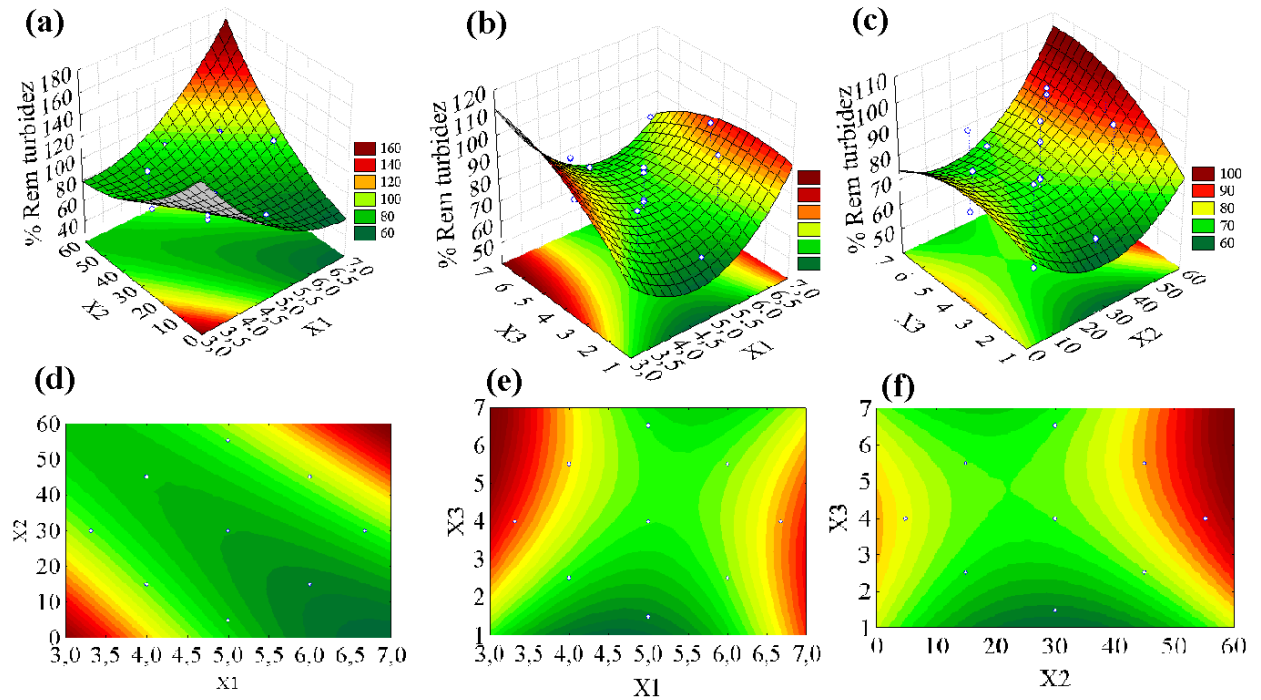


Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Nota: (a) Superfície de resposta da interação entre X_1 e X_2 (b) Superfície de resposta da interação entre X_1 e X_3 (c) Superfície de resposta da interação entre X_2 e X_3 (d) Perfil de contorno da interação entre X_1 e X_2 (e) Perfil de contorno da interação entre X_1 e X_3 e (f) Perfil de contorno da interação entre X_2 e X_3 .

Observando as Figura 8(a) e 8(d) nota-se que valores mais baixos ($X_1 < 4$ A e $X_2 < 20$ min) apresentam melhores remoções de cor aparente, o que corrobora com as vantagens já descritas na utilização da EF, visto que trarão menores gastos com o consumo de energia elétrica. As Figuras 8(b) e 8(e) mostra que valores de $X_1 < 4$ A e considerando do menor ao maior valor de X_3 são encontrados ótimos resultados de remoção. Enquanto as Figuras 7(c) e 7(f) que relacionam X_2 e X_3 mostram que para $X_3 > 2$ cm os melhores resultados serão observados com $X_2 > 50$ min.

Figura 9 - Superfície de resposta e perfil de contorno em relação à redução da variável dependente turbidez



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

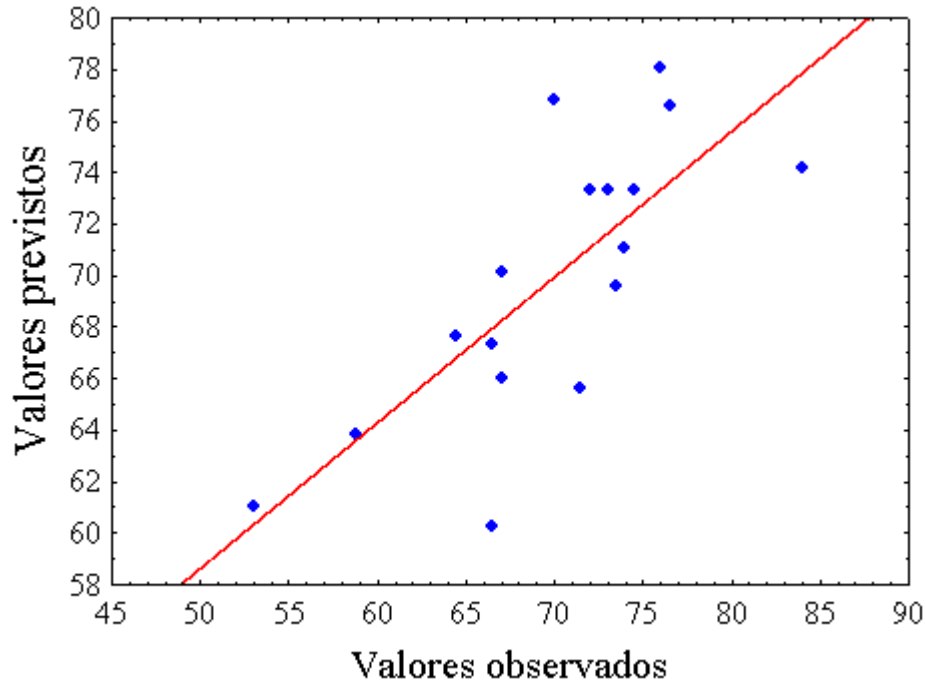
Nota: (a) Superfície de resposta da interação entre X_1 e X_2 (b) Superfície de resposta da interação entre X_1 e X_3 (c) Superfície de resposta da interação entre X_2 e X_3 (d) Perfil de contorno da interação entre X_1 e X_2 (e) Perfil de contorno da interação entre X_1 e X_3 e (f) Perfil de contorno da interação entre X_2 e X_3 .

A Figura 9 relaciona as variáveis X_1 , X_2 e X_3 quanto a remoção de turbidez do efluente de curtume. Nas Figuras 9(a) e 9(d) ótimos resultados são visualizados quando $X_1 < 4$ A e $X_2 < 20$ min e quando $X_1 > 6,5$ A e $X_2 > 50$ min. Enquanto nas Figuras 9(b) e 9(e) valores de $X_1 < 3,5$ A e $X_3 > 4$ cm apresentam remoções próximas a 100 %, assim como na Figura 9(c) e 9(f) valores em que $X_3 > 4$ A e $X_2 > 50$ min.

4.2.2.2 Análise da DQO

Para a análise da variável DQO primeiramente avaliou-se o gráfico dos valores previstos versus valores observados (Figura 10) visando comprovar a distribuição normal dos valores em torno da reta.

Figura 10 - Gráfico valores previstos x valores observados

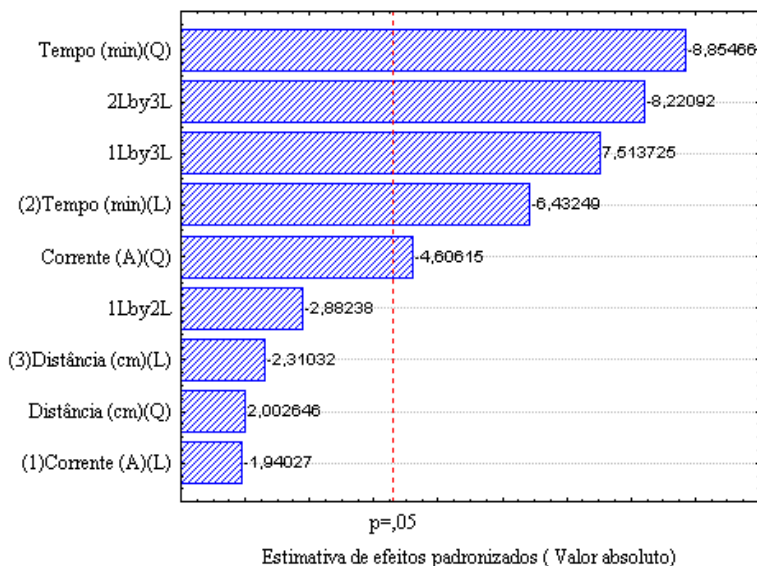


Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Nota-se na Figura 10 que a maioria dos valores estão distribuídos normalmente ao longo de uma reta. Desta forma não há problemas graves com a normalidade dos dados (MONTGOMERY, RUNGER e HUBELE, 2011).

No gráfico de Pareto para a variável DQO (Figura 11) observa-se a significância a um nível de 95 % de confiança ($p < 0,05$) das variáveis independentes corrente, tempo de tratamento e distância entre os eletrodos.

Figura 11- Gráfico de Pareto da DQO



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Por meio da análise da Figura 11, nota-se que as variáveis t (min) e i (A) nos termos quadráticos tiveram influência negativa para a variável dependente DQO, assim como o t (min) em termos lineares e a interação linear entre o t (min) e a d (cm). A interação linear entre a i (A) e a d (cm) influenciou positivamente na porcentagem de remoção de DQO.

A ANOVA da variável DQO (Tabela 8) foi realizada com as variáveis significativas supracitadas. O *pure error* (erro puro) que mostra a existência de uma variação aleatória em torno da reta e o *lack of fit* (falta de ajuste) foram considerados e os efeitos foram ignorados (AMADOR, 2011).

Tabela 8 - ANOVA para a variável DQO a um nível de significância de 95%

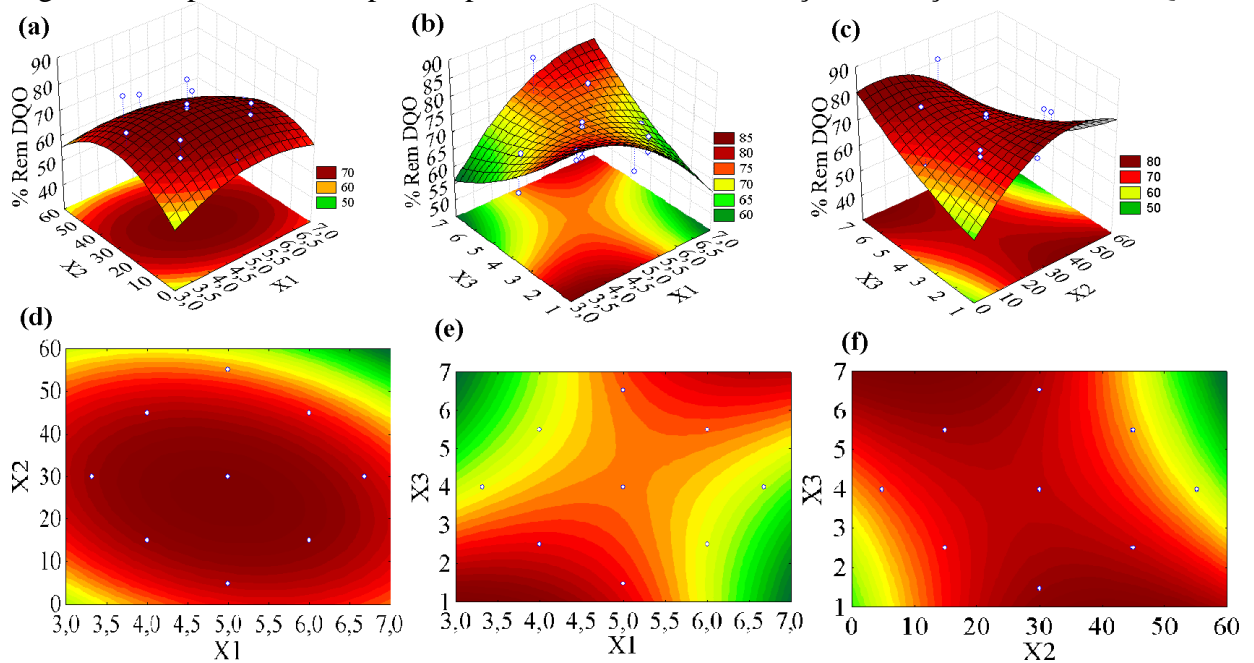
Parâmetro	Modelo quadrático	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média dos quadrados	Fcal/Fest	p-valor
	Regressão	826,0292614	5	165,21		
	Resíduos	392,6741671	11	35,6976516		
DQO	Falta de ajuste	389,5086	9		4,6279/3,2039	0,0161
	Erro puro	3,1655	2			
	Total	1611,377595	16			

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Nota: Fcal = Valor de F calculado; Fest = Valor de F estatística

Observa-se na Tabela 8, que o modelo proposto é válido visto que o F calculado é maior que o F tabelado e o p valor é $< 0,05$, validando o modelo a um nível de 95 % de significância. Posteriormente, o gráfico da superfície resposta e perfil de contorno podem ser observados (Figura 12).

Figura 12- Superfície de resposta e perfil de contorno em relação a redução da variável DQO



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Nota: (a) Superfície de resposta da interação entre X_1 e X_2 (b) Superfície de resposta da interação entre X_1 e X_3 (c) Superfície de resposta da interação entre X_2 e X_3 (d) Perfil de contorno da interação entre X_1 e X_2 (e) Perfil de contorno da interação entre X_1 e X_3 e (f) Perfil de contorno da interação entre X_2 e X_3 .

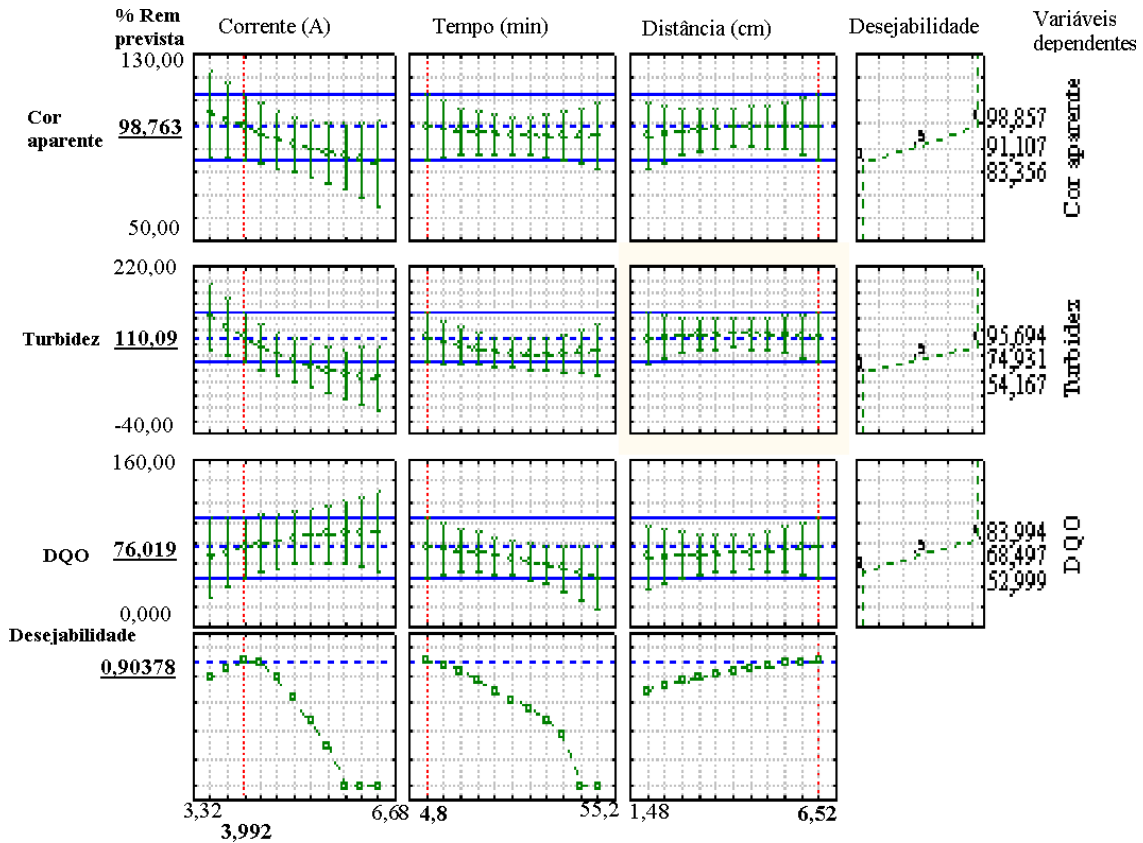
A Figura 12 mostra a eficiência na remoção da DQO considerando as variáveis independentes. Nas condições apresentadas na Figura 12(a) e 12(d) a remoção pode chegar a 70 % são observadas numa ampla faixa de X_1 e X_2 , sendo que X_1 varia de 3 A a 7 A e X_2 de 5 min a 45 min. Valores de $X_1 < 4,5$ A e $X_3 < 3$ A apresenta remoções próximas a 80 %. Para valores de $X_2 < 20$ min, X_3 deve ser maior do que 5 centímetros para se obter remoções de 80 %, enquanto para valores de $25 \text{ min} < X_2 < 40 \text{ min}$ toda a faixa de X_3 pode obter essa remoção, já para valores de $X_2 > 40 \text{ min}$, X_3 deve ser menor do que 3 centímetros.

4.2.3 Desejabilidade global

A ANOVA (Tabelas 7 e 8) confirmou que o modelo proposto é válido para as variáveis dependentes. Assim utilizou-se o método desejabilidade global, função do software Statistica® 7, para obter de forma simultâneas as condições ótimas das variáveis independentes (tempo de tratamento, corrente elétrica e distância entre os eletrodos) para melhor eficiência da EF quanto a remoção dos parâmetros dependentes (cor aparente, turbidez e DQO). O tracejado em vermelho da Figura 13 representa os valores ótimos das variáveis independentes consideradas neste estudo, para o tratamento de efluente de curtume por EF com uso de ele-

trodo de Al. A faixa em azul, corresponde a eficiência prevista de remoção para cada um dos parâmetros, nas condições otimizadas.

Figura 13 - Otimização simultânea das variáveis dependentes por meio da função Desejabilidade Global, para EF com uso de eletrodos de sacrifício de Al



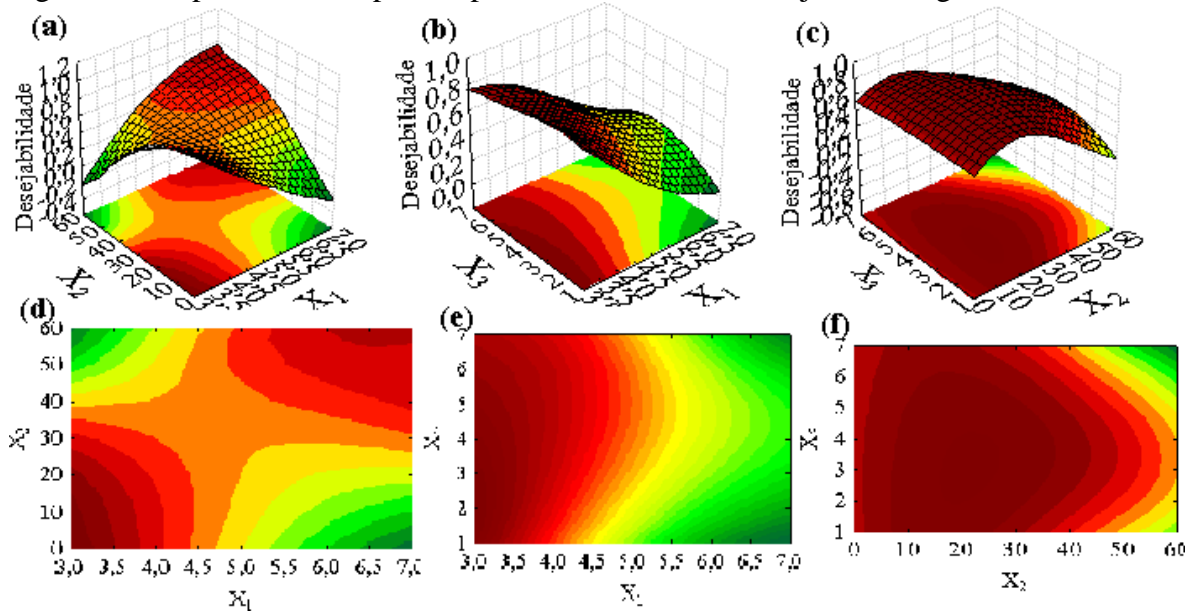
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os valores otimizados das variáveis X_1 , X_2 e X_3 corresponderam a: 3,99 A, 4,8 min e 6,52 cm. Na Figura 13 os valores sublinhados representam porcentagens de remoção previstas pelo modelo para cada variável dependente, sendo 98,76 % para cor aparente, 100 % para a turbidez e de 76,01 % para a DQO.

O valor da desejabilidade global varia de 0 a 1, sendo que quanto mais próximo de 1 melhor é o modelo proposto e mais próximos serão os resultados pretendidos dos obtidos. Neste estudo, a função desejabilidade global obtida foi de 0,90, indicando assim uma ótima resposta.

Na Figura 14 observa-se as superfícies de resposta e o perfil de contorno da desejabilidade global em função das variáveis X_1 , X_2 e X_3 .

Figura 14 - Superfície de resposta e perfil de contorno da desejabilidade global



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Nota: (a) Superfície de resposta da interação entre X1 e X2 (b) Superfície de resposta da interação entre X1 e X3 (c) Superfície de resposta da interação entre X2 e X3 (d) Perfil de contorno da interação entre X1 e X2 (e) Perfil de contorno da interação entre X1 e X3 e (f) Perfil de contorno da interação entre X2 e X3.

4.2.4 Validação do modelo proposto

Após a obtenção dos resultados da função desejabilidade global (Figura 13) realizou-se um novo teste de EF com uso dos eletrodos de sacrifício de Al, considerando os valores de otimização de X_1 (3,99 A), X_2 (4,8 min) e X_3 (6,52 cm). Os resultados obtidos para as variáveis dependentes estão expressos na Tabela 9, sendo possível notar que os valores de remoção foram próximos aos previstos pelo modelo.

Tabela 9 - Resultados alcançados utilizando a otimização

Parâmetros	Efluente bruto	Otimizado	% Remoção prevista	% Remoção real
Cor aparente (uC)	8.670,00±52,50	506,00±8,00	98,76	94,20
Turbidez (UNT)	396,00±2,00	21,50±0,50	100,00	94,30
DQO (mg L ⁻¹)	3059,14±61,17	795,30±45,90	76,02	74,00

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

A remoção real da cor aparente foi de 94,2 %, este valor está próximo do previsto. No entanto, o valor fica acima do padrão estabelecido pela legislação vigente. A diminuição deste parâmetro relaciona-se a remoção da matéria orgânica presente no efluente e melhora significativamente a estética do mesmo.

A turbidez teve uma remoção de 94,3%, e indica elevada eficiência na EF visto que com o resultado obtido este parâmetro se enquadra no padrão estabelecido pelas Resoluções CONAMA N° 357/2005 e N°430/2011.

A porcentagem de remoção da DQO do efluente foi de 74 %, considerando ser um parâmetro de suma importância, pois o consumo de oxigênio é um dos problemas mais sérios do aumento da matéria orgânica provocando um desequilíbrio ecológico causando a extinção dos organismos aeróbicos, o resultado obtido foi satisfatório, no entanto tal parâmetro ficou acima do limite estabelecido pela Resolução CONSEMA N° 128/2006 (FUNASA, 2014). Fornari (2008) obteve remoções próximas a 80 % para a DQO com o uso de eletrodos de Al, no entanto o tempo de tratamento e a corrente elétrica eram elevadas , sendo a corrente elétrica de 5,5 A e o tempo de tratamento de 30 minutos, isto acarreta em um maior custo no tratamento relacionado ao maior consumo de energia elétrica.

Os parâmetros físico-químicos analisados na caracterização inicial do efluente de curtume bruto foram novamente analisados após a EF realizada nas condições otimizadas de tratamento. Os resultados estão expostos na Tabela 10.

Tabela 10 - Caracterização do efluente de curtume após a EF

Parâmetros	Efluente tratado em condições otimizadas
pH	8,32±0,20
CE (mScm ⁻¹)	35,25±1,50
OD (mg L ⁻¹)	7,80±0,30
TOG (mg L ⁻¹)	8,33±5,00
SSed (mg L ⁻¹ h ⁻¹)	0,10±0,00
ST (mg L ⁻¹)	17.995,00±1.705,00
STF (mg L ⁻¹)	14.460,00±80,00
STV (mg L ⁻¹)	3.535,00±85,00
SST (mg L ⁻¹)	350,00±50,00
SSF (mg L ⁻¹)	200,00±50,00
SSV (mg L ⁻¹)	150,00±100,00
SDT (mg L ⁻¹)	17.645,00±1.755,00
SDF (mg L ⁻¹)	14.260,00±130,00
SDV (mg L ⁻¹)	3.385,00±285,00

Nota: Condutividade elétrica (CE), Oxigênio dissolvido (OD), Teor de óleos e graxas (TOG), Sólidos sedimentáveis (SSed), sólidos totais (ST), Sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos fixos (SSF), sólidos suspensos voláteis (SSV), sólidos dissolvidos totais (SDT), sólidos dissolvidos fixos (SDF) e sólidos dissolvidos voláteis (SDV).

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

O parâmetro pH, apesar de ter elevado o seu valor com o tratamento (de 7,69 para 8,32), permaneceu dentro dos limites estabelecidos pelas resoluções CONAMA N° 357/2005 e N° 430/2011 e CONSEMA N° 128/2006.

A CE teve seu valor elevado em comparação ao efluente bruto, no entanto este fato está relacionado a adição de NaCl necessária para que a corrente proposta na matriz DCCR pudesse ser alcançada no tratamento por EF.

O OD atingiu as condições estabelecidas pela legislação para lançamentos de efluente em corpos hídricos Classe II com valor 7,8 mg L⁻¹. Esse valor favorece a autodepuração, pois quando grandes quantidades de matéria orgânica estão presentes no efluente, os microrganismos responsáveis pela decomposição usam todo o OD disponível, desta forma, quando os valores estão normalizados considera-se que a quantidade de matéria orgânica presente está baixa (DE VARGAS, 2016).

O TOG teve uma redução de 96,6 %, ficando também dentro dos limites estabelecidos pelas resoluções CONAMA N° 357/2005 e N° 430/2011 que estipulam valores máximos permitíveis para óleos minerais e óleos vegetais e de gordura animal de 20 e 50 mg L⁻¹, respectivamente, e a Resolução CONSEMA N° 128/2006 estipula um máximo de 10 e 30 mg L⁻¹.

Os SSed tiveram uma redução de 99,4%, ficando em acordo com o estipulado nas Resoluções supracitadas. Enquanto os ST, STF e STV tiveram uma redução de 37,8%, 36,8% e 41,8%, respectivamente. Fornari (2008) conseguiu uma redução de 48% para ST e 32% para STF e 88% para STV, no entanto o tempo de tratamento foi de 30 minutos e houve variação do pH.

Os SST, SSF e SSV reduziram 62 %, 68 % e 50 % respectivamente. Estes parâmetros ocasionam a diminuição da turbidez e das partículas inorgânicas da água.

A diminuição dos SD, SDF e SDV foi de 37 %, 35,9 % e 41,4 %, respectivamente. Segundo Perpetuo (2014) os SD influenciam na diminuição da cor aparente, aumentando a intensidade da luz que atravessa o corpo hídrico, melhorando o processo de fotossíntese e a quantidade de oxigênio presente no rio.

5 CONCLUSÃO

Foi possível realizar a caracterização físico-química do efluente advindo da indústria de curtume e constatar com base nos resultados obtidos que os parâmetros turbidez, OD, cor aparente, SSed e TOG estavam em desconformidades com as Resoluções CONAMA N°357/2005, N°430/2011 e CONSEMA N° 128/2006, necessitando de tratamento adequado para a correta disposição em corpo hídrico Classe II.

O planejamento experimental DCCR 2³, incluiu 6 ensaios nos pontos axiais e 3 ensaios no ponto central, totalizando 17 ensaios. A ANOVA, permitiu assegurar com 95% de significância que as variáveis independentes corrente elétrica (X_1), tempo de tratamento (X_2) e distância entre os eletrodos (X_3), foram responsáveis por obter a máxima porcentagem de remoção das variáveis dependentes cor aparente, turbidez e DQO.

Na análise da função de desejabilidade global, superfícies de resposta e perfis de contorno identificou-se os valores ótimos de tratamento, sendo estes: X_1 de 3,99 A, X_2 de 4,8 min e X_3 de 6,52 cm.

Com a EF realizada nas condições otimizadas supracitadas foi possível obter uma redução para as variáveis dependentes, cor aparente, turbidez e DQO, de: 94,2 % ,94,3 % e 74 % respectivamente.

O uso do DCCR e as análises de: ANOVA, desejabilidade global e superfície de resposta, permitiu uma melhor compreensão da tecnologia de EF aplicada no tratamento de efluente de curtume com uso de eletrodos de sacrifício de Al, sendo possível considerar a aplicabilidade da tecnologia de EF como uma alternativa eficiente para o tratamento de efluente de curtume.

Por fim, apesar do tratamento de EF aplicado ao efluente de curtume apresentar elevada eficiência, recomenda-se um pré-tratamento com o objetivo de eliminar os contaminantes que não se enquadraram nas concentrações máximas de lançamento em corpo hídrico conforme descrito na legislação vigente.

REFERÊNCIAS

- AKYOL, A. Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, v. 285, p. 91-99, 2012.
- AMADOR, J. P. et al. Análise das pressuposições e adequação dos resíduos em modelo de regressão linear para valores individuais, ponderados e não ponderados, utilizando procedimentos do SAS®. **Ciência e Natura**, v. 33, n. 2, p. 7, 2011.
- ANA. **Monitoramento da qualidade da água em rios e reservatórios**, 2013.
- APHA. American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21ª Ed. Washington – DC: APHA, 2005.
- AQUIM, P. M. de. **Gestão em curtumes: uso integrado e eficiente da água**. 2009.
- AQUINO NETO, S. et al. **Tratamento de resíduos de corante por eletrofloculação: um experimento para cursos de graduação em química**. *Química Nova*, v. 34, n. 8, p. 1468-1471, 2011.
- BARRA, B. N. **Rotulagem Ambiental: estudo de critérios para a concessão do selo verde para produtos manufaturados de couro**. 2009.
- BENZAZZI, T. L. **Otimização de um sistema de eletrofloculação em fluxo contínuo para o tratamento de efluentes líquidos das indústrias de laticínios**. 2013.
- BENHADJI, A.; AHMED, M. T.; MAACHI, R. Electrocoagulation and effect of cathode materials on the removal of pollutants from tannery wastewater of Rouïba. **Desalination**, v. 277, n. 1, p. 128-134, 2011.
- BIASSI, B. F. **Tratamento de efluente de matadouro e frigorífico de suínos em reator batelada de eletrofloculação**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- BORBA, F. H. et al. **Aplicação dos processos foto-Fenton e eletrofloculação no tratamento de efluente de curtume**. 2010.
- Brasil. Ministério da Saúde. Fundação Nacional de Saúde. **Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETA'S** /Ministério da Saúde, Fundação Nacional de Saúde. – Brasília : Funasa, 2014.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2006.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011.
- BRITO, J. F. et al. Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletrofloculação. **Quim. Nova**, v. 35, n. 4, p. 728-732, 2012.

- CENI, G. et al. Eletrofloculação, empregando eletrodos de ferro, para o tratamento de efluentes líquidos de laticínios. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 3, p. 1842-1847, 2015.
- CERQUEIRA, A. A. **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis**. Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia técnico ambiental de curtumes**. 2014
- CETESB. Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem. **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo**, 2009.
- CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11-41, 2004.
- CHIARI, G. H. F. **Avaliação da eficiência do sistema de tratamento de efluentes de um curtume**. 2015.
- CICB - Centro das Indústrias de Curtume do Brasil. **O couro e o curtume brasileiro**. Disponível em: <http://www.cicb.org.br/cicb/sobre-couro> Acesso em: 17 nov.2017.
- COMBATT, M. P. M. et al. Validation of the electrocoagulation process and evaluation of the electro-dissolution of electrodes in the treatment of poultry slaughterhouse wastewater. **Química Nova**, v. 40, n. 4, p. 447-453, 2017.
- CORDEIRO, R. B. et al. Purificação e reutilização de águas residuárias da produção de biodiesel por meio da eletrofloculação. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 2, n. 2, p. 51-58, 2015.
- CRISTELLOTTI, M. **Localização de curtumes no Brasil através do modelo Coppe-Cosenza de localização industrial**. 2011. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado)-Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção COPPE, da UFRJ, Rio de Janeiro.
- DE LIMA CARVALHO, D. ; DE SOUZA, M. A. C.; ZEMPULSKI, D. A. Utilização do método eletrofloculação para tratamento de efluentes industriais. **Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades**, v. 3, n. 14, 2015.
- DE VARGAS, E. H.; MARQUES, F. S. Análise da Autodepuração do Curso D'água Pomba Cuê Utilizando o Modelo Streeter Phelps. **Revista Pleiade**, v. 9, n. 17, p. 83-92, 2016.
- DEGHLES, A.; KURT, U. Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/electrodialysis process. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 104, p. 43-50, 2016.
- DURAI, G.; RAJASIMMAN, M. Biological Treatment of Tannery Wastewater- A Review. **Journal of Environmental science and Technology**, v. 4, n. 1, p. 1-17, 2011.
- ELABBAS, S. et al. Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: influence of the quality of aluminium used for the electrode. **Journal of hazardous materials**, v. 319, p. 69-77, 2016.

- FENG, J. et al. Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 12, p. 1409-1415, 2007.
- FERREIRA, A. P. R.; FERREIRA, Osmar Mendes. **Tratamento de efluentes de uma base de armazenamento de combustíveis: estudo da eficiência**. 2016.
- FERREIRA, W. B.; NEPOMUCENO, T. C.; DINIZ, T. R. **Utilização de regressão linear para verificar a relação entre cor verdadeira e absorvância no comprimento de onda 254nm**. 2010.
- FLECK, L. **Aplicação do controle estatístico de processos ao tratamento de um efluente têxtil por eletrofloculação**. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; EYNG, E. Utilização da técnica de eletrofloculação para o tratamento de efluentes têxteis: uma revisão. **Revista Eixo**, v. 2, n. 2, p. 51-65, 2013.
- FONTOURA, J. T. DA et al. **Influência da intensidade luminosa e da concentração de efluente de curtume na produção de biomassa e na remoção de nitrogênio amoniacal e fósforo pela microalga Scenedesmus sp.**. In: INTER-NAC.AMBIENTE, 5., Novo Hamburgo, 2016.
- FORNARI, M. M. T. et al. **Aplicação da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluentes de curtume**. 2008.
- FREITAS, T. K. F. S. et al. Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of industrial textile wastewater using okra (*A. esculentus*) mucilage as natural coagulant. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 538-544, 2015.
- GALLEGO-MOLINA, A. et al. Reducing pollution from the delimiting–bating operation in a tannery. Wastewater reuse by microfiltration membranes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 2, p. 369-376, 2013.
- GARCIA-SEGURA, S. et al. Eletrocoagulação e processos avançados de eletrocoagulação: uma revisão geral sobre os fundamentos, aplicações emergentes e sua associação com outras tecnologias. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, p. 267-299, 2017.
- GEHLING, G. **Lagoas de estabilização**. 2017.
- GIACCHERINI, F. et al. Carbon and energy footprint analysis of tannery wastewater treatment: A Global overview. **Water Resources and Industry**, v. 17, p. 43-52, 2017.
- GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. 2004.
- GUIMARÃES, A. T. B. et al. Memory and depressive effect on male and female Swiss mice exposed to tannery effluent. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 61, p. 123-127, 2017.
- GUTTERRES, M. Desenvolvimento sustentável em curtumes. **Revista Tecnicouro**, v. 25, n. 9, p. 108-119, 2004.

ISARAIN-CHÁVEZ, E. et al. Comparative study of electrochemical water treatment processes for a tannery wastewater effluent. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 713, p. 62-69, 2014.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES, 2011.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent—a review. **Journal of environmental management**, v. 128, p. 949-963, 2013.

KOBYA, M.; SENTURK, E.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation. **Journal of hazardous materials**, 133(1), 172-176, 2006.

KUPPUSAMY, S. et al. Decoloração eletroquímica e biodegradação de efluentes de curtumes para redução da demanda química de oxigênio e cromo hexavalente. **Journal of Water Process Engineering**, v. 20, p. 22-28, 2017.

LAKSHMI, P. M.; SIVASHANMUGAM, P. Treatment of oil tanning effluent by electrocoagulation: Influence of ultrasound and hybrid electrode on COD removal. **Separation and Purification Technology**, v. 116, p. 378-384, 2013.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3. ed. rev. e ampl. Campinas, SP: Átomo, 2010.

LOFRANO, G. et al. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. **Science of the Total Environment**, v. 461, p. 265-281, 2013.

MARKOU, V. et al. Electrochemical treatment of biologically pre-treated dairy wastewater using dimensionally stable anodes. **Journal of Environmental Management**, v. 202, p. 217-224, 2017.

MARTINES, A.M. et al. **Ammonia volatilization in soil treated with tannery sludge**. *Bioresource Technology* 101 (2010) 4690–4696.

MARTINS, L. M.; MOITA NETO, J. M. Method riam use in the assessment of environmental impacts of tannery. **REDE-Revista Eletrônica do PRODEMA**, v. 9, n. 2, 2015.

MELLA, B. **Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação**. 2013.

MENESES, J.M. et al. Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 235-240, 2013.

MERMA, A. G. **Eletrocoagulação aplicada a meios aquosos contendo óleo**. **Dissertação mestrado**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Curso de Pós-graduação em Ciência dos Materiais e Metalúrgica. RJ. 2008.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, Ivanildo. **Água na indústria: uso racional e reuso**. Oficina de Textos, 2005.

- MÓDENES, A. N. et al. Application of the electrocoagulation technique on the treatment of wastewaters coming from a poultry slaughterhouse. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 3, p. 571-578, 2017.
- MOLLAH, M. Y. A. et al. Electrocoagulation (EC)—science and applications. **Journal of hazardous materials**, v. 84, n. 1, p. 29-41, 2001.
- MONTGOMERY, D. C; RUNGER, G. C; HUBELE, N. F. **Estatística aplicada à engenharia**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: Livros Técnicos e Científicos, 2011.
- NAJE, A. S. et al. Electrocoagulation using a rotated anode: A novel reactor design for textile wastewater treatment. **Journal of environmental management**, v. 176, p. 34-44, 2016.
- PASCHOAL, F. M. M.; TREMILIOSI-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 766-772, 2005.
- PERPETUO, E. A. **Parâmetros de caracterização da qualidade das águas e efluentes industriais**. São Paulo: CEPEMA-USP, 2014.
- PICCIN, J. S. et al. Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1061-1067, 2016.
- PIVELI, R. P. **Qualidade das Águas e poluição: Aspectos físico-químicos**, 2012.
- RAJAMANI, S.; STREIT, K.; CASEY, P. Environmental update on world leather sector from International Union of Environment (iue) Commission of IULTCS. In: **XVIII Congresso Latino-Americano dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro**. 2008.
- RIO GRANDE DO SUL. Resolução CONSEMA nº 128, de 07 de dezembro de 2006.
- SANT'ANNA JUNIOR, G. L. **Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2013.
- SANTOS, G. S. et al. Análise do Nível de Sustentabilidade de um Curtume a partir do Estudo do Sistema de Gestão Ambiental—SGA. **Sistemas & Gestão**, v. 10, n. 2, p. 298-314, 2015.
- SANTOS, G.; SEHNEM, S.; SANTOS DE FREITAS, M. Avaliação do Nível de Sustentabilidade de um Curtume Gaúcho à Luz do Sistema de Gestão Ambiental (SGA). **Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 4, n. 2, 2015.
- SCAPINI, L. **Avaliação do desempenho da osmose reversa e da troca iônica para tratamento de efluente de curtume (Aimore Couros LTDA-Encantado) visando a reutilização da água**. 2007.
- SCHOENHALS, M. et al. Avaliação da eficiência do processo de coagulação/flotação aplicado como tratamento primário de efluentes de abatedouro de frangos. **Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia**, v. 3, n. 2, 2006.

SILVA, A. C.; REIS, E. L.; LOPES, A. S. Caracterização do efluente de uma usina de fabricação de ferro-ligas de manganês/characteristics of wastewater from a plant ferromanganese alloys. **HOLOS**, v. 31, n. 2, p. 26, 2015.

SIVAGAMI, K.; SAKTHIVEL, K. P.; NAMBI, I. M. Advanced Oxidation Processes for the treatment of tannery wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2017.

STRATE, J. **Avaliação do processo de eletrocoagulação/flotação para tratamento de efluente de indústria de laticínios**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso.

STREIT, K. F. **Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: nanofiltração e eletrodialise**. 2011.

STÜLP, S. et al. Degradação de efluentes de curtume por processo fotoeletroquímico com diferentes eletrodos: uma avaliação cinética. **Tecno-Lógica**, v. 17, n. 1, p. 24-29, 2013.

TONES, A. R. M. **Estudo da aplicação da técnica de eletrofloculação na remoção da cor em misturas de corantes têxteis**. 2015. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 4. ed. – Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014.

WELTER, J. B. et al. **Avaliação do tratamento de efluente de curtume por eletrocoagulação**. 2016.

YAVUZ, Y.; ÖGÜTVEREN, Ü. B. Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes. **Journal of environmental management**, v. 207, p. 151-158, 2018.

YUKSEL, E.; GURBULAK, E.; EYVAZ, M. Decolorization of a reactive dye solution and treatment of a textile wastewater by electrocoagulation and chemical coagulation: Techno-economic comparison. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 31, n. 4, p. 524-535, 2012.

ZANELLA, G., et al. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-Fenton e avaliação da potencialidade de reuso. **Química Nova**, 2010, 33.5: 1039-1043.