



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL – SANEAMENTO AMBIENTAL**

**ANTÔNIO HERBERT QUINTINO ROCHA**

**APLICAÇÃO DE ELETROCOAGULAÇÃO-OZONIZAÇÃO POR CORRENTE  
DIRETA PULSADA E INVERSÃO DE POLARIDADE PARA TRATAMENTO DE  
EFLUENTE DE UMA LAVANDERIA INDUSTRIAL**

**FORTALEZA**

**2018**

ANTÔNIO HERBERT QUINTINO ROCHA

APLICAÇÃO DE ELETROCOAGULAÇÃO-OZONIZAÇÃO POR CORRENTE  
DIRETA PULSADA E INVERSÃO DE POLARIDADE PARA TRATAMENTO DE  
EFLUENTE DE UMA LAVANDERIA INDUSTRIAL

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil – Área de Concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Coorientador: Prof. Dr. Eliezer Fares Abdala Neto.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

R571a Rocha, Antônio Herbert Quintino.

Aplicação de eletrocoagulação-ozonização por corrente direta pulsada e inversão de polaridade para tratamento de efluente de uma lavanderia industrial / Antônio Herbert Quintino Rocha. – 2018.  
146 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2018.

Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Coorientação: Prof. Dr. Eliezer Fares Abdala Neto.

1. eletrocoagulação. 2. ozonização. 3. corrente direta pulsada. I. Título.

CDD 628

---

ANTÔNIO HERBERT QUINTINO ROCHA

APLICAÇÃO DE ELETROCOAGULAÇÃO-OZONIZAÇÃO POR CORRENTE  
DIRETA PULSADA E INVERSÃO DE POLARIDADE PARA TRATAMENTO DE  
EFLUENTE DE UMA LAVANDERIA INDUSTRIAL

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil – Área de Concentração: Saneamento Ambiental.

Aprovada em 28/09/2018.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento  
Universidade Federal do Ceará - UFC  
(Orientador)

---

Prof. Dr. Ronaldo Stefanutti  
Universidade Federal do Ceará – UFC  
(Examinador interno)

---

Prof. Dr. Eliezer Fares Abdala Neto  
Centro Universitário Christus - Unichristus  
(Examinador externo/ Co-Orientador)

---

Prof. Dr. Francisco Wagner de Sousa  
Instituto Federal do Ceará – IFCE  
(Examinador externo)

---

Prof. Dr. Javier Britch  
Universidad Tecnológica Nacional - UTN  
(Examinador externo)

Dedico este trabalho aos meus pais Celso Moura Rocha (*In memoriam*) e Maria Marly, bem como às novas razões de minha existência: Micheline, Nicole e Gabriela.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por tudo.

À Universidade Federal do Ceará, ao Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) e ao Departamento de Química Analítica e Físico-Química, pela infraestrutura e oportunidade que possibilitou a realização deste trabalho.

Ao Professor Ronaldo Ferreira do Nascimento, meu orientador e professor, pelo apoio, confiança, dedicação e amizade.

Ao amigo Eliezer Abdala e Jefferson Pereira pela co-orientação e ajuda desde a confecção do projeto até a sua finalização do trabalho.

Ao professor Ronaldo Stefanutti pelo incentivo, apoio e amizade durante todo o período do curso.

Ao amigo José Carlos Andrade pelo apoio em possibilitar a realização deste trabalho cedendo o efluente industrial e permitindo visitas à ETE.

Aos alunos de iniciação científica Ana Zélia, Anderson pelo apoio na realização dos experimentos.

Aos amigos do Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LABPOA): André, Eliezer, Jefferson, Thiago, Igor, Álvaro.

Aos companheiros da turma de Doutorado em Saneamento Ambiental 2013, pelo convívio e aprendizagem compartilhada durante o período das disciplinas.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) por todo o apoio e pela agradável convivência durante todo curso.

A Capes e FUNCAP, pelo apoio Financeiro.

“Se eu consegui ver mais longe do que outros homens foi porque subi sobre ombros de gigantes” (Isaac Newton).

## RESUMO

A indústria têxtil representa um importante polo de produção e geração de contaminantes que elevam a preocupação com a matriz aquosa. Diante desse contexto, o presente trabalho avaliou o uso da tecnologia de eletrocoagulação/flotação e eletrocoagulação/flotação/ozonização de modo a tratar o efluente proveniente de uma lavanderia industrial. As experimentações foram realizadas em 3 etapas. Na 1ª etapa foram realizados experimentos com o processo de eletrocoagulação/flotação, na segunda etapa foram realizados testes utilizando um inversor de polaridade e a última etapa contemplou os testes híbridos usando os processos de eletrocoagulação/flotação combinados com a ozonização. Neste estudo também foram caracterizados os eletrodos utilizados no processo eletrolítico. Os experimentos realizados foram desenvolvidos num reator de eletrocoagulação-flotação (ECF) construído em acrílico, operando em batelada, com dimensões de 60,0 cm de altura e 10,0 cm de diâmetro, resultando num volume total útil de 4,710 cm<sup>3</sup>. No processo eletrolítico foram avaliados alguns fatores que afetam o processo de degradação do efluente têxtil, como: a influência do material do eletrodo, velocidade de agitação, frequência, inversão de polaridade e corrente elétrica. Os percentuais de remoção de DQO e turbidez variaram entre 30 – 80 %, com destaque para os experimentos combinados (eletrocoagulação/flotação/ozonização) que apresentaram os maiores percentuais de remoção. Ao realizar o comparativo de custos do processo convencional real com os custos do sistema eletrocoagulação/flotação/ozonização, percebemos que o primeiro processo ainda se apresenta mais favorável economicamente.

**Palavras-chave:** Indústria Têxtil, Eletrocoagulação/Flotação, Inversão de Polaridade, remoção de DQO.



## ABSTRACT

The textile industry represents an important pole of production and generation of contaminants that raise the concern with the aqueous matrix. Dowing that context, the present work avaliou of use the technology of electrocoagulation/ flotation and electrocoagulation/ flotation/ ozonization of mode the treatment of efluente provenient. The trials were carried out in 3 steps. In the first stage, experiments were carried out with the electrocoagulation / flotation process, in the second stage tests were carried out using a polarity inverter and the last stage contemplated the hybrid tests using the electrocoagulation / flotation processes combined with the ozonation. In this study we also characterized the electrodes used in the electrolytic process. The experiments were carried out in an electrocoagulation-flotation (ECF) reactor built in acrylic, operating in batch, with dimensions of 60.0 cm in height and 10.0 cm in diameter, resulting in a total useful volume of 4.710 cm<sup>3</sup>. In the electrolytic process were evaluated some factors that affect the degradation process of the textile effluent, such as: influence of the electrode material, agitation speed, frequency, polarity inversion and electric current. The percentages of COD removal and turbidity varied between 30 - 80%, especially the combined experiments (electrocoagulation/flotation / ozonization) that presented the highest percentages of removal. When comparing costs of the actual conventional process with the costs of the electrocoagulation/flotation/ ozonization system, we realize that the first process is still more economically favorable.

**Keywords:** Textile Industry, Electrocoagulation/Flotation, Polarity Inverter, COD removal.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Corante azo: dispersive red 13. ....	26
Figura 2 – Corante antraquinona: reactive blue 4. ....	27
Figura 3 – Corante metalizado: acid black 60. ....	28
Figura 4 – Corante Indigóide: Índigo Blue (Forma VAT) ....	29
Figura 5 – Corante Sulfuroso: Sulphur Black 1. ....	30
Figura 6 – Componente dos principais poluentes envolvidos em diversos estágios de beneficiamento. ....	34
Figura 7 – Principais métodos aplicados a eliminação de corantes de efluentes têxteis. ....	42
Figura 8 – Diagrama de pourbaix para al. concentração das espécies solúveis $10^{-4}$ m. $\text{al}(\text{oh})_3$ . pressão 1 atm, faixa de eh -0,75 a 1,25 v, $25^\circ\text{c}$ . ....	45
Figura 9 – Diagrama de pourbaix para fe. concentração das espécies solúveis $10^{-4}$ m. hematita: $\text{fe}_2\text{o}_3$ , magnetita: $\text{fe}_3\text{o}_4$ . pressão 1 atm, faixa de eh -0,75 a 1,25 v, $25^\circ\text{C}$ . ....	47
Figura 10 – Interações que ocorrem quando o processo de eletrocoagulação/flotação é aplicado. ....	48
Figura 11 – Diferentes mecanismos reacionais entre o ozônio e os solutos (m) e a formação de oxidantes secundários, aos quais também reagem com os solutos (M), produzindo diferentes produtos reacionais ....	52
Figura 12 – Demonstração da corrente pulsada onde $t_{\text{on}}$ é o tempo ao qual a corrente flui e $T_{\text{off}}$ o tempo em que as partículas param de fluir. ....	55
Figura 13 – Esquema da inversão de polaridade, onde os eletrodos ora comportam-se como ânodos e ora como catodos. ....	56
Figura 14 – Representação da ETE localizada na indústria em que se realizou a coleta do efluente têxtil. ....	57
Figura 15 – Esquema do set-up utilizado. 1: agitador magnético (KASVI); 2: barra magnética; 3. ponto de coleta; 4. espaçadores; 5. eletrodos metálicos; 6.	

espaço para confinamento do flotado; 7. osciloscópio (MINIPA); 8. circuito home-made; 9. fonte de alimentação.....	<b>59</b>
Figura 16 – Imagem do reator de acrílico tratando o efluente através de processo eletrolítico .....	<b>59</b>
Figura 17 – Imagem obtida a partir do osciloscópio: comportamento da onda de corrente pulsada do circuito home-made utilizado nos experimentos. ....	<b>60</b>
Figura 18 – Imagem dos eletrodos em diferentes posições (a) e (b) .....	<b>62</b>
Figura 19 – Monitoramento da DQO em todos os experimentos, aplicando 13,8 v, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L. ....	<b>70</b>
Figura 20 – Monitoramento da variação de turbidez em todos os experimentos, aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.....	<b>72</b>
Figura 21 – Resumo das remoções de dco do 1º bloco de experimentos .....	<b>74</b>
Figura 22 – Resultados de DQO referente ao estudo com inversão de polaridade em diferentes valores de corrente elétrica para os eletrodos de inox (a), alumínio (b) e misto (c).....	<b>77</b>
Figura 23 – Resultados de turbidez referente ao estudo com inversão de polaridade em diferentes valores de corrente elétrica para os eletrodos de inox (a), alumínio (b) e misto (c).....	<b>80</b>
Figura 24 – Comportamento do ph referente ao estudo com inversão de polaridade em diferentes valores de corrente elétrica para os eletrodos de inox (a), alumínio (b) e misto (c).....	<b>84</b>
Figura 25 – Comportamento da condutividade referente ao estudo com inversão de polaridade em diferentes valores de corrente elétrica para os eletrodos de inox (a), alumínio (b) e misto (c).....	<b>88</b>
Figura 26 – Comportamento da temperatura referente ao estudo com inversão de polaridade em diferentes valores de corrente elétrica para os eletrodos de inox (a), alumínio (b) e misto (c).....	<b>92</b>

- Figura 27 – Resultados da remoção percentual de DQO referente ao estudo com inversão de polaridade para os eletrodos de inox (a), alumínio (b) e misto (c) ..... **95**
- Figura 28 – Resultado da eficiência média de remoção de dco com todos os eletrodos utilizados com corrente de 2a e 4a, com inversão e sem inversão de polaridade. .... **98**
- Figura 29 – Monitoramento de DQO (a) e turbidez (b) (resultados médios) – experimento 1: eletrodos mistos (al/aço inoxidável 304 – 4 placas) espaçadas em 2mm – 3,0 L de efluente real – corrente 2a – agitação: 800 rpm 90 minutos de ozonização a uma taxa de 1,46 g de  $O_3$   $min^{-1}$ . (sistema eletrolítico operando sob corrente pulsada)..... **101**
- Figura 30 – Comparativo dos resultados de DQO (a) e turbidez (b) (resultados médios) – experimento 8: eletrodos mistos (al/aço inoxidável 304 – 4 placas) espaçadas em 2mm – 3,0 l de efluente real – corrente 2a – agitação: 800 rpm – 30 minutos de tratamento eletrolítico em simultâneo com a aplicação de  $O_3$  a uma taxa de 1,46 g  $min^{-1}$ . (sistema eletrolítico operando sob corrente pulsada)..... **104**
- Figura 31 – Comparativo dos resultados de DQO (resultados médios) (a) e turbidez (resultados médios) (b) – eletrodos mistos (al/aço inoxidável 304 – 4 placas) espaçadas em 2mm – 3,0 L de efluente real – corrente 2a – agitação: 800 rpm. experimento 2: 30 min de  $O_3$  a uma taxa de 1,46 g  $min^{-1}$  e inserção de eletrolítico após 25 min de tratamento. experimento 3 – 30 min de tratamento eletrolítico com a inserção de  $o_3$  a uma taxa de 1,46 g  $min^{-1}$  após 25 min de tratamento. .... **108**
- Figura 32 – Comparativo dos resultados de DQO (resultados médios) (a) e turbidez (resultados médios) (b)– eletrodos mistos (al/aço inoxidável 304 – 4 placas) espaçadas em 2mm – 3,0 L de efluente real – corrente 2a – agitação: 800 rpm. exp. 4 – 30 min de tratamento eletrolítico com a inserção de  $O_3$  a uma taxa de 0,12g  $min^{-1}$  após 20 min de tratamento. exp. 5 – 30 min de tratamento eletrolítico com a inserção de  $o_3$  a uma taxa de 0,12g  $min^{-1}$  após 15 min de tratamento. exp. 6 – 30 min de tratamento eletrolítico com a inserção de  $o_3$  a uma taxa de 0,12g  $min^{-1}$  após 10 min

de tratamento. exp. 7 – 30 min de tratamento eletrolítico com a inserção de $O_3$ a uma taxa de $1,46 \text{ g min}^{-1}$ após 5 min de tratamento. ....	<b>111</b>
Figura 33 – Resumo do % de eficiência de remoção de dco dos experimentos do 3º bloco.....	<b>114</b>
Figura 34 – Comparativo dos resultados de ph (resultados médios) – todos os experimentos foram realizados a um tempo total de 30 minutos e sistema eletrolítico semelhante ao da figura 35. a distinção entre cada experimento descrito abaixo corresponde a inserção de $O_3$ a uma taxa de $1,46 \text{ g min}^{-1}$ nos após: 25 min de tratamento (exp. 3) – 20 min de tratamento (exp. 4) – 15 min (exp. 5) – 10 min de tratamento (exp. 6) – 5 min de tratamento (exp. 7) e (exp. 2) utilizando $O_3$ a uma taxa de $1,46 \text{ g min}^{-1}$ e uso do eletrolítico após 25 min. ....	<b>116</b>
Figura 35 – Imagem do efluente bruto e tratado pelos processo eletrolítico .....	<b>117</b>
Figura 36 – Difratoogramas de raios-x dos eletrodos: (a) aço inoxidável e (b) alumínio.....	<b>121</b>
Figura 37 – (A) MEV eletrodo de aço inoxidável 304, ampliação 600X; (b) eds eletrodo do aço inoxidável 304, ampliação 2500X. ....	<b>122</b>
Figura 38 – (A) MEV eletrodo de alumínio, ampliação 600x; (b) eds eletrodo do alumínio, ampliação 2500X. ....	<b>123</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Síntese descritiva das etapas gerais do processo de produção na indústria têxtil. ....	22
Tabela 2 – Produtos auxiliares utilizados no processo de lavanderias das indústrias têxteis. ....	24
Tabela 3 – Classificação dos corantes têxteis conforme fixação a fibra têxtil... ..	31
Tabela 4 – Consumo brasileiro de corantes (estimativas de produção e não-fixação). ....	35
Tabela 5 – Poluentes mais encontrados no efluente têxtil e sua magnitude de efeito poluidor (1-5). ....	36
Tabela 6 – Parâmetros básicos e valores de lançamento de efluente industrial para lançamento direto em corpo hídrico, segundo a resolução coema nº 02/2017. ....	38
Tabela 7 – Parâmetros específicos e valores de lançamento de efluente industrial para lançamento direto em corpo hídrico, conforme atividade do empreendimento. ....	40
Tabela 8 – Parâmetros e valores médios da caracterização do efluente bruto.....	58
Tabela 9 – Composição química dos eletrodos de aço inoxidável 304. percentual obtido em P/P.....	61
Tabela 10 – Composição Química dos eletrodos de alumínio. percentual obtido em P/P. ....	61
Tabela 11 – Condições experimentais realizadas em duplicata variando eletrodo, frequência de pulso e agitação. Usando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L e agitação de 800 rpm. frequência: maior: 5000 Hz E Menor: 320 Hz.....	63
Tabela 12 – Condições experimentais dos 12 experimentos realizados modificando os eletrodos e a corrente. si: sem inversão de polaridade, ci: com inversão de polaridade. misto alumínio e aço. as placas foram espaçadas em 2 mm. Inversão de polaridade de 10 em 10 minutos, agitação 800 rpm e tempo de experimento de 90 minutos.....	64

Tabela 13 – Condições dos 8 experimentos realizados. aplicação de ozonização sozinha, simultânea e com inserção de O <sub>3</sub> . Utilização de eletrodos mistos. corrente de 2a com inversão de polaridade a cada 10 minutos. As placas foram espaçadas em 2 mm com agitação de 800 rpm. ....	<b>65</b>
Tabela 14 – Análises e métodos analíticos descritos no standard methods for the examination of water and wastewater (apha, 2017) adotados. ....	<b>66</b>
Tabela 15 – Resumo das condições experimentais para cálculo do consumo energético.....	<b>118</b>
Tabela 16 – Consumo energético para os processos de tratamentos utilizados neste estudo. ....	<b>118</b>
Tabela 17 – Composição dos custos e percentual de representatividade dos insumos no tratamento real da fábrica.....	<b>119</b>
Tabela 18 – Descrição dos produtos químicos utilizados na ETE.....	<b>120</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Ampère
C	Coulomb
COT	Carbono Orgânico Total
CDP	Corrente Direta Pulsada
DBO	Demanda Química de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios X
$e$	carga do elétron
E	Potencial
EC	Eletrocoagulação
EF	Eletrofloculação
ECF	Eletrocoagulação/Flotação
EDS	Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios – X
ETE	Estação de tratamento de efluentes
F	Constante de Faraday
$i$	Corrente (A)
kWh.m <sup>-3</sup>	Quilowatt-hora por metro cúbico
LABPOA	Laboratório de Processos Oxidativos Avançados
$m$	massa da substância
mA.cm <sup>-2</sup>	Miliampère por centímetro quadrado
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
min	Minuto
mm	Milímetro
n	número de elétrons
ORP	Potencial de oxidação-redução ou potencial Redox
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
RPM	Rotações por minuto



STD	Sólidos totais dissolvidos
t	tempo de operação
UNT	Unidade Nefelométrica de Turbidez
UV-VIS	Ultravioleta - Visível
V	Volts

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	18
2	OBJETIVOS .....	20
2.1	Objetivo geral .....	20
2.2	Objetivos específicos .....	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	22
3.1	A indústria têxtil.....	22
3.2	Corantes têxteis.....	25
3.2.1	<i>Corantes azo</i> .....	26
3.2.2	<i>Corantes antraquinona</i> .....	27
3.2.3	<i>Corantes metalizados</i> .....	28
3.2.4	<i>Corantes indigóides</i> .....	28
3.2.5	<i>Corantes sulfurosos</i> .....	29
3.3	Problemática associada aos efluentes têxteis .....	32
3.4	Legislação ambiental associada a efluentes têxteis .....	37
3.5	Processos de tratamento de efluentes têxteis .....	41
3.6	Eletrocoagulação/flotação .....	43
3.7	Ozonização.....	52
3.8	Corrente Pulsada .....	54
3.9	Inversão de Polaridade.....	55
4	METODOLOGIA.....	57
4.1	Amostragem do efluente real .....	57
4.2	Condições experimentais .....	58
4.2.1	<i>Sistema experimental</i> .....	58
4.2.2	<i>Eletrodos</i> .....	61
4.2.3	<i>Experimentos realizados com processo eletrolítico variando a frequência e o uso da agitação</i> .....	63
4.2.4	<i>Experimentos realizados com processo eletrolítico variando a corrente e a inversão da polaridade dos eletrodos</i> .....	63
4.2.5	<i>Experimentos realizados com ozônio/eletrocoagulação</i> .....	64
4.3	Parâmetros físico-químicos analisados .....	65

4.3.1	<i>Energia consumida</i> .....	66
4.4	Caracterização dos eletrodos metálicos .....	67
4.4.1	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i> .....	67
4.4.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)</i> .....	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	69
5.1	Processo eletrolítico variando a frequência e o uso da agitação .....	69
5.2	Processo eletrolítico com inversão de polaridade e variação de corrente.....	75
5.3	Processo eletrolítico associado a ozonização (O <sub>3</sub> ) .....	99
5.3.1	<i>Experimentos comparativos - Tratamento eletrolítico e ozonização</i> .....	99
5.3.2	<i>Experimentos com ozonização majoritária e minoritária</i> .....	107
5.4	Avaliação da remoção visual da cor .....	117
5.5	Energia consumida.....	118
5.6	Comparativo dos custos do sistema eletrocoagulação/flotação/ozonização com os custos reais de tratamento.....	119
5.7	Caracterização dos eletrodos metálicos .....	121
5.7.1	<i>Análise por Difração de Raios-X (DRX)</i> .....	121
5.7.2	<i>Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)</i> .....	122
6	CONCLUSÕES .....	124
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	126
	REFERÊNCIAS .....	127
	ANEXOS.....	136

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil, representa um importante polo de produção e geração de contaminantes que eleva a preocupação com a disposição da matriz aquosa. Essa indústria em sua amplitude é composta de diversificadas etapas produtivas que estão sinergicamente interligadas. A diversificação, portanto, é uma grande ferramenta competitiva para esse setor, visto que, diversos produtos podem ser produzidos em uma mesma planta industrial elevando os ganhos econômicos. Porém, essa variedade de produtos é gerada a um custo altíssimo para o meio ambiente, se o efluente gerado no processo produtivo for descartado *in natura*.

O efluente têxtil é complexo, pois é rico em resíduos de insumos químicos diversos, compostos em substâncias orgânicas e inorgânicas, tais como: ácidos, álcalis, sal, tensoativos, etc. Além da principal preocupação de diversos estudos, coloração elevada resultado de perdas de corantes têxteis do processo de beneficiamento, excessiva carga de sólidos totais dissolvidos, pH altamente variável, temperatura, demanda química de oxigênio (DQO) elevada e em alguns casos, uma quantidade apreciável de metais pesados, como chumbo, cromo e cádmio (NAJE, *et al.*, 2017).

Contendo vários tipos de corantes, águas residuais da indústria têxtil impõe preocupação ambiental pela sua cor intensiva e orgânica conteúdo. Devido à toxicidade e aspectos estéticos, a presença de cor na água é um problema importante para o descarte de águas residuais. Relação BOD / COD de águas residuais têxteis está na faixa de 0,1-0,25 indicando a existência de compostos orgânicos não biodegradáveis tais como corantes em águas residuais. Portanto, é essencial encontrar um método eficiente de tratamento de águas residuais para Remoções de compostos orgânicos tóxicos de efluentes têxteis (GHANBARI; MORADI, 2015).

Uma gama bastante diversificada de processos de tratamento de efluentes têxteis está disponível e em estudo, porém os processos físico-químicos tradicionais, tais como a coagulação química, possuem baixa remoção de coloração, atribuída a estabilidade dos corantes dissolvidos.

A aplicação dos processos oxidativos avançados (POAs) e dos os métodos eletroquímicos no tratamento de efluentes têxteis é bastante reportada na literatura. A geração de radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) e outras espécies de alto potencial oxidante é a principal característica dos POAs, já o processo de tratamento via método

eletroquímico, utiliza-se de um mecanismo de geração do agente coagulante *in situ* visando a desestabilização do poluente. Em comum aos dois processos, podem ocorrer a degradação do poluente, ou completa mineralização dependendo do tipo de combinação de técnicas adotadas (GARCIA-SEGURA, *et al.*, 2017).

Ribeiro (2017) comenta que os resultados adquiridos no estudo em escala piloto denotam que o processo de eletrocoagulação /floculação /sedimentação /ozonização apresenta elevado potencial para ser aplicado na indústria têxtil. Este fato associado a possibilidade de menores consumos energéticos com o uso da corrente direta pulsada e maior estabilidade do processo eletrolítico por meio da inversão de polaridade, motivam este estudo.

As vantagens do uso combinado de tecnologias (POA e eletroquímicos) correspondem a uma remoção eficiente de carga orgânica, produção de lodo reduzida (em alguns casos até inexistentes) e mineralização não seletiva das substâncias químicas presentes nos efluentes a formas parciais ou menos tóxicas.

A fábrica, a qual utilizou-se o efluente como objeto de estudo, ao longo de sua existência tem demonstrado a sua preocupação com meio ambiente. Em 1985 iniciou o processo de reuso com o efluente doméstico. Em 1995 foi a vez de realizar o reuso com a efluente industrial, tratando 7,0 m<sup>3</sup>/h e em 2009 a ETE aumentou sua capacidade de tratamento para 40 m<sup>3</sup>/ hora. Com esta ação ambiental a empresa faz com que a água potável da Companhia de água e esgoto do Ceará – CAGECE, tenha o destino mais nobre que é o consumo humano. Esta ação é muito importante, haja vista que o estado do Ceará passa por longos períodos de chuvas irregulares. Em 2010 por exemplo o consumo de água da CAGECE foi de 110.000 m<sup>3</sup>, já em 2017 este consumo foi de 45.000 m<sup>3</sup>.

Diante da visão sustentável desta fábrica, juntamente com a possibilidade de desenvolver tecnologia mais avançada de tratamento de efluentes com elevada eficiência na remoção de poluentes, o trabalho visa encontrar estas respostas com tecnologias promissoras.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Investigar a aplicação de tecnologias eletrolíticas: eletroxidação, eletroflotação, eletrocoagulação por meio de corrente direta pulsada e inversão de polaridade de forma individual e associadas à ozonização, aplicadas na redução de matéria orgânica proveniente de efluentes do beneficiamento dos produtos de uma lavanderia industrial instalada na cidade de Fortaleza, Ceará.

### 2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência do processo de eletrocoagulação usando eletrodos de alumínio, aço inox e a combinação dos mesmos (misto) em tensão constante (13,8 V), variando a frequência (320 Hz e 5.000 Hz) e o uso da agitação mediante o monitoramento dos parâmetros físico-químicos (turbidez, pH, condutividade, temperatura e DQO).
- Avaliar a eficiência do processo de eletrocoagulação usando eletrodos de alumínio, aço inox e a combinação dos mesmos (misto), variando a corrente (2A e 4A) e uso da inversão de polaridade mediante o monitoramento dos parâmetros físico-químicos (turbidez, pH, condutividade, temperatura e DQO).
- Avaliar a eficiência do processo híbrido de tratamento (eletrocoagulação/ozonização) de forma simultânea e variando a inserção da ozonização em tempos variados utilizando eletrodo misto com corrente de 2A, por meio do monitoramento de parâmetros físico-químicos (DQO, turbidez, temperatura e pH);
- Constatar a remoção de cor de forma visual;
- Avaliar os testes realizados e comparar seus resultados com o limite máximo de DQO para descarte de efluente industrial em corpo hídrico, conforme legislação estadual (COEMA 02/2017);
- Avaliar o consumo energético do processo eletrolítico em escala de laboratório, bem como mensurar seus custos;
- Comparar os custos do processo eletrolítico em escala laboratorial com os custos dos produtos químicos do processo de tratamento físico-químico da Lavanderia Industrial.

- Caracterizar os eletrodos utilizados no processo eletrolítico utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS) e Difração de Raios-X (DRX).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 A indústria têxtil

O setor têxtil representa um dos mercados mais significativos de consumo de produtos químicos quando se leva em conta a fabricação de peças baseadas em fibras naturais e sintéticas. A evolução da indústria têxtil representa um importante polo econômico tanto no Brasil quanto a nível mundial. A sua grande trajetória acompanha das sociedades e envolve diversos segmentos das mais diversificadas camadas sociais (FUJITA; JORENTE, 2015).

Esse tipo de mercado é marcado pela alta competitividade, e excesso das mais diversas demandas para as peças finais obtidas. Essa alta cobrança põe a indústria têxtil em uma complexa cadeia organizacional, composta por diversas etapas produtivas que estão inter-relacionadas. A representação deste tipo de indústria no Brasil, particularmente na região Nordeste, tem sua produção centrada em fios, tecidos e malhas de fibras de origem naturais. No Ceará este tipo de unidade fabril é distribuído em polos com processos produtivos distintos, mas que em maioria trabalham o segmento de fiação (VIANA, 2005). A adequação do processamento da matéria-prima das indústrias têxteis a uma gama de produtos finais, faz com que o seu processo produtivo seja variado, dessa forma, algumas podem ter todas as etapas do processo (fiação, tecelagem, beneficiamento), outras podem ter somente um dos processos anteriormente citados.

**Tabela 1 - Síntese descritiva das etapas gerais do processo de produção na indústria têxtil.**

Etapas do processo de produção têxtil		
Fiação	Tecelagem	Beneficiamento
Transformação das fibras em fios através de operações em escala. Comumente constituído de etapas de abertura, limpeza, estiragem e torção. O objetivo final é direcionalizar e torcer a fibra visando prender umas as outras	Produção dos tecidos por meio de sistemas contendo os fios em paralelo. Essa etapa possui uma fase importante chamada de engomagem. Os desagues são constantes nessa etapa, ou seja, uma quantidade expressiva de resíduo aquoso é produzida.	Etapa de dimensionamento dos tecidos até a peça final. Dividida em: Pré-tratamento, tinturaria, estamperia e acabamento. Dada a quantidade de processos que demandam diferentes insumos químicos, essa etapa representa grande importância na avaliação de resíduos finais gerados

Fonte: Fernandes (2011).



O tecido após ser tinto com o corante índigo na indústria têxtil se transforma no denim. Que por sua vez dá forma a peças de roupa denominada de jeans no setor de confecção. Este jeans por sua vez é customizado na lavanderia industrial e segue para os varejistas.

Com a customização rústica feita pelos hippies nos anos 60, surgiu a necessidade da criação de lavanderias industriais para profissionalizar e melhorar processo de beneficiamento, e hoje todos os jeans passam por algum tipo de lavagem. Na tentativa de modificar peças confeccionadas, e transforma-las em um jeans diferenciado, as lavanderias vêm agregar valor através da lavagem, que pode transformar o aspecto do denim, e consiste em um dos principais processos de beneficiamento pelo qual o jeans passa durante a produção. Das mais simples, para apenas amaciar e desengomar, às mais sofisticadas e modernas técnicas, físicas e químicas, sendo muitas realizadas manualmente, as lavanderias desempenham um papel importantíssimo na finalização do produto que chega às mãos do cliente. Os princípios básicos relativos aos processos de beneficiamento são similares aos processos realizados em fios e tecidos. Entretanto, alguns processos são exclusivos de peças confeccionadas e a cada dia surge a necessidade de novos processos para obtenção de diferentes acabamentos (FERNANDES, 2011).

Como o efluente têxtil utilizado no presente estudo provém do beneficiamento do tecido denim, uma atenção maior será dada em relação a discussão desse processo. O Denim representa um tipo de tecido de alto peso, composto de algodão cru, tinto em índigo e com fios de trama brancos. Jeans corresponde a uma peça acabada a partir desse tipo de tecido (SANTOS, 2006). A lavagem em jeans consiste em acabamento estético para melhorar no geral aparência, força e aspecto original. Esse melhoramento é resultado de dois grupos de processos envolvidos na lavagem do denim: processos a seco e processos por esgotamento (NAJAM, 2009). Além dessa classificação nesses dois grupos de processos, outra denominação pode ser observada: efeitos de desbotamento/envelhecimento, e tingimento.

No processo de desbotamento as peças são desengomadas, e em seguida é realizado uma remoção controlada de corante, geralmente por um banho de hipoclorito de sódio, ou permanganato de potássio caso o material seja tingido via corante índigo. O atrito ou combinação de descolorantes fornece a peça padrões e desenhos desejados (FERNANDES, 2011). O processo de tingimento do tecido das

peças confeccionadas é um procedimento comum e adotado pela maioria das indústrias que trabalham com beneficiamento têxtil, visando a obtenção de diversas tonalidades. As lavanderias por sua vez, operacionalizam um tratamento na superfície do material, criando diversidade de efeitos e tonalidades através de processos que envolvem descolorantes (insumos químicos) visando obter um denim diferenciado, com solidez e qualidade (SENAI/CETIQT, 1996).

O esgotamento representa uma das grandes utilizações de volumes de água na lavanderia. Grandes tambores, alocam o denim e um banho de produtos químicos, sendo que estes últimos agem no tecido alterando suas características. A repetição é uma grande marca do processo de esgotamento, dessa forma, a passagem intermitente do tecido nas máquinas de lavar, associados a inserção de insumos químicos geram grandes volumes de efluente que possuem cor fortemente colorida e escura, além de turbidez elevada (SENAI/CETIQT, 1996).

O efluente gerado, portanto, é resultado em composição de diversos produtos auxiliares utilizados tanto no processo de desbotamento, quanto no esgotamento. Em suma as principais substâncias são: sais, bases, ácidos, sequestrantes, igualizantes, “carriers”, dispersantes, surfactantes, agentes oxidantes e redutores, umectantes, sequestrantes, detergentes, retardantes, dispersantes, antiespumantes, amaciantes e alvejantes. Na tabela 2 é apresentado a descrição dos insumos majoritários citados anteriormente, quando utilizados na etapa de lavanderia (PERES E ABRAHÃO, 1998; FREITAS, 2002; SANTOS, 2006).

**Tabela 2. Produtos auxiliares utilizados no processo de lavanderias das indústrias têxteis.**

Insumo	Descrição
<b>Carriers</b>	Formulação baseada em substâncias não tensoativas, apesar de terem uma boa solubilidade em água. Os que possuem o mesmo princípio ativo, diferem quando aplicados devido a quantidade necessária empregada. Agem de forma satisfatória na igualização da fibra.
<b>Igualizantes</b>	Produtos específicos para uma determinada classe de fibras e corantes. A escolha de um igualizante ideal depende do tipo de fibra a ser tingida e a classe de corante escolhido. Sua ação é dividida em: (a) afinidade com a fibra (b) afinidade com o corante (c) agindo na alteração da tensão superficial
<b>Retardantes</b>	Mecanismos iguais aos dos igualizantes, sendo utilizados no tingimento de fibras acrílicas.
<b>Dispersantes</b>	Chamados também de coloides protetores, têm como principal característica, proteger a dispersão. No caso do uso de corantes disperso, ocorre a atração e absorção por meio da partícula do corante.

<b>Umectantes</b>	Função majoritária de emulgar o ar que pode estar presente no tecido imerso em água. A substituição de superfície de contato ar/tecido por água tecido, representa o mecanismo de ação desse insumo.
<b>Detergentes</b>	São moléculas de tensoativos que possuem poder de limpeza e/ou são bons emulsificadores de sujeira dos tecidos que possam impedir uma fixação uniforme do corante.
<b>Antiespumante</b>	Podem ocorrer a base de tensoativos com baixo HLB (balanço hidrofóbico/hidrofílico) ou polímeros de silicones que não são solúveis em água. Uma emulsão de água e ar representa a espuma, a mesma permanece estável devido aos tensoativos utilizados. O antiespumante age desestabilizando a espuma, fazendo-a perder a elasticidade.
<b>Amaciantes</b>	Podem ter como base tensoativos aniônicos, catiônicos e não-iônicos. Confere ao tecido uma sensação de maciez, favorecida pela parte hidrofóbica da base do amaciante.

**Fonte: Santos (2006); Fernandes (2011)**

Em suma a complexidade do efluente têxtil pós-processo de beneficiamento desperta grande preocupação, devido a especiação demasiada que este apresenta, quando comparado as demais etapas de produção fabril têxtil. Uma das espécies mais características que se encontra inserida dentro deste resíduo aquoso são corantes têxteis. Esse tipo de insumo é caracterizado como uma substância orgânica complexa, que possui alta absorvidade e em sua estrutura química possui grupos funcionais diversificados (ZANONI; YAMANAKA, 2016). As propriedades físico-químicas dessas espécies são diversificadas e importantes para a fixação nos diferentes tipos de fibra naturais e sintéticas. A classificação dos corantes é bastante diversificada e possui dois grandes grupos: quanto a estrutura química e em relação a fixação do mesmo na fibra têxtil. Comercialmente, as indústrias adotam a classificação quanto a estrutura química, visto que, é mais simples e rapidamente distinguível.

### **3.2 Corantes têxteis**

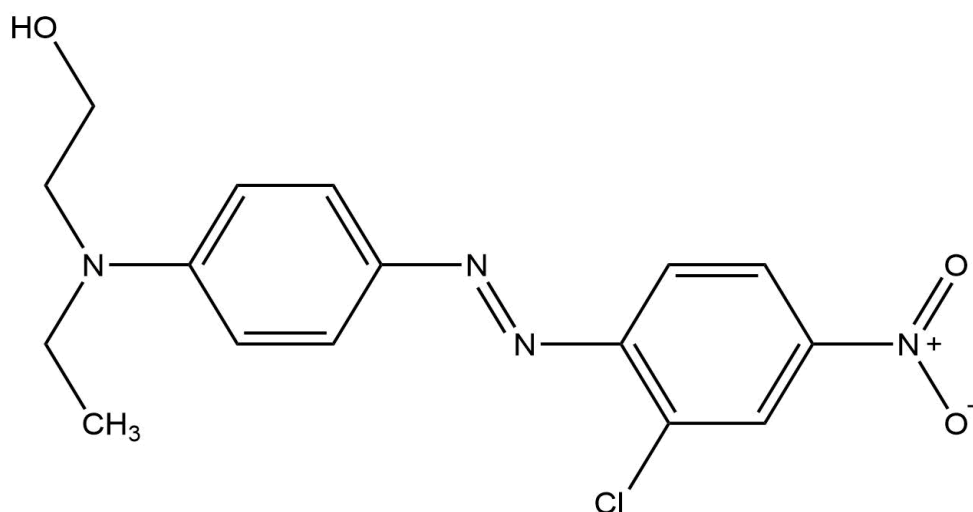
A utilização de corantes pelo homem representa uma atividade bem antiga. Os nativos que habitavam o continente americano ostentavam em seus corpos e objetos, vistosas pinturas provenientes de corantes extraídos da flora local. Sendo assim, pode-se afirmar que este tipo de cultura de utilização de substâncias colorantes vem se desenvolvendo a medida em que avançam as sociedades (ZOLLINGER, 2003). A classificação dos corantes via estrutura química leva em conta uma importante parte, representada por um grupamento funcional característico, chamada de cromóforo. Um grupamento cromóforo é caracterizado como a unidade

responsável pela coloração do corante têxtil, que possui absorção na região ultravioleta e visível do espectro devido a uma série de transições eletrônicas ao qual pode sofrer quando excitada por uma fonte de radiação (HUNGER, 2003). Em anexo ao cromóforo, se encontram as unidades de auxocromos, grupamentos que de forma isolada não absorvem radiação, porém combinados próximos, ou em conjunto aos cromóforos, promovem deslocamento da absorção e diversificação na cor atribuída ao corante. As principais classes de corantes são os azo, antraquinona, metalizado, indigoide, além dos sulfurosos. A seguir cada tópico aborda de forma mais descritiva cada classe e suas principais propriedades.

### 3.2.1 Corantes azo

Representa a classe mais importante de corantes sintéticos disponíveis no âmbito comercial quando levado em conta a aplicação têxtil (ZANONI; YAMANAKA, 2016). São espécies químicas que contém o grupamento (-N=N-) como unidade cromófora. De acordo com o número de grupamentos pode ser nomeado como monoazo, diazo, triazo etc. Em forma majoritária, os grupamentos azo estão ligados a grupos alifáticos, anel benzênico, naftaleno ou grupos aromáticos heterocíclicos (ZOLLINGER, 1991). Atualmente no Brasil, estão disponíveis mais de 3 mil corantes azo para consumo. A grande problemática associada a este colorante é a toxicidade, que ocasionou a proibição de venda em alguns países (CHEQUER *et al.*, 2011; GIUSTI *et al.*, 2003; HUNGER, 1994; NOVOTNY *et al.*, 2006).

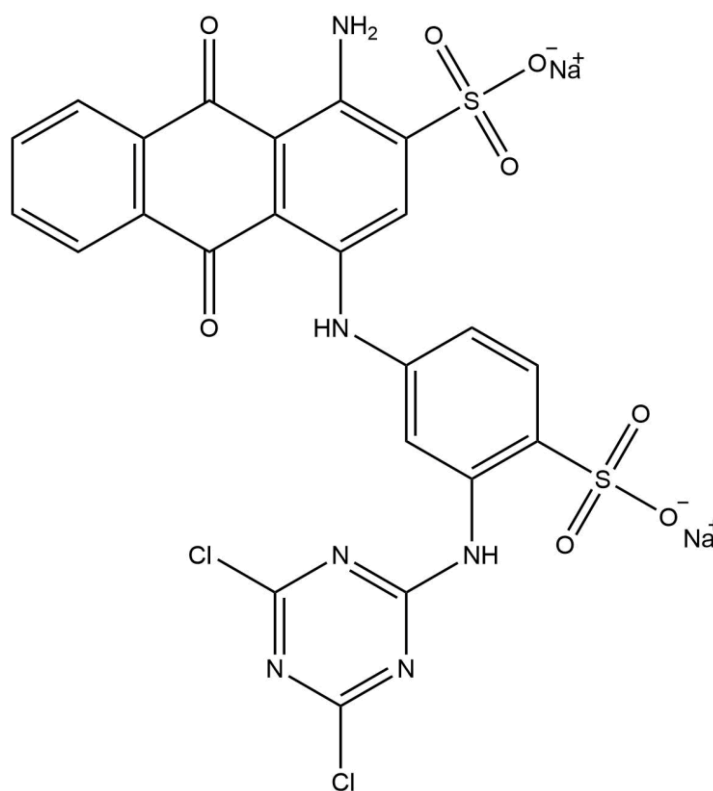
Figura 1 - Corante azo: Dispersive Red 13.



### 3.2.2 Corantes antraquinona

Permeia como a segunda classe de corantes mais importante e antiga empregada no setor têxtil. Sua principal característica é um cromóforo de estrutura com ressonância entre anel aromático e grupamentos carbonílicos. Possui um baixo custo-benefício quando comparado a classe azo (ZOLLINGER, 1991). Os corantes antraquinona são em maioria solúveis em água, com exceção das formas alocadas na classe de corantes à Cuba (HUNGER, 2003). Uma diversidade de cores pode ser obtida pela inserção de auxocromos na estrutura do cromóforo antraquinona, a doação de densidade eletrônica provocada pela estrutura auxocrômica, provoca um deslocamento a menores comprimentos de onda no espectro de absorção, assim uma gama de tonalidades, menos diversificadas que a classe azo, pode ser obtida. As vantagens de utilização de corantes antraquinona são o brilho e a foto-estabilidade. Como desvantagens se tem o alto custo e baixa eficiência de tingimento (CARNEIRO, 2002; CARNEIRO *et al.*, 2003).

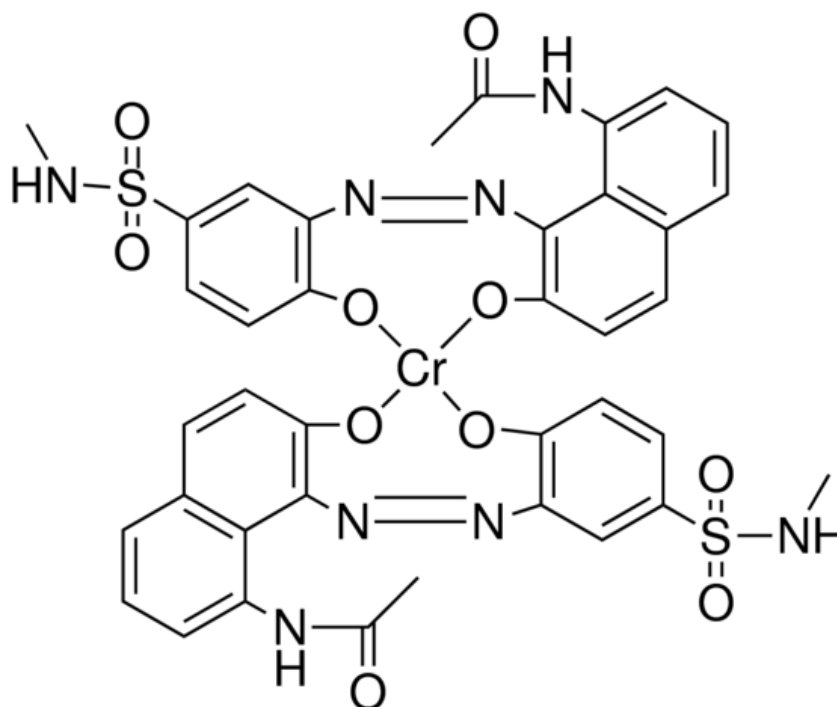
Figura 2 - Corante antraquinona: Reactive Blue 4.



### 3.2.3 Corantes metalizados

A estrutura química dessa classe de corantes possui característica organometálica, ou seja, se apresentam na forma de complexos metálicos. Átomos de cobre, cromo e cobalto são mais encontrados nesta classe de corantes. Esse tipo de estrutura química começou a ser implantada a partir do uso de mordentes na etapa de tingimento do processo de beneficiamento, essas espécies mordentes (exemplo: sulfato de ferro e dicromato de potássio) auxiliam na fixação do corante a fibra têxtil (SHORE, 2002). Nos dias atuais, esse tipo de corante é utilizado em vários processos de tingimento, pois melhorar as propriedades, como a resistência a lavagem e exposição a luz. O brilho é perdido, e efluentes mais tóxicos são gerados. A quelação dos metais com diversos cromóforos, ocasiona um deslocamento de absorção na faixa do visível nos corantes (ZOLLINGER, 1991).

Figura 3 - Corante metalizado: Acid black 60.

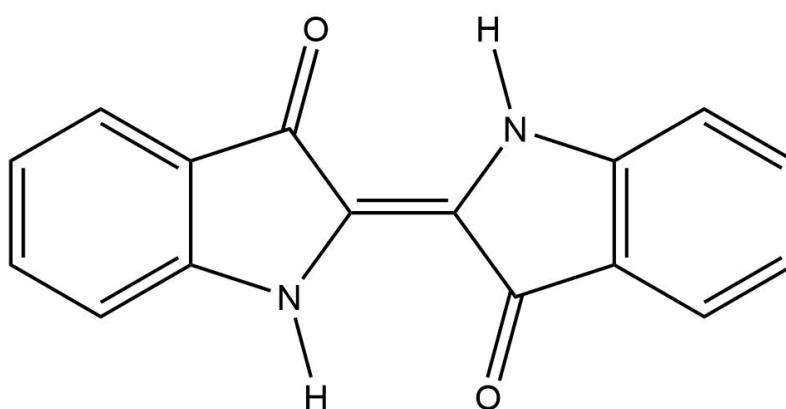


### 3.2.4 Corantes indigóides

Representam uma das mais antigas classes de corantes que se tem reportado em literatura. O seu emprego tem sido difundido em lã, linho e algodão. O

Índigo, é o corante mais importante dessa classe, conferindo a cor azul ao jeans, sendo amplamente encontrando nas indústrias têxteis (SHORE, 2002; ZOLLINGER, 1991). Como estrutura característica, se tem dois grupamentos auxocromos (NH) e (C=O) ligados a um anel benzênico, em uma estrutura conjugada cruzada. Esse tipo de conformação confere a este tipo de corante cor forte e propriedades redox próprias dessa classe de corantes. O cromóforo apresenta alta polarizabilidade, ou seja, frente a moléculas parecidas, forma ligações de hidrogênio e uma estrutura polimérica de baixa solubilidade (ZOLLINGER, 2003).

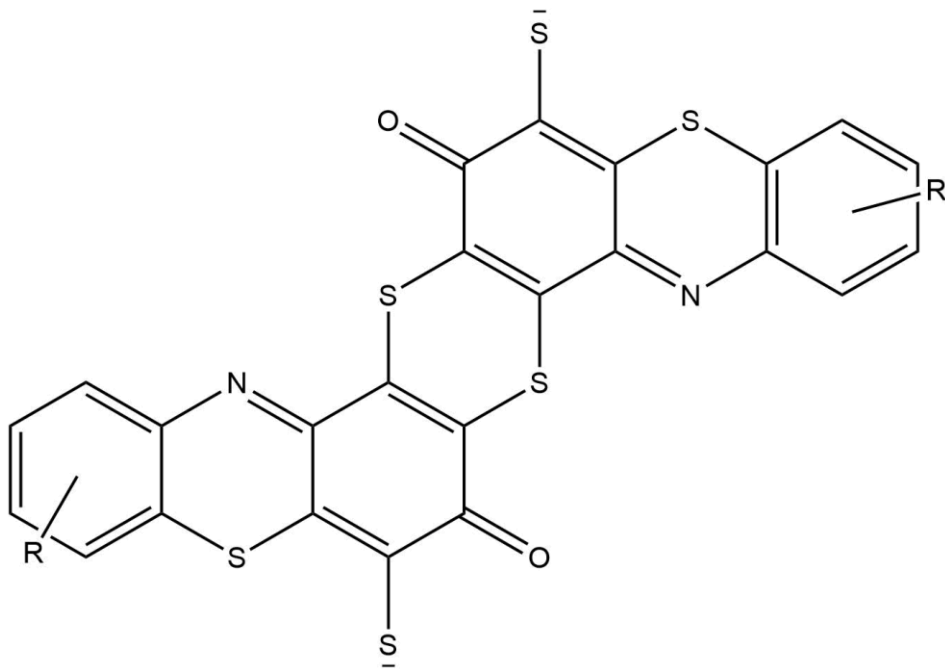
**Figura 4 - Corante Indigóide: Índigo Blue (Forma VAT).**



### 3.2.5 Corantes sulfurosos

Estruturas macromoleculares de tiazol obtidas a partir da síntese de aquecimento de compostos aromáticos ou heterocíclicos. O cromóforo que representa constitui, mais comumente, uma estrutura molecular de alto peso de benzotiazol (ZOLLINGER, 1991). Raras exceções, os corantes sulfurosos são aplicados em sua maioria, em tingimento de fibras celulósicas. A sua baixa solubilidade em meio aquoso, ocasiona uma necessidade de redução a chamada forma leuco via ditionito de sódio, facilitando a fixação a fibra têxtil (SHORE, 2002). A versatilidade desse corante está ligada a diversidade de tonalidades em fibras celulósicas, além do baixo custo de aquisição (CHRISTIE, 2014).

**Figura 5 - Corante Sulfuroso: Sulphur Black 1.**



Como ocorre uma divisão entre as fibras têxteis, em naturais e sintéticas, uma segunda classificação é estabelecida em literatura visando organizar a infinidade de corantes que estão disponíveis no mercado. A fixação a cada tipo de fibra representa essa classificação. As principais formas de interação entre a fibra têxtil e o corante são: interações iônicas, interações de hidrogênio, interações de Van der Waals e ligação químicas (GUARATINI; ZANONI, 2000). Os corantes são classificados de acordo com a fixação à fibra a partir das seguintes subclasses: Corantes Reativos, Diretos, Azoicos, Ácidos, à Cuba, de Enxofre, Catiônicos, Dispersos, Mordentes (GUARATINI; ZANONI, 2000; HUNGER, 2003; ZOLLINGER, 1994). A tabela 3 apresenta as principais características desses corantes classificados segundo a fixação a fibra têxtil.



Tabela 3. Classificação dos corantes têxteis conforme fixação a fibra têxtil.

<b>Classe</b>	<b>Principais substratos</b>	<b>Método de aplicação</b>
<b>Reativos</b>	Algodão, lã, seda e poliamida	Sítios reativos do corante reagem com grupamentos funcionais da fibra através de ligação química sob influência do pH e temperatura
<b>Diretos</b>	Algodão, viscose, seda e poliamida	Tingimento via processo de adsorção por meio de interações de Van der Waals em banhos neutros contendo eletrólitos adicionais ou mordentes
<b>Azóicos</b>	Algodão, viscose, acetato de celulose e poliéster	Corantes insolúveis em meio aquoso, formados sob os poros da fibra com o auxílio de um agente de acoplamento solúvel com afinidade a fibra usada
<b>Dispersos</b>	Poliéster, acetato de celulose, acrílico e poliamida	Tingimento sob forma de dispersão aquosa, aplicada a alta temperatura e pressão com auxílio de dispersantes
<b>Ácidos (Aniônicos)</b>	Poliamida, lã, seda, couro e acrílico modificado	A fixação do corante ocorre em meio neutro ou ácido através de sítios aniônicos do corante com sítios catiônicos da fibra (interação iônica)
<b>À Cuba</b>	Algodão, viscose	Insolúveis em água, são reduzidos em meio aquoso para a forma leuco. Após a interação com a fibra são oxidados a uma forma insolúvel, fixando-se a fibra
<b>Mordentes</b>	Lã, couro	Pouca ou nenhuma afinidade com a fibra têxtil, fixa a ela devido a existência de um mordente derivados de cromo e ferro.
<b>Catiônicos</b>	Lã, seda, algodão, couros, fibras acrílicas.  Baixa afinidade com fibras celulósicas	Sítios catiônicos (positivos) do corante interagem via ligação iônica ao sítio aniônico (negativo) da fibra têxtil. O emprego de ácido acético colabora na eficácia de fixação a fibra.

Fonte: Adaptado de Christie, 2014; Guaratini; Zanoni, 2000; Guaratini; Yamanaka, 2016.

### 3.3 Problemática associada aos efluentes têxteis

A água é o recurso mais importante para todo organismo vivo, a existência de vida no mundo não é possível sem água. A qualidade da água é um fator essencial para microorganismos, eutrofização e seres humanos. 1,5 milhões de crianças em todo o mundo morrem por ano devido à falta de água, falta de saneamento e higiene inadequada. Assim, a qualidade da água afeta diretamente a vida normal dos seres humanos e animais. A principal fonte de contaminação das água são de descarga industrial de produtos químicos, onde os principais compostos orgânicos que constituem o crescente perigo ambiental são os corantes industriais em especial os corantes têxteis (SARAVANAN *et al*, 2014).

Os resíduos produzidos pela indústria têxtil estão relacionados aos três estados físicos da matéria: líquido, sólido e gasoso. A grande relevância dada ao resíduo líquido produzido, leva em conta a quantidade de água consumida como produto auxiliar durante o processo de produção. A origem primária dos resíduos corresponde ao próprio descarte dos volumes de água utilizados e em consequência com a necessidade de tratamento, origina-se uma poluição secundária sólida, rica em substâncias químicas e microrganismos (lodo) (CARREIRA, 2006). Essa gama de processos vista anteriormente, aliada a quantidade de insumos químicos utilizados, tornam a indústria têxtil potencial poluidora, caso seja negligenciado o cuidado com o efluente final gerado.

Em especial o processo de beneficiamento, representa uma das etapas mais delicadas quando se observa a flutuabilidade das espécies químicas no resíduo aquoso têxtil. Dentro desse processo, as etapas de dimensionamento, limpeza, branqueamento, mercerização, tingimento, impressão e acabamento ocasionam a geração de um efluente com excesso de elementos colidais e matéria orgânica dissolvida. Subprodutos residuais baseados em corantes, sais, ácidos/álcalis, auxiliares, produtos tensoativos e solventes de limpeza são uma síntese do que representa esse excesso de matéria residual (NAJE *et al.*, 2017).

Contendo vários tipos de corantes, as águas residuais da indústria têxtil impõem preocupação ambiental pela sua cor intensiva e matéria orgânica. Devido à toxicidade e aos aspectos estéticos, a presença de cor na água é um problema importante para o descarte de águas residuais. A Relação DBO / DQO de águas residuais têxteis está na faixa de 0,1-0,25 indicando a existência de compostos

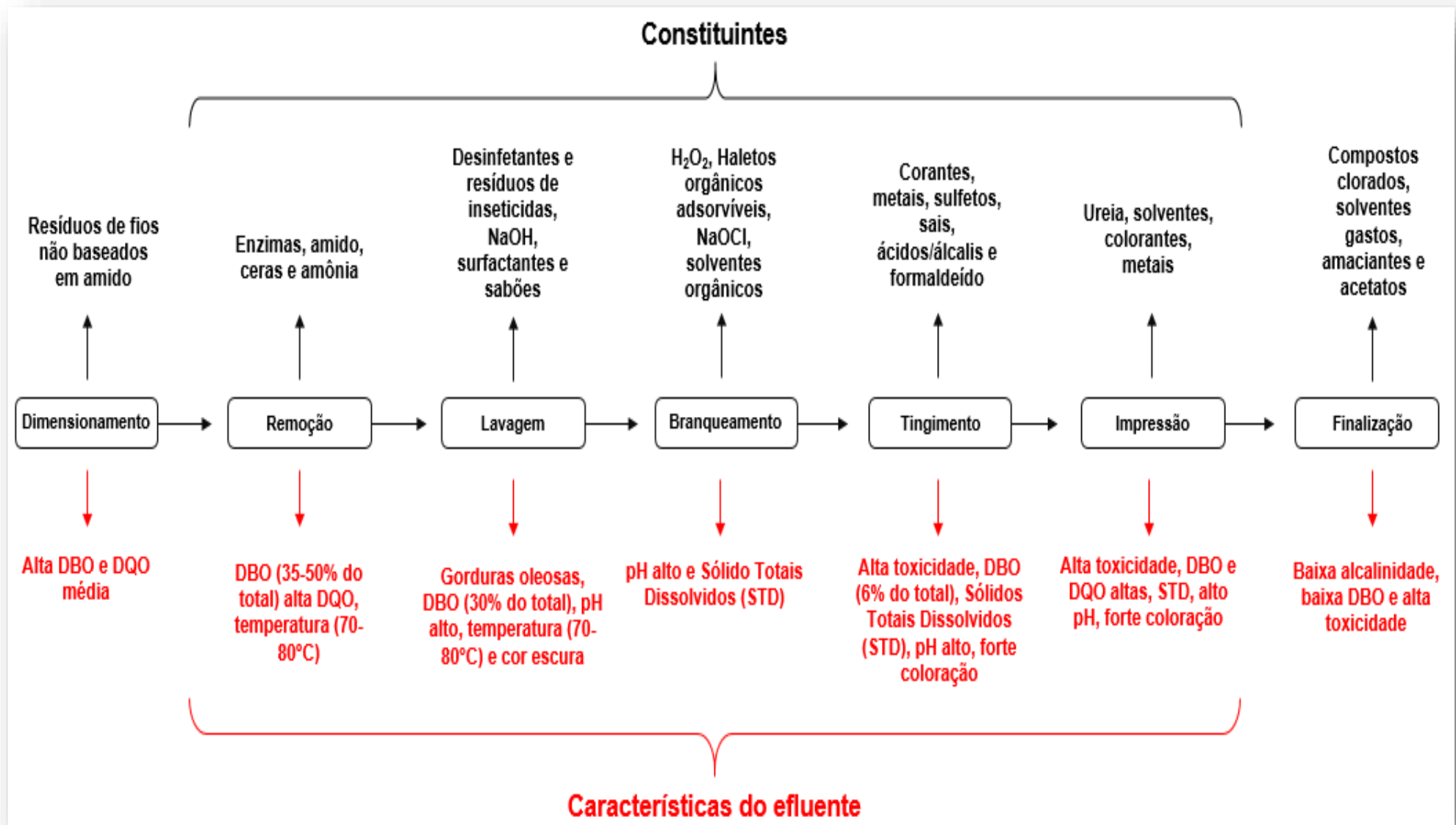
orgânicos não biodegradáveis tais como corantes em águas residuais. Portanto, é essencial encontrar um método eficiente de tratamento de águas residuais para remoções de compostos orgânicos tóxicos de efluentes têxteis (GHANBARI, MORADI, 2015). Pi *et al*, (2014) ressaltam ainda que a maioria dos corantes é resistente à biodegradação devido a seus requisitos de projeto para suportar condições de oxidação e redução, lavagem e exposição à luz.

O descarte dos efluentes têxteis sem tratamento nos ambientes aquáticos podem levar rapidamente ao esgotamento do oxigênio dissolvido, tendo como consequência o desequilíbrio desse ecossistema. A presença de corantes nessas águas, impede a penetração da luz solar nas camadas mais profundas, alterando a atividade fotossintética do meio, resultando em deterioração da qualidade dessa água, diminuindo a solubilidade de oxigênio, e resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016).

Além do impacto causado em corpos hídricos quando lançados *in natura*, a descarga direta desse efluente industrial em redes de esgoto também causa distúrbios nos processos de tratamento biológico. O efluente têxtil é caracterizado por cores fortes, alta demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT), baixa biodegradabilidade e elevado teor de sal (KOBYA *et al*, 2016).

O fluxograma descrito na figura 6 representa a complexidade de um efluente proveniente de indústrias têxteis. Majoritariamente o corante utilizado durante a etapa de tingimento se apresenta como principal contaminante a ser removido antes de realizar a descarga em sistemas de tratamento de esgoto e corpos aquáticos (KHANDEGAR; SAROHA, 2013). Estima-se que cerca de 10-50% desses compostos orgânicos complexos sejam perdidos via efluente, resultado de uma baixa adesão e interação com a fibra têxtil (ROBINSON *et al.*, 2001).

Figura 6 - Componente dos principais poluentes envolvidos em diversos estágios de beneficiamento.



Os Corantes reativos pertencem a uma classe muito importante de corantes têxteis, cujas perdas por processamento são particularmente significativas e difíceis de tratar. Sob condições típicas de tingimento reativo (pH:> 10, temperatura:> 65 °C e sal: 60-100 g / L), até 20-50% da massa inicial do corante reativo permanece no banho de corante reativo usado na forma hidrolisada que não tem afinidade com a fibra. O tingimento e o acabamento são os dois processos importantes geralmente aplicados na maioria das indústrias de manufatura têxtil. Nas indústrias têxteis, quantidades substanciais de corantes não fixados são liberadas nas águas residuais devido à baixa eficiência da fixação de corantes nas fibras têxteis (KOBAYA *et al*, 2016).

Na tabela 4 estão dispostas as estimativas de perda para cada subclasse de corantes classificadas conforme a adesão a fibra.

**Tabela 4 – Consumo brasileiro de corantes (Estimativas de produção e não-fixação).**

<b>Classe</b>	<b>Produção (ton.)</b>	<b>Percentual de perda (%)</b>	<b>Potencial poluidor</b>
<b>Ácido</b>	3.175	7-20	Baixo
<b>Azóico</b>	143	5-10	Alto
<b>Básico</b>	424	2-3	Baixo
<b>Direto</b>	1.051	5-30	Alto
<b>Disperso</b>	1.507	5-20	Alto
<b>Pré-metalizado</b>	280	1-5	Alto
<b>Reativo</b>	4.614	5-50	Alto
<b>Sulfurosos</b>	2.390	30-40	Alto
<b>À Cuba</b>	499	5-20	Alto
<b>Pigmentos</b>	5.872	1-2	Baixo

Fonte: Adaptado de Carreira (2006).

As origens sintéticas dos corantes têxteis associada às estruturas aromáticas diminuem a biodegradação da maioria de corantes perdidos via efluente, tornando esse poluente altamente recalcitrante (CHEQUER; DORTA; OLIVEIRA, 2011). A presença deste poluente em solução é facilmente notada, visto que, concentrações menores do que 1 mg L<sup>-1</sup> provocam elevado nível de coloração, afetando a transparência da água e provocando se em contato com corpos aquáticos,

total desequilíbrio nos processos ambientais (IBRAHIM, *et al.*, 1996). Portanto a remoção do corante do efluente têxtil está diretamente ligada a descoloração, visto que, os efeitos desse poluente no ambiente aquático tem por característica, uma grande acumulação em sedimentos, fauna e matéria orgânica em decomposição, sendo em muitos casos poluentes altamente carcinogênicos e mutagênicos (CARMEN; DANIEL, 2012). Os corantes e seus intermediários são suscetíveis a acumulação em plantas e outros organismos aquáticos (ARAVIND *et al.*, 2016), além do fato de que em comparação as moléculas dos corantes, alguns intermediários produzidos durante as etapas de descoloração, tais como aminas aromáticas e compostos fenólicos, podem ser altamente tóxicos e possuir menor biodegradabilidade, dificultando assim a completa eficiência dos tratamentos biológicos (SEN *et al.*, 2016).

Na tabela 5 encontram-se os principais poluentes do efluente têxtil com a sua classificação quanto a magnitude de poluição. Onde o numeral 1 é considerado menos poluente e o numeral 5 o mais poluente.

**Tabela 5 - Poluentes mais encontrados no efluente têxtil e sua magnitude de efeito poluidor (1-5).**

<b>Produtos utilizados na indústria têxtil</b>	<b>Características poluentes</b>	<b>Categoria do poluente</b>
Alcalis, ácidos minerais, sais e oxidantes	Poluentes inorgânicos relativamente inofensivos	1
Agentes de dimensionamento, agentes baseados em amido, óleos naturais, gorduras, ceras, surfactantes biodegradáveis, ácidos orgânicos, agentes redutores	Fácil biodegradabilidade a moderada – Alta DBO <sub>5</sub>	2
Corantes e agentes branqueadores, fibras, impurezas, resinas poliméricas e silicone	Dificuldade de biodegradabilidade	3
Alcoois polivinílicos, óleos minerais, tensoativos resistentes a biodegradabilidade, emulsificantes aniônicos e	Dificuldade de biodegradabilidade; DBO <sub>5</sub> moderada	4

não-iônicos		
Formaldeído, compostos colorantes ou acelerados/retardantes, emulsificantes catiônicos, complexantes, sais e metais pesados	Não são removidos via tratamento biológico convencional, baixa DBO <sub>5</sub>	5

Fonte: Carmen, Daniel (2012)

### 3.4 Legislação ambiental associada a efluentes têxteis

Diante da potencialidade tóxica que representa o efluente têxtil, a remoção dos poluentes, em especial os corantes de águas residuais é uma das principais preocupações dada a possibilidade de contaminação das áreas vicinais e águas subterrâneas próximas as indústrias têxteis (CAN *et al.*, 2006). Em contrapartida a escalada da toxicidade dos efluentes têxteis, devido à diversificação dos insumos e processos fabris, tem tornado a legislação ambiental cada vez mais rigorosa.

O grande número de compostos que podem chegar aos corpos aquáticos e a presença combinada de poluentes já existentes nesses locais, devido a poluição secundária, torna necessária que avaliações toxicológicas com organismos que representem o nível trófico aquático juntamente com avaliações química da qualidade das águas e efluentes se tornem cada vez mais necessárias (ROSA, *et al.*, 1999). Ocorre um efeito de sinergismo e antagonismo entre a maioria das substâncias químicas presentes nesse meio que somente análises químicas não podem fornecer resultados de efeitos agudos ou crônicos sob determinados organismos. Um determinado dado de quantificação, portanto, pode mascarar a especiação e consequentemente a biodisponibilidade que essa se encontra.

O CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) representa o órgão máximo que rege a legislação ambiental no Brasil. Na resolução n° 357/2005 ocorre o estabelecimento ligado aos padrões de lançamento de efluentes líquidos. Em paralelo, tem-se a definição de que estados e municípios também possam ter suas próprias legislações, com a ressalva de que não conflitem a norma federal, mesmo tornando-se mais restritiva. O que se encontra, portanto são parâmetros exigidos em âmbito estadual que englobam as resoluções federais, mas que especificam outros diversos poluentes em seus manuscritos.

Em 2011, o CONAMA lançou a resolução n° 430, que alterou parcialmente e veio a complementar a de n° 357/2005 sobre as diretrizes de parâmetros, condições,

padrões e gestão para o lançamento de efluentes em corpos de águas. A resolução mais antiga está compatível com a Política e o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos e seus conceitos e padrões relativos à gestão e qualidade das águas, enquanto a nº 430/2011 foi elaborada e lançada visando o detalhamento e atualização dos parâmetros de lançamentos de efluentes para substâncias inorgânicas e orgânicas, tendo como visão geral, o acompanhamento das condições estabelecidas pela evolução tecnológica ocorrida nas opções de tratamentos, principalmente na área de saneamento. A última resolução também se destaca pelo detalhamento do processo de avaliação da toxicidade dos efluentes e ações de controle e gestão.

Em conjunto com as resoluções do CONAMA, a Superintendência Estadual do Meio Ambiente - CE (SEMACE), no âmbito estadual, publicou em 2017 a resolução COEMA nº 02, que estabelece padrões e condições para lançamentos de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, em específico para o estado do Ceará. Em seu escopo deixa claro no Art. 3º que efluentes de qualquer fonte poluidora, incluindo a têxtil, somente poderão lançar, direta ou indiretamente, nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às normas exigidas no manuscrito resolutivo.

Na tabela 6 encontram-se os valores máximos permitidos par o lançamento de efluente industrial em corpo hídrico.

**Tabela 6 - Parâmetros básicos e valores de lançamento de efluente industrial para lançamento direto em corpo hídrico, segundo a Resolução COEMA Nº 02/2017.**

PARÂMETRO	LIMITES
pH	5,0 – 9,0
Temperatura	< 40º C
Materiais sedimentáveis	até 1,00 mL/L.h
Materiais flutuantes	Ausente
Substâncias solúveis em hexano	Óleos minerais: até 20,0 mg/L



	Óleos vegetais e gorduras animais: até 50,0 mg/L
Nitrogênio Amoniacal	< 20,0 mg/L quando o pH for menor ou igual a 8,0
	< 5,0 mg/L quando o pH for maior a 8,0
DQO	< 200,0 mg O <sub>2</sub> /L
Cor aparente	Presença de corantes e pigmentos virtualmente ausentes
Sólidos suspensos totais	< 100,0 mg/L
Sulfato	< 500,0 mg/L
Oxigênio dissolvido	> 3,0 mg/L (para tratamento em lagoas de estabilização)
Cianeto total	Até 1,0 mg/L (para tratamento em lagoas de estabilização)
Cianeto livre	Até 0,2 mg/L (para tratamento em lagoas de estabilização)
Sulfeto	< 1,0 mg/L
NMP de coliformes fecais	5000 CF/100 mL

**Fonte: o Autor, adaptado do Art.11 da resolução COEMA 02/2017, 2018.**

Um grande avanço da COEMA n° 02/2017 corresponde a especificação por tipologia de empreendimento. Atividades de alimentos e bebidas, beneficiamento de peles, papel e celulose, metalurgias, fabricação de semi-jóias, produtos

farmacêuticos, corantes e têxteis, dentre outras, passaram a ter parâmetros exigidos em valores máximos além dos exigidos para as atividades no geral. A tabela 7 mostra os limites dos parâmetros específicos para o lançamento de efluente industrial em corpo hídrico para as indústrias têxteis, malharias, confecções e lavanderias.

**Tabela 7 - Parâmetros específicos e valores de lançamento de efluente industrial para lançamento direto em corpo hídrico, conforme atividade do empreendimento.**

<b>INDÚSTRIAS TÊXTEIS, MALHARIAS, CONFECÇÕES E LAVANDERIAS</b>		
TÊXTIL	Cromo Total	-
	Cromo Hexavalente	0,1 mg/L
	Chumbo	0,5 mg/L
	Cádmio	0,2 mg/L
	Ferro Solúvel	15,0 mg/L
	Zinco	5,0 mg/L
MALHARIA	Ferro Solúvel	15,0 mg/L
	Zinco	5,0 mg/L
	Cobre	1,0 mg/L
CONFECÇÃO COM TINGIMENTO E/OU LAVAGEM INDUSTRIAL DE JEANS	Cromo Total	-
	Cromo Hexavalente	0,1 mg/L
	Chumbo	0,5 mg/L
	Cádmio	0,2 mg/L

Fonte: o Autor, adaptado do Anexo I e III da resolução COEMA 02/2017, 2018.

Além disso, duas formas de lançamentos foram estabelecidas. O lançamento direto, corresponde a descarga direta no corpo hídrico obedecendo parâmetros específicos mais rígidos. O lançamento indireto, por sua vez, leva em conta a descarga no sistema coletor das operadoras de abastecimento de esgoto, mantendo atenção nos parâmetros que podem interferir nos processos estabelecidos para o tratamento dentro das estações da operadora. A divisão, portanto, engloba em suma empresas têxteis alocadas em vários locais e provém maior controle e rigidez as normas ambientais nacionais.

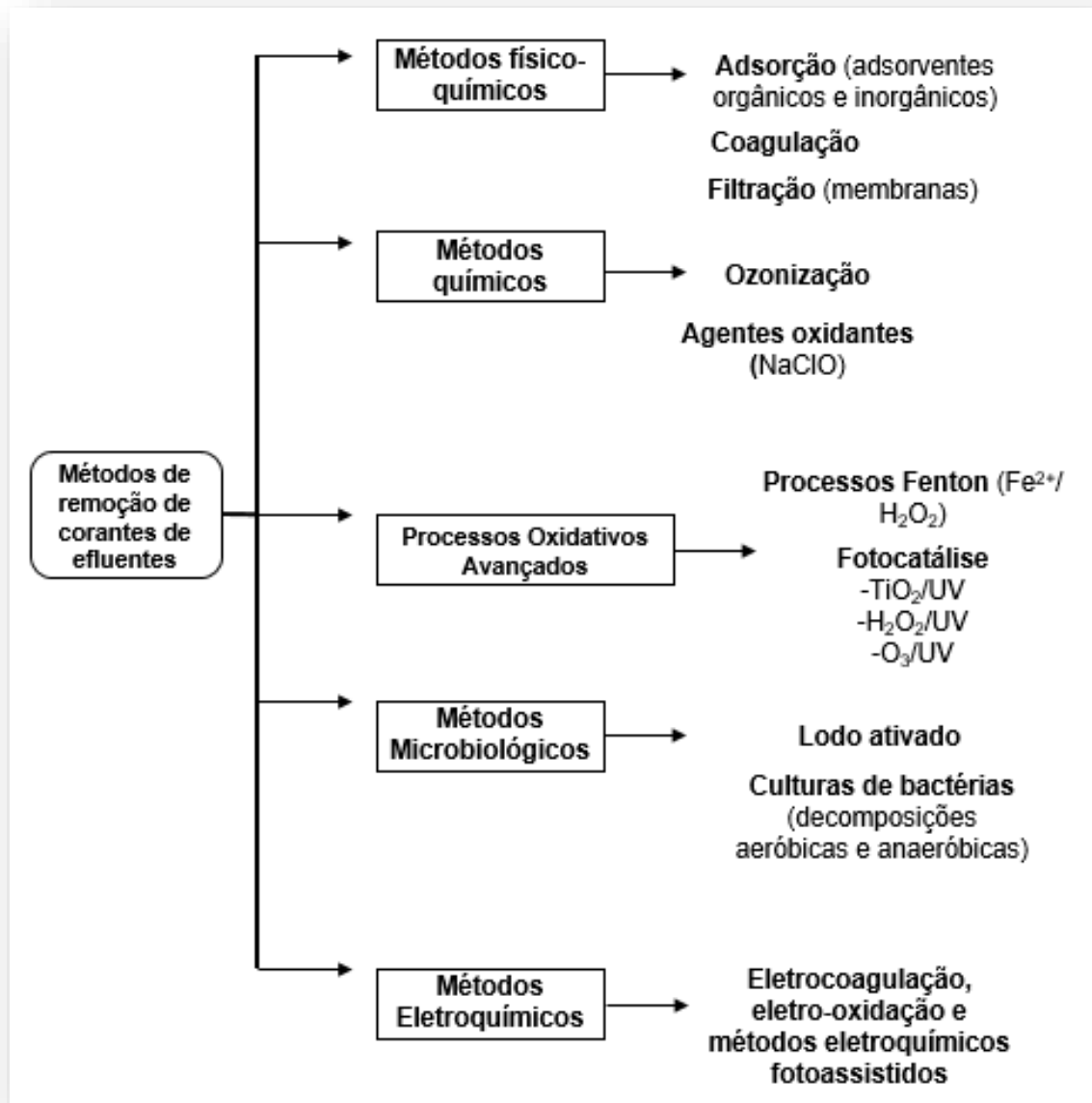
### **3.5 Processos de tratamento de efluentes têxteis**

Dada a complexidade que os poluentes provenientes de uma indústria têxtil possuem quando em meio aquoso, aliado a legislação rígida tanto na esfera estadual, quanto na federal, métodos de tratamento eficazes e que consigam adequar o resíduo aquoso as normas resolutivas se fazem bastante importantes. A literatura é bastante extensa quanto à aplicação de tratamento em efluentes fabris têxteis, em especial quando se trata do processo de remoção dos corantes (MBACKÉ, *et al* 2016; PHALAKORNKULE *et al* 2016; MOOK *et al*, 2016; OZYNDAR, 2015). A figura 7 adaptada de (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015) sintetiza as principais tecnologias classificadas no geral como: físico-químicas, processos de oxidação avançada, biológico e eletroquímico.

As técnicas físico-químicas incluem coagulação, floculação, adsorção e separação por membranas. Corantes sulfurosos e dispersivos são removidos via atração entre as cargas opostas do corante solúvel e do polímero utilizado, corantes ácidos, diretos, à cuba e reativos são coagulados, com exceção de corantes catiônicos, que não possuem eficácia frente a esse processo. As limitações principais no caso desses últimos corantes correspondem a grande produção de lodo e remoção com baixa eficácia de descoloração (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004; ROBINSON *et al.*, 2001). Os métodos de adsorção representam uma boa opção na remoção de corantes do efluente, porém a grande especificidade e difícil regeneração do material adsorvente, ocasiona grandes tempos de espera e perda rápida de adsorvente (NAIM; EL ABD, 2002). A separação por membranas também representa uma tecnologia viável no quesito remoção de corantes, dada a versatilidade que apresentam, compacta tecnologia e por fim a não geração de lodo, o que torna esse processo extremamente caro é o custo das membranas e disposição do material

gerado como resíduo secundário (concentrado) (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

**Figura 7 - Principais métodos aplicados a eliminação de corantes de efluentes têxteis.**



Fonte: Adaptado de Brillas; Martínez-Huitle, 2015

Muitos processos de tratamento biológico são reportados em literatura, incluindo processos anaeróbicos, oxidação, lodo ativado, filtros biológicos, dentre outros. Biomassa microbológica são amplamente utilizadas para tratamento de resíduos industriais, alguns microorganismos são capazes de degradar certos tipos de corantes, porém isso se restringe muito à medida que a complexidade da estrutura do corante aumenta. Uma grande área e sensibilidade a certas substâncias são características desse tipo de tratamento, apesar de serem baratos e ambientalmente

amigáveis (KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009; SOLÍS *et al.*, 2012).

Os métodos que correspondem as maiores eficiências são os químicos, processos oxidativos avançados (POA) e eletroquímicos. Ozonização e oxidação via íon hipoclorito, bem como os sistemas Fenton e fotocatalíticos representam boa parte das aplicações tecnológicas aplicadas ao tratamento de efluentes têxteis, provocando a degradação do corante. A geração por parte dos POAs de espécies altamente reativas de oxigênio e radicais hidroxilas controlam o mecanismo de degradação. A principal problemática associada a esses processos estão relacionadas a questão da implantação em escalas maiores, visto que, são tecnologias de alto custo e que estão suscetíveis a diversos parâmetros inclusos no processo de degradação (GARCIA-SEGURA; OCON; CHONG, 2018; KHANDEGAR; SAROHA, 2013; SALAZAR; BRILLAS; SIRÉS, 2012).

As tecnologias eletroquímicas emergem como uma nova opção junto aos processos oxidativos avançados (POAs) para a aplicação no tratamento de uma ampla gama de contaminantes aquosos. As vantagens incluem alta eficiência energética, ausência de automação exacerbada, equipamentos simples e aplicáveis a efluentes com alta demanda química de oxigênio (DQO). Dessa forma, a aplicação desse tipo de tecnologia se mostra altamente promissora em função da versatilidade e não especificidade no processo de tratamento (AN *et al.*, 2017; GARCIA-SEGURA; OCON; CHONG, 2018; HAKIZIMANA *et al.*, 2017; NAJE *et al.*, 2017; VIDAL *et al.*, 2017).

### **3.6 Eletrocoagulação/flotação**

O tratamento de efluentes por eletrocoagulação tem sido empregado desde o século 20 com sucesso e popularidade limitados. Na última década, esta tecnologia tem sido amplamente aplicada na América do Sul e Europa para o tratamento de resíduos aquosos industriais que contém metais. Já na América do Norte, o uso da eletrocoagulação foi aplicado primariamente para o tratamento de resíduos provenientes de indústrias de papel e de processamento de metais (JOFFE, KNIEPER, 2000). Atualmente, outras aplicações são no tratamento de água contendo restos de alimentos, óleos, matéria orgânica (lixiviado de aterro sanitário, por exemplo), corantes (DO, CHEN, 1994; KOBYA *et al.*, 2003), resíduos de minas e soluções que contém metais pesados (AKBAL, CAMCI, 2011; KOBYA *et al.*, 2016).

O princípio básico da eletrocoagulação está originado na eletrólise, onde a passagem de corrente através dos eletrodos provoca a eletrodissolução dos anodos de sacrifício, usualmente feitos de alumínio ou ferro, no meio (efluente, por exemplo). A redução eletroquímica da água no catodo (1) produz íons hidroxila e hidrogênio gasoso. As reações químicas que ocorre entre os íons metálicos provenientes do anodo e os íons hidroxila favorecem a formação de produtos de hidrólise (espécies hidroxometálicas) que desestabilizam efetivamente os poluentes (ARSAND *et al.*, 2013; NGUYEN *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2016). As bolhas de hidrogênio geradas podem promover certa turbulência no sistema e interagir com os poluentes, diminuindo a seu peso específico, favorecendo sua remoção. O hidrogênio gerado pode, ainda, ser coletado e aplicado na geração de energia, uma vez que este é um potente combustível (CAÑIZARES *et al.*, 2009; TCHAMANGO *et al.*, 2010; DEN, HUANG, 2005; SOLAK *et al.*, 2009).

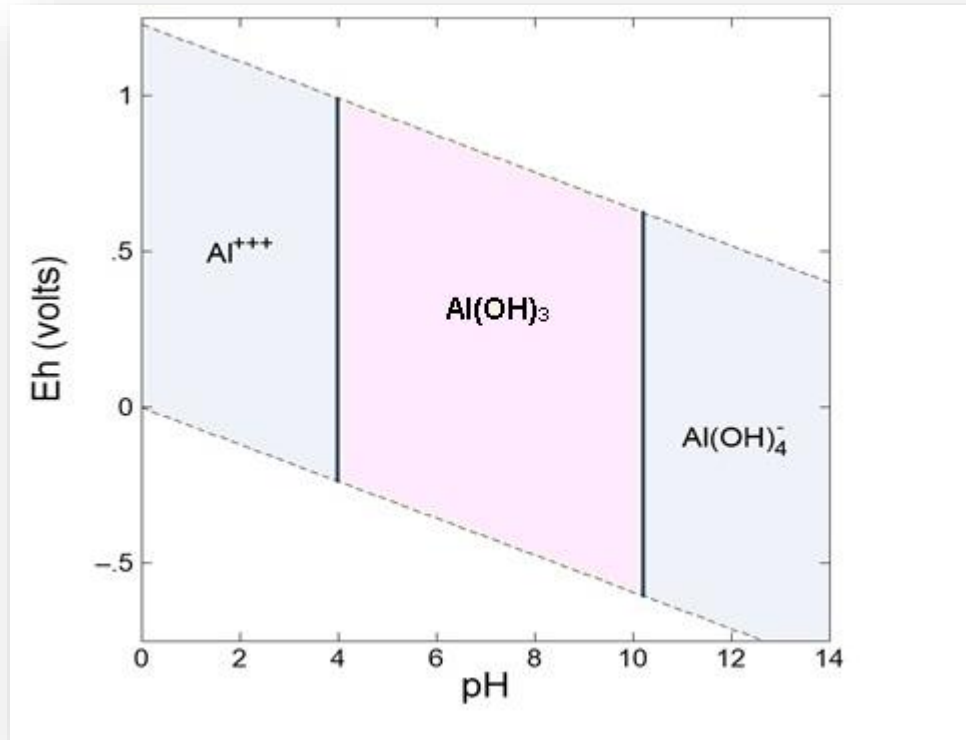


As reações majoritárias no meio, ao usar anodos de alumínio, são:



Os íons  $\text{Al}^{3+}$  formados através da oxidação do anodo reagem com os íons hidroxila formando diversas espécies monoméricas e/ou poliméricas, tais como  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ;  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ;  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ;  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$ ; e  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$  (HITCH *et al.*, 1980), que são convertidas em  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (2-5). Através do diagrama de Pourbaix do alumínio (Figura 8), podemos visualizar que a formação dessas espécies está diretamente relacionada com o pH do meio reacional. Mais adiante o efeito do pH no processo será discutido de forma mais aprofundada (AN *et al.*, 2017; EMAMJOMEH, SIVAKUMAR, 2009).

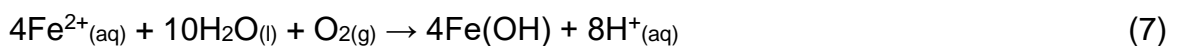
Figura 8 - Diagrama de Pourbaix para Al. Concentração das espécies solúveis  $10^{-4}$  M.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Pressão 1 atm, faixa de Eh -0,75 a 1,25 V, 25°C.



Fonte: Autoral com o auxílio do software The Geochemist's Workbench®.

Ao usar eletrodos de aço, a oxidação destes produz no sistema hidróxidos de ferro,  $\text{Fe}(\text{OH})_n$ , onde  $n=2$  e/ou 3. Existem dois mecanismos propostos para essa eletrodissolução. O primeiro deles consiste na oxidação de ferro metálico a íons  $\text{Fe}^{2+}$ , aos quais serão, posteriormente, convertidos em  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  (6-9).

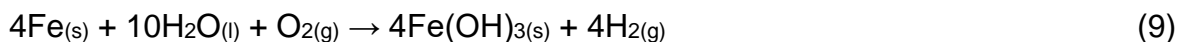
- **Anodo:**



- **Catodo:**



- **Reação global:**



No segundo mecanismo proposto, a reação 6 ocorre novamente, formando  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  no meio através das reações 10-11.

- **Catodo:**



- **Meio reacional:**

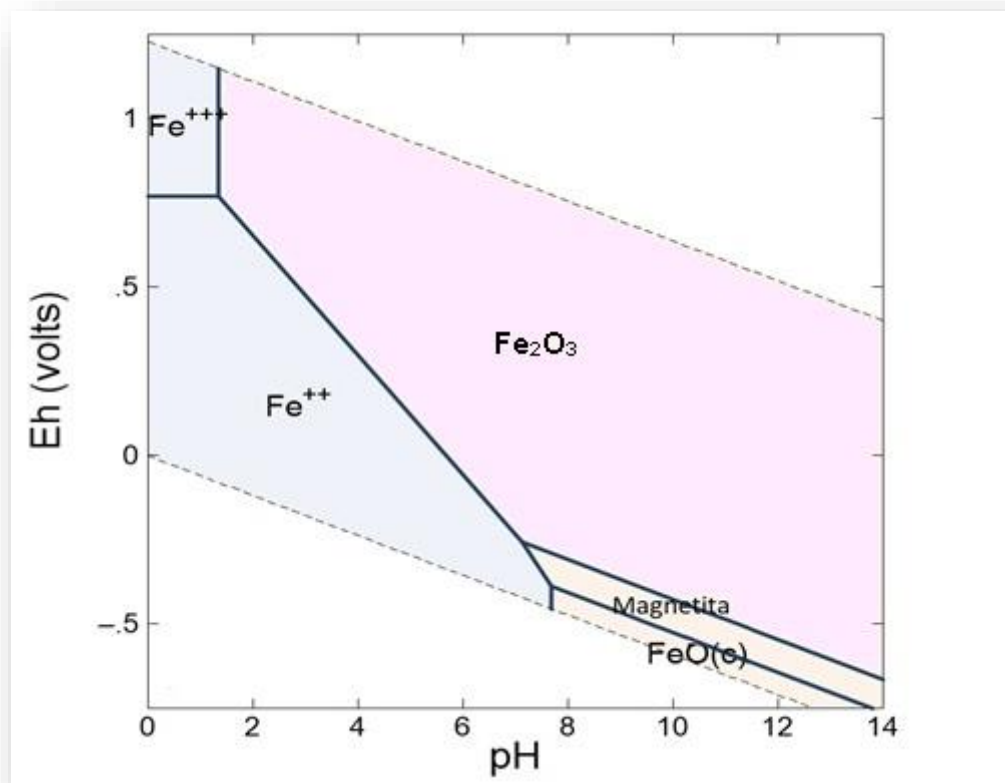


Podem ainda ser formadas várias espécies monoméricas e poliméricas, dentre as quais podemos citar:  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{2+}$ , as quais finalmente são transformadas na espécie  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (KOBAYA, 2003). Independente do mecanismo majoritário, os flocos de  $\text{Fe}(\text{OH})_{n(s)}$  formados permanecem em solução através de uma suspensão gelatinosa e removem os poluentes do efluente tanto por complexação quanto por atração eletrostática, seguida por coagulação (MOLLAH *et al.*, 2000).

Assim como para o alumínio, as espécies de ferro formadas no meio são influenciadas pelo pH, bem como o potencial, como podemos notar pelo diagrama de Pourbaix do ferro (Figura 9).



Figura 9 - Diagrama de Pourbaix para Fe. Concentração das espécies solúveis  $10^{-4}$  M. Hematita:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Magnetita:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Pressão 1 atm, faixa de Eh -0,75 a 1,25 V, 25°C.



Fonte: Autoral com o auxílio do software The Geochemist's Workbench®.

A geração dos íons de alumínio e ferro permite que estes coagulem com os poluentes, em meio aquoso, de modo similar a adição de coagulantes químicos, tais como cloretos de alumínio e ferro, o que possibilita a fácil remoção dos poluentes por sedimentação e flotação (EMAMJOMEH, SIVAKUMAR, 2009).

Observando minuciosamente as reações, um dos principais fenômenos responsáveis por tal remoção é a adsorção. Os precipitados de hidróxido amorfos formados resultantes da coagulação têm altas propriedades adsorptivas uma vez que possuem forte afinidade por partículas em dispersão e poluentes dissolvidos (AN *et al.*, 2017).

A eletroflotação é um processo que ocorre simultaneamente à eletrocoagulação uma vez que a formação de hidrogênio gasoso no catodo promove turbulência no sistema, favorecendo o processo de separação por flotação, pois nas

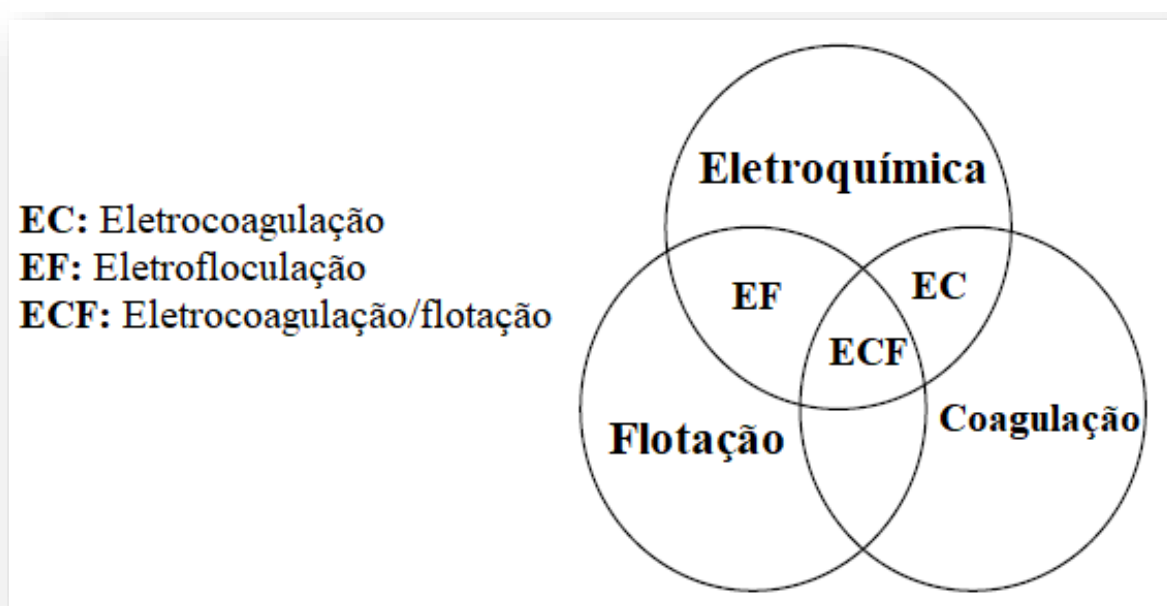
condições em que o processo acontece, o hidrogênio é insolúvel e menos denso que a solução eletrolítica e nesta dinâmica de ascensão ocorrem coalescências com os coágulos formados.

Durante a eletrocoagulação/flotação os principais mecanismos de remoção dos poluentes dependem de:

- ✓ Eletro-oxidação;
- ✓ Geração de gases;
- ✓ Flotação e sedimentação dos flocos formados.

Os processos de eletrocoagulação e eletrocoagulação/flotação são técnicas eletroquímicas com diversas aplicações (JIANG *et al.*, 2002; MOLLAH *et al.*, 2000; EMAMJOMEH, SIVAKUMAR, 2009). Na Figura 10 podemos visualizar como estes três processos interagem.

**Figura 10 - Interações que ocorrem quando o processo de eletrocoagulação/flotação é aplicado.**



**Fonte: Modificado de EMAMJOMEH, SIVAKUMAR, 2009.**

Sendo o processo de eletrocoagulação/flotação a intercessão entre todas as tecnologias, este tem diversas vantagens quando comparado aos tratamentos convencionais, dentre as quais podemos citar (MOLLAH *et al.*, 2000):

- i. O efluente tratado fornece água limpa, sem cor e odor;
- ii. Uma menor quantidade de resíduo sólido é formada, tendendo a ser facilmente manuseado e de fácil desidratação uma vez que é composto principalmente por óxidos e hidróxidos metálicos;
- iii. Os flocos formados são similares aos gerados por meio da precipitação química, com exceção de que os flocos gerados pela eletrocoagulação/flotação tendem a ser mais largos, contendo menos ligações com a água, são resistentes a ácidos, mais estáveis e podem ser separados rapidamente por filtração;
- iv. Após o processo de eletrocoagulação, o efluente apresenta menos Sólidos Totais Dissolvidos (STD) quando comparado a precipitação química;
- v. O processo de eletrocoagulação remove pequenas partículas coloidais, porque a aplicação do campo elétrico na solução favorece a rápida movimentação das partículas, facilitando a coagulação e posterior flotação;
- vi. O processo evita o uso de reagentes químicos, não tendo problemas posteriores com a neutralização destes;
- vii. A formação gasosa no catodo favorece a flotação dos poluentes;

Assim como qualquer outra técnica, além de vantagens, a eletrocoagulação/flotação também tem suas desvantagens, que quando comparadas as vantagens, são facilmente resolvidas. As principais desvantagens do método são:

- i. O uso de eletrodos de sacrifício requer substituição destes devido ao desgaste;
- ii. O custo da eletricidade em alguns locais pode ser impeditivo por gerar dúvidas durante fase de viabilidade econômica, quando não há um cenário estável na matriz energética;
- iii. Pode ser formada uma camada impermeável de óxido nos eletrodos (passivação), diminuindo a eficiência do processo;
- iv. Uma condutividade elétrica elevada é necessária para que a passagem de corrente seja eficiente, favorecendo o processo;
- v. Alguns hidróxidos gelatinosos podem ser re-solubilizados em alguns casos.

Alguns fatores influenciam o processo de eletrocoagulação e é extremamente necessária a otimização destes para que se obtenham bons resultados. O pH inicial do efluente é um fator essencial para o processo, pois diferentes condições de pH contribuem para diferentes tipos de flocos formados. Os

flocos de  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  (verde) são gerados em pH ácido, enquanto que os hidróxidos coloidais  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  (verde) e  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  (amarelo) são produzidos em pH neutro. Já os flocos de  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  (marrom-avermelhado) são formados em pH alcalino. O tratamento de eletrocoagulação é, normalmente, mais efetivo em condições alcalinas devido ao fato de que o  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$  ser menos efetivo na remoção de poluentes do que o  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  quando se trata de floculação por varredura (LAKSHMANAN *et al.*, 2009; DUAN, 2003).

A densidade de corrente é um parâmetro utilizado quando se quer conhecer o fluxo de cargas através da seção reta de um condutor em um certo ponto de um circuito. A densidade de corrente  $\vec{J}$ , que tem a mesma direção e o mesmo sentido que a velocidade das cargas que constituem a corrente. Para cada elemento da seção reta o módulo  $J$  da densidade de corrente é igual a corrente dividida pela área do elemento. Podemos escrever a corrente que atravessa o elemento de área como  $\vec{J} \cdot d\vec{A}$ , em que  $d\vec{A}$  é o vetor área do elemento perpendicular ao elemento. A corrente total que atravessa a superfície é portanto:

$$i = \int J \cdot d\vec{A} \quad (12)$$

Se a corrente é uniforme em toda a superfície e paralela a  $d\vec{A}$ ,  $\vec{J}$ , também é uniforme e paralela a  $d\vec{A}$ . Nesse caso a equação 12 se torna:

$$i = \int J \cdot dA = J \int dA = J A$$

$$J = i/A \quad (13)$$

A densidade de corrente é reportada como importante na tecnologia devido ao fato de que, de acordo com as Leis de Faraday (que podem ser descritas na Equação 14, para eletrólise, a quantidade de coagulante gerado, partindo do anodo, é proporcional a carga elétrica total fluindo através do eletrodo. A medida que a densidade de corrente aumenta, grandes quantidades de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  são produzidas para desestabilizar as partículas coloidais, formando mais precipitado que será facilmente separado da solução (An, 2016). O aumento de corrente pode, ainda, favorecer a geração de mais  $\text{H}_{2(g)}$ , com bolhas de tamanho menor, que favorecerão maior eficiência de separação.

$$m = \frac{E_q i t}{F} \quad (14)$$

Onde  $m$  é a massa do eletrodo consumida (g),  $i$  é a corrente (A),  $t$  é o tempo (s),  $F$  é a constante de Faraday ( $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), e  $E_q$  é o equivalente-grama da espécie envolvida no processo (LEVINE, 2011).

O tempo reacional está diretamente ligado a Equação 14, a medida que o tempo aumenta, a quantidade de coagulante dissolvido proveniente dos anodos irá aumentar, influenciando positivamente na eficiência de remoção. A formação de uma quantidade eficiente de coagulante dissolvido pode reduzir efetivamente a dupla camada formada na superfície dos hidróxidos metálicos, desestabilizando estes, fazendo com que os poluentes sejam mais adsorvidos (DUAN, 2003).

Um parâmetro que é normalmente dito como operacional é a configuração dos eletrodos. Podemos dizer que a montagem dos eletrodos é o coração do processo de eletrocoagulação uma vez que a mudança na configuração destes (ligação e espaçamento entre estes) irá ocasionar mudanças na corrente e voltagem imprimida na solução. A natureza do eletrodo também é um fator importante no processo. Vale à pena ressaltar que é mais difundido o uso de eletrodos de alumínio e ferro uma vez que estes possuem baixo custo e proporcionam ótimos resultados (AN *et al.*, 2017).

O tratamento de efluentes que possuem baixa condutividade é uma desvantagem do processo e o ajuste desta é extremamente importante para que ocorra um transporte de carga efetivo durante todo o seio da solução. A condutividade dos efluentes pode ser corrigida com o uso de eletrólitos suporte. Estes podem, ainda, diminuir a passivação dos eletrodos, solucionando dois problemas de uma vez só (DERMENTZI, 2011).

Outros parâmetros que podem influenciar no processo são a concentração dos poluentes, a temperatura do processo, a velocidade de agitação e o fluxo de passagem de efluente durante o processo, para tratamentos em fluxo. De maneira geral, o aumento de temperatura leva ao aumento de condutividade e menor consumo de energia. A agitação melhora a eficiência de transporte de massa no meio, evitando polarização por difusão, entretanto é necessária a otimização desta agitação uma vez que agitar muito vigorosamente a solução pode favorecer a quebra dos flocos formados, dificultando a flotação (AN *et al.*, 2017).

### 3.7 Ozonização

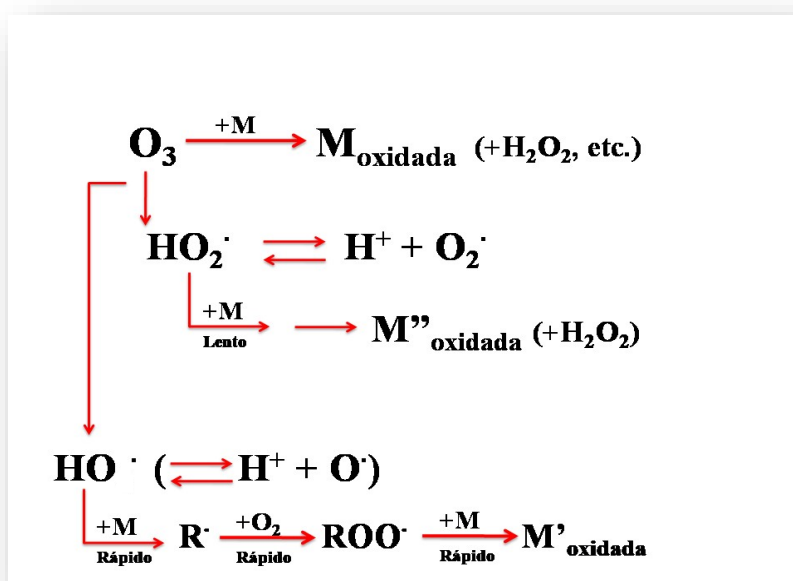
O ozônio ( $O_3$ ) é o agente oxidante mais forte utilizado no tratamento de efluentes industriais. Entretanto, devido ser um gás instável em condições ambientais ( $25^\circ C$  e 1 atm), este não pode ser manufaturado, transportado e armazenado. Ele precisa ser gerado e aplicado no momento em que deverá ser utilizado (RICE, 1996).

Quando o ozônio molecular é dissolvido em água, a molécula pode continuar na forma de  $O_3$  ou pode ser decomposta em uma variedade de mecanismos que produzem o radical hidroxila ( $HO\cdot$ ), que sozinho é um agente oxidante mais forte do que o ozônio molecular (Figura 9) (HOIGNÉ, 1988).

Como é mostrado na Figura 11, os efeitos químicos do ozônio em meio aquoso podem resultar em:

- ✓ Reação direta deste com os compostos dissolvidos no meio (M);
- ✓ A decomposição do ozônio em oxidantes secundários, tais como os radicais  $HO\cdot$  e  $HO_2\cdot$ ;
- ✓ Reações subsequentes entre os oxidantes formados e os solutos (M).

Figura 11 - Diferentes mecanismos reacionais entre o ozônio e os solutos (M) e a formação de oxidantes secundários, aos quais também reagem com os solutos M, produzindo diferentes produtos reacionais



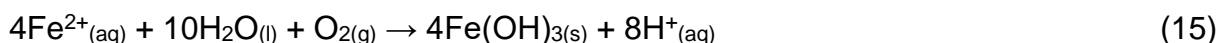
Fonte: Adaptado de HOIGNÉ, 1988.

Todas essas reações ocorrem simultaneamente. Isto faz com que a ozonização seja bastante utilizada antes do tratamento biológico de efluentes uma vez que esta aumenta a biodegradabilidade das moléculas orgânicas e remove cor de efluentes têxteis. Na prática, entretanto, algumas reações serão predominantes, pois estas dependem fortemente da composição dos efluentes que serão tratados. Em meios com alta alcalinidade, sob presença dos ânions carbonato e bicarbonatos, se combinam rapidamente com os radicais hidroxila formados (RICE, 1996). Existem alguns estudos usando efluentes industriais reais que indicam que a ozonização, sozinha, não é capaz de obter altos percentuais de remoção de poluentes (HERNÁNDEZ-ORTEGA *et al.*, 2008).

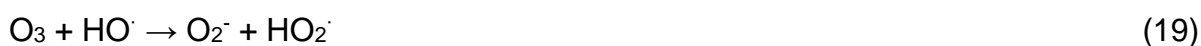
Dessa forma, vários trabalhos aplicam os tratamentos de eletrocoagulação e ozonização em conjunto para o tratamento de efluentes industriais. Um ponto extremamente positivo na junção dessas duas tecnologias é que o resíduo sólido produzido pela eletrocoagulação, quando são utilizados eletrodos de ferro, é reduzido através da combinação deste com o ozônio (HERNÁNDEZ-ORTEGA *et al.*, 2008).

Ao usar anodos de ferro, os íons  $\text{Fe}^{2+}$  gerados são atacados pelas moléculas de  $\text{O}_3$  gerando o intermediário  $\text{FeO}^{2+}$ . Essas espécies intermediárias produzem radicais hidroxila. Dessa forma, a remoção de cor e demanda química de oxigênio é acelerada.

Caso exista a presença de  $\text{O}_2$  no meio, os íons  $\text{Fe}^{2+}$  serão oxidados a  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , que é insolúvel, produzindo íons  $\text{H}^+$  no meio (15).



Dessa forma, uma série de reações podem ser desencadeadas na presença de ozônio, formando diversas espécies de radicais e ânions-radicaís (16-22).





As reações entre o ozônio e os íons  $\text{Fe}^{2+}$  estão demonstradas em 23-25. Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  atuam como catalisadores na decomposição do ozônio, gerando grande quantidade de radical hidroxila (ASAITHAMBI *et al.*, 2012).



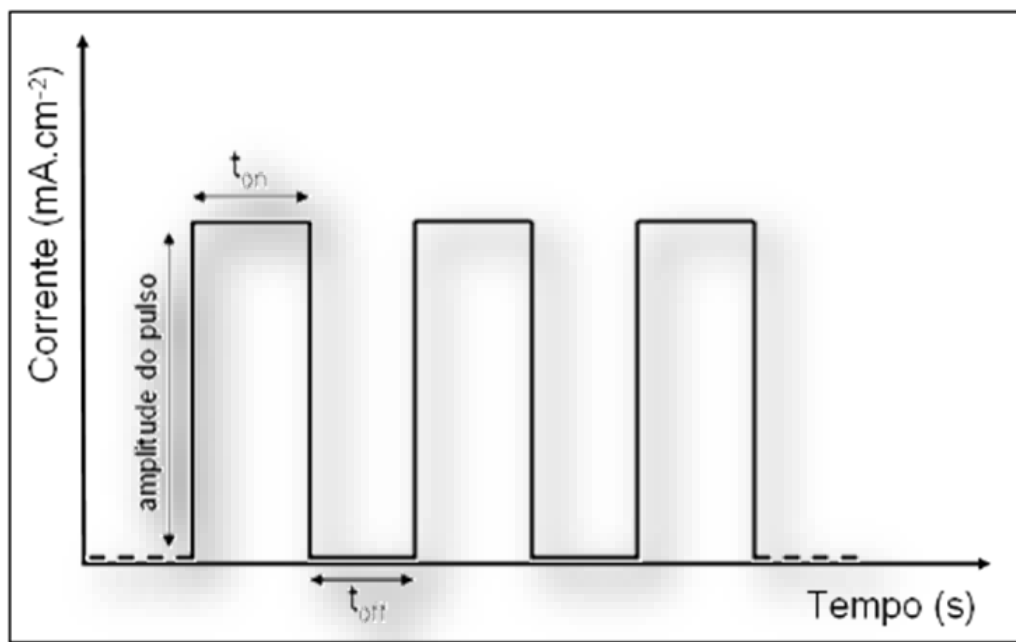
### 3.8 Corrente Pulsada

Como citado anteriormente, uma das desvantagens da eletrocoagulação é consumo de energia elétrica, que pode ocasionar o aumento do custo do processo. O uso de corrente pulsada surge como uma alternativa bastante viável para a solução deste problema. Por definição, a corrente pulsada é o fluxo uni ou bidirecional de partículas carregadas que cessam por um período de tempo finito. A corrente pulsada é caracterizada pelo aspecto de uma unidade elementar desse tipo de corrente chamado pulso. Um pulso único é definido como um evento elétrico isolado separado por um tempo finito do próximo evento. Se uma voltagem fixa for aplicada a um circuito elétrico de resistência simples, uma corrente unidirecional será induzida no condutor. Se o circuito for periodicamente interrompido abrindo e fechando um interruptor do circuito, o movimento de elétrons produzido irá começar e parar em sincronia com o fechamento e a abertura do interruptor. A corrente produzida é intermitente e somente em uma direção e é referida como pulsada monofásica. De maneira semelhante, se uma voltagem alternada for aplicada a um circuito elétrico simples, e o circuito for interrompido no término de cada ciclo de voltagem alternada, os elétrons nos condutores irão mover-se brevemente para trás e para frente, parar e depois começar a oscilar novamente. A corrente produzida é intermitente e o movimento da partícula carregada é bidirecional. Tal corrente é chamada de corrente pulsada bifásica. (FUIRINI JUNIOR, 2005).



Cunha (2013) explica que no processo de eletrocoagulação usando corrente pulsada três parâmetros passam a ser controlados: altura do pulso (amplitude da corrente); tempo de pulso ( $t_{on}$ ); e tempo de relaxação ( $t_{off}$ ) como mostrado abaixo na Figura 12.

**Figura 12 - Demonstração da corrente pulsada onde  $t_{on}$  é o tempo ao qual a corrente flui e  $t_{off}$  o tempo em que as partículas param de fluir.**



Fonte: Adaptado de CUNHA, 2013.

O uso de corrente pulsada apresenta como grande vantagem o menor consumo elétrico, além de que diminui a passivação e polarização dos eletrodos (LU *et al.*, 2015).

A aplicação da corrente pulsada ao tratamento de efluentes ainda é timidamente estudada. Podemos encontrar trabalhos onde esta é aplicada no processo de oxidação eletroquímica de fenóis e na remoção de sulfeto em esgoto (LU *et al.*, 2015 e WEI *et al.*, 2011).

### 3.9 Inversão de Polaridade

A passivação dos eletrodos afeta o desempenho da eletrocoagulação por inibir a corrosão dos eletrodos, afetando a eletro-oxidação dos anodos e criando uma barreira para a ocorrência de reações no catodo (HOLT *et al.*, 2004). Durante o tempo

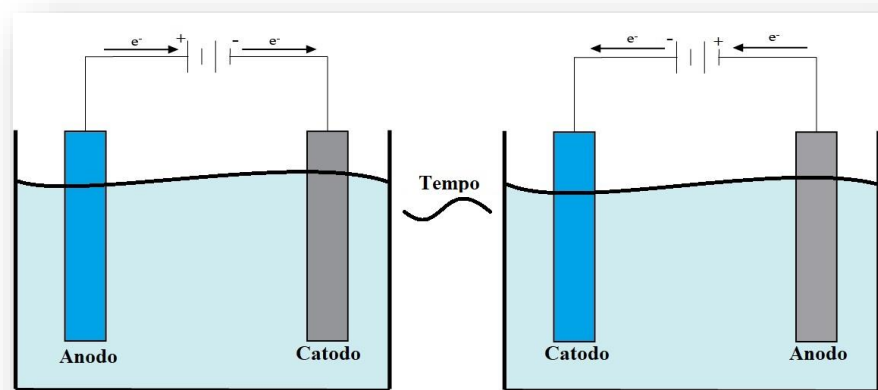
de experimento, a camada de passivação pode aumentar, reduzindo ainda mais o processo de remoção de poluentes.

A formação desta camada inibidora, geralmente composta, majoritariamente, pelo óxido do metal que compõe o eletrodo, na superfície do eletrodo impede a dissolução do metal e a transferência de elétrons ao meio, dificultando a adição de coagulantes à solução (MAMERI *et al.*, 2001).

A queda de eficiência do processo ocorre primariamente por conta do aumento da resistividade do eletrodo. Estudos recentes mostram que o filme sólido não é formado apenas por óxidos, entretanto a análise composicional desta é bastante difícil, pois esta camada é tão fina que qualquer medida química, eletroquímica ou física poderia alterar sua estrutura e propriedades.

Para que este efeito seja retardado é comum fazer-se o uso da inversão periódica de polaridade, onde a função eletroquímica dos eletrodos (catodo e anodo) será trocada, por um período definido de tempo, fazendo com que ambos os eletrodos desempenhem ora papel de catodo, ora papel de anodo (Figura 13). Com a eliminação da camada inibidora, a resistividade do sistema diminui e a condutividade aumenta ( $K=1/R$ ), acarretando na diminuição da tensão aplicada ( $U=R/i$ ), tornando o sistema mais econômico (FERREIRA, 2006). O aumento da vida útil dos também é outra vantagem da inversão de polaridade (CERQUEIRA, 2006).

**Figura 13 - Esquema da inversão de polaridade, onde os eletrodos ora comportam-se como ânodos e ora como cátodos.**



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

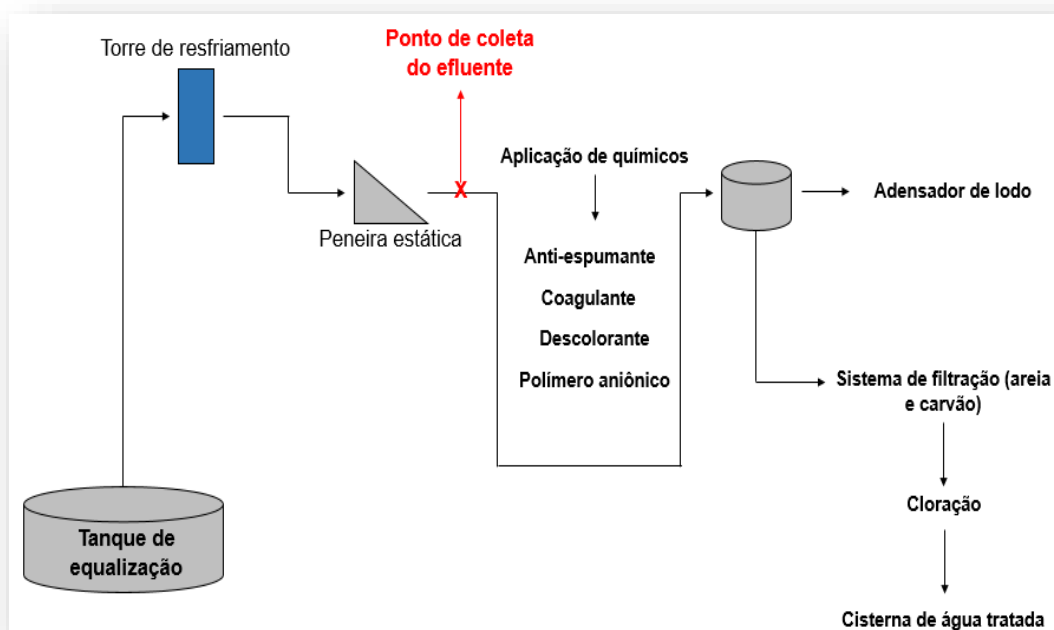
## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Amostragem do efluente real

O efluente utilizado nos experimentos realizados no presente estudo em escala laboratorial foi proveniente de uma lavanderia industrial localizada no município de Fortaleza-CE.

As amostras foram coletadas em frascos de 25L de polietileno no período diurno. A localização do ponto de coleta na indústria está demonstrado na figura 14, escolheu-se a etapa pós-peneira estática, visto que, os sólidos mais grosseiros ficaram retidos nessa etapa de tratamento primário. Além disso, o local se situava antes da inserção dos produtos químicos utilizados no tratamento físico-químico, isso possibilitou uma representatividade maior quanto a presença do poluente a ser tratado.

**Figura 14 - Representação da ETE localizada na indústria em que se realizou a coleta do efluente têxtil**



Conforme norma NBR 9898/87 o efluente coletado foi mantido a 4°C e levado ao Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LABPOA), situado no Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará. As divisões de experimentos realizados, descritas posteriormente são representadas por várias coletas. Foram coletados amostras em momentos diferentes, visto que uma amostra universal sofreria degradação e portanto não sendo

tão representativa para realizar os experimentos descritos em 4.2.3, 4.2.4 e 4.2.5, visando não comprometer a representatividade dos dados obtidos no tratamento e replicatas, visto a variabilidade que o efluente de uma indústria têxtil está sujeito.

A tabela 8 a seguir nos mostra a caracterização do efluente bruto com seus valores médios.

**Tabela 8 - Parâmetros e valores médios da caracterização do efluente bruto**

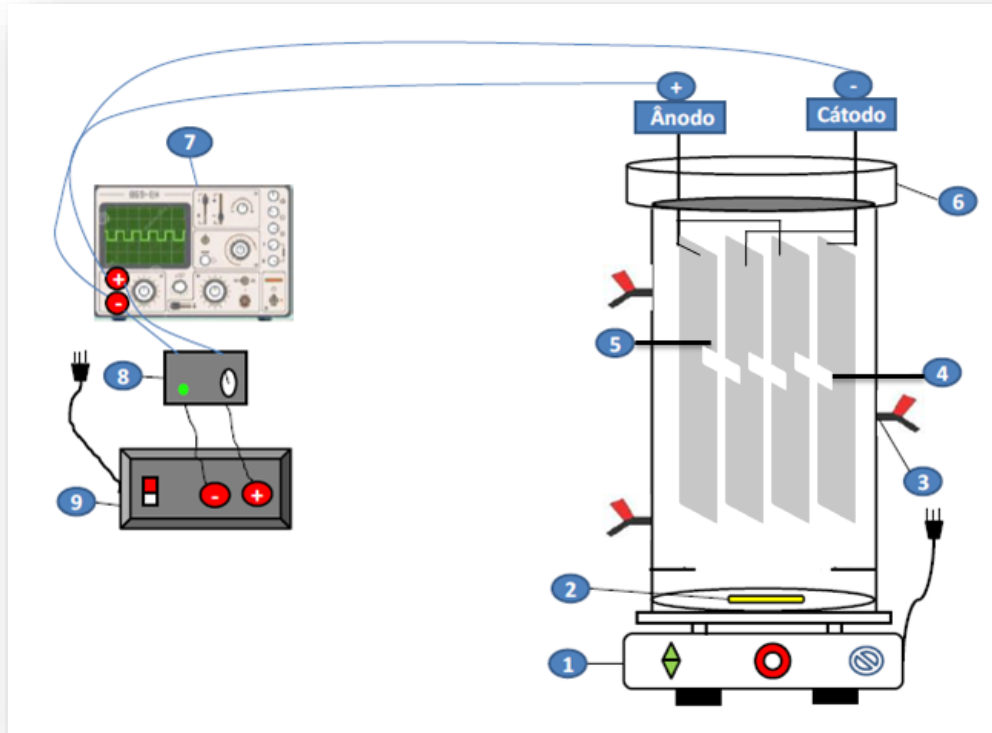
PARÂMETRO	RESULTADOS
pH	7,3
Materiais sedimentáveis	15 mL/L.h
DQO	530,0 mg O <sub>2</sub> /L
Cor aparente	Presença de corantes e pigmentos
Sólidos suspensos totais	450,0 mg/L
Condutividade	5.200,00 uS/cm

## 4.2 Condições experimentais

### 4.2.1 Sistema experimental

O reator de eletrocoagulação/flotação foi construído no formato cilíndrico, em acrílico, uma vez que este material não apresenta muita interação com a matriz utilizada, além de proporcionar melhor visualização dos processos de eletrocoagulação/flotação. Operou-se em batelada, com dimensões do reator de 60,0 cm de altura e 10,0 cm de diâmetro, possuindo um volume útil de 4,71 L, conforme Figura 15. Optou-se por um reator cilíndrico, pois este favorece maior interação entre as espécies envolvidas nos processos e diminui o aparecimento de cantos “mortos” dentro do reator (MAIA, 2014). Já na figura 16 pode-se visualizar a imagem real do reator operando em um dos testes.

Figura 15 - Esquema do set-up utilizado. 1: Agitador magnético (Kasvi); 2: Barra magnética; 3. Ponto de coleta; 4. Espaçadores; 5. Eletrodos metálicos; 6. Espaço para confinamento do flotado; 7. Osciloscópio (Minipa); 8. Circuito home-made; 9. Fonte de alimentação.



Fonte: Adaptado de RIBEIRO, 2017.

Figura 16 - Imagem do reator de acrílico tratando o efluente através de processo eletrolítico



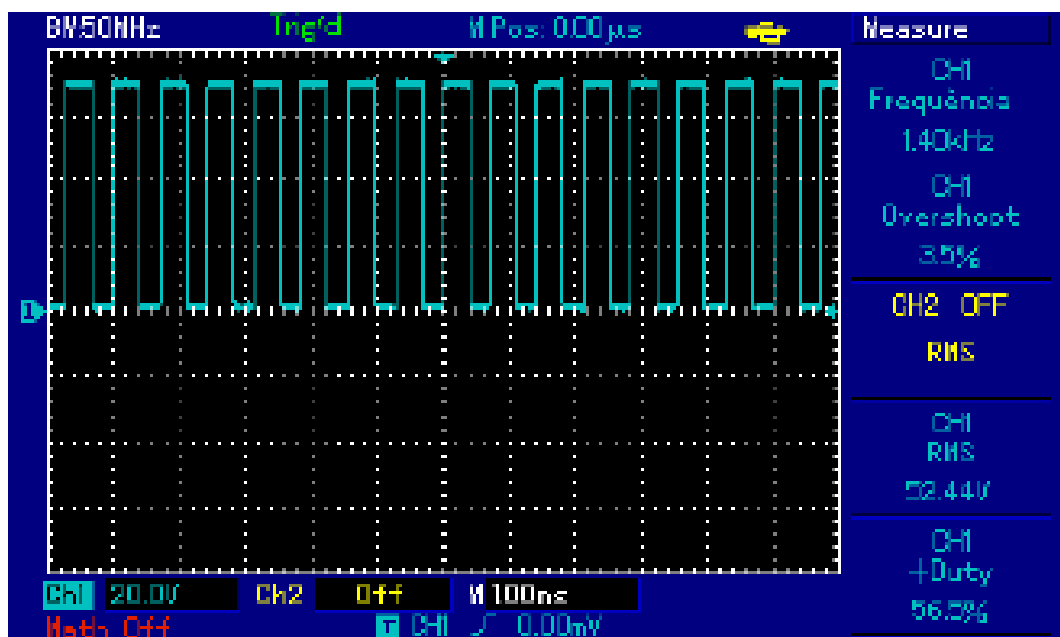
Fonte: O autor, 2018

Foram utilizados quatro eletrodos de dimensão 50x500x3 mm, conectados em ligação monopolar paralelo. Em alguns experimentos utilizou-se somente placas de mesma natureza, sendo os tipos alumínio e aço inox e em outros optou-se por um arranjo misto de placas.

A agitação promoveu melhor difusão entre as moléculas no meio uma vez que esta promove homogeneização das espécies dentro do reator, potencializando o transporte de massa e facilitando a migração de espécies na superfície dos eletrodos para o seio da solução.

O circuito *home-made* utilizado teve a finalidade de gerar um campo elétrico uniformemente variado a partir da corrente direta pulsada (CDP) como ilustrado na Figura 17. Os pulsos gerados tomaram como base a frequência de vibração natural das moléculas de água, onde, podem coincidir em alguns casos, com algumas das espécies de poluentes presentes. O objetivo do circuito, ao modular a corrente para pulsada, foi gerar pulsos de corrente, em faixas de frequência apropriadas, para que estas provocassem uma interferência destrutiva nas moléculas de água, potencializando quebra da molécula para produção de gás hidrogênio e íons hidroxila (HEWITT, 2002; SERWAY *et al.*, 2001; TIPLER, 2009).

**Figura 17 - Imagem obtida a partir do osciloscópio: Comportamento da onda de corrente pulsada do circuito home-made utilizado nos experimentos.**



Dessa forma, através de princípios físicos, a eficiência de remoção dos poluentes aumenta quando comparado ao processo eletrolítico convencional e com corrente contínua. Dentre as vantagens do circuito podemos citar: baixo consumo de energia, interferência construtiva e ressonância. Como já explicado anteriormente, o maior rompimento de ligações químicas diminui a neutralidade elétrica do meio (ABDALA NETO, 2012).

#### 4.2.2 Eletrodos

Eletrodos de alumínio e aço inox foram utilizados nos experimentos com o efluente real. As Tabelas 9 e 10 apresentam a composição química do aço inoxidável 304 e do alumínio fornecidos pelo fornecedor das peças. E nas Figuras 18-a e 18-b pode-se visualizar a imagem dos eletrodos em posições diferentes.

**Tabela 9 - Composição química dos eletrodos de aço inoxidável 304. Percentual obtido em p/p.**

Composição química do aço inox 304 (%)							
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Fe
0,08	2,00	1,00	0,05	0,03	18,00	8,0	70,84

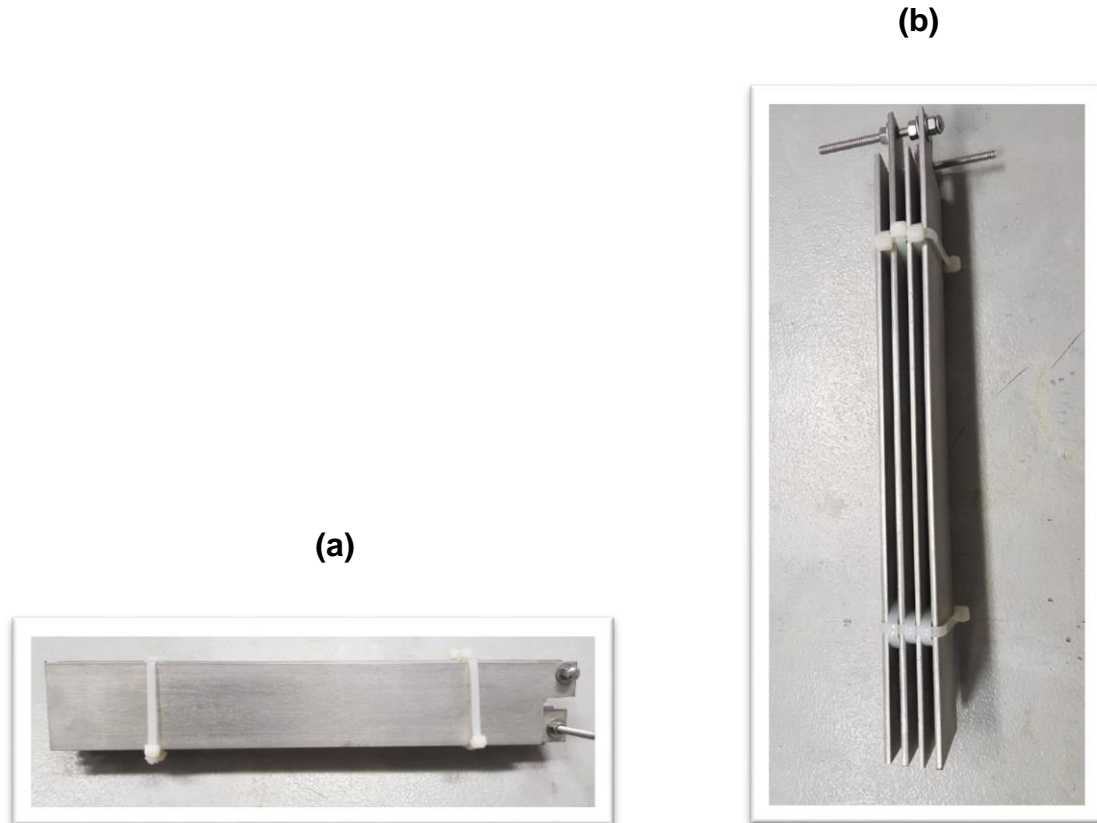
Fonte: ABINOX, 2014.

**Tabela 10 - Composição química dos eletrodos de alumínio. Percentual obtido em p/p.**

Composição química do alumínio (%)					
Cu	Mn	Zn	Si+Fe	Al	Outros
0,05-0,20	0,05	0,10	0,95	99,00	0,15

Fonte: ALCOA, 2011.

**Figura 18. Imagem dos eletrodos em diferentes posições (a) e (b)**



A limpeza dos eletrodos foi realizada com esponja e sabão ao final de cada experimento para remoção de materiais adsorvidos na superfície destes que pudessem contaminar outros experimentos. Para depósitos de difícil remoção, usou-se lixa de ferro (P240) e submersão em solução de ácido nítrico 5% v/v (Dinâmica).

A partir do sistema eletrolítico desenvolvido, foram realizados 03 blocos de experimento, a saber:

- Processo eletrolítico utilizando os eletrodos aço inox, alumínio e misto de forma individual, com corrente constante e variando a frequência e o uso da agitação;
- Processo eletrolítico utilizando os eletrodos de aço inox, alumínio e misto de forma individual, variado a corrente e utilizando a inversão de frequência;
- Processo eletrolítico combinado com o ozônio de forma simultânea e variando o tempo de inserção do ozônio, utilizando corrente constante e eletrodo misto.

Nos três casos descritos acima o regime dos experimentos foi em batelada e fez-se uso da corrente direta pulsada.



#### **4.2.3 Experimentos realizados com processo eletrolítico variando a frequência e o uso da agitação.**

Todos os experimentos foram realizados em duplicata. O espaçamento entre os eletrodos foi de 1 mm e a tensão aplicada de 13,8 V (Fonte de alimentação Hayama). Foi utilizado um circuito *home-made* para modulação da corrente em pulsada. Utilizou-se volume de efluente de 3,0 L e agitação, quando utilizada, de 800 rpm (Kasvi). O tempo de experimento foi de 90 minutos. A tabela 11 mostra a condição em que os experimentos aconteceram.

**Tabela 11 - Condições experimentais realizadas em duplicata variando eletrodo, frequência de pulso e agitação. Usando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L e agitação de 800 rpm. Frequência: Maior: 5000 Hz e Menor: 320 Hz.**

<b>Experimento</b>	<b>Sigla</b>	<b>Eletrodo</b>	<b>Frequência</b>	<b>Agitação</b>
1	EXP.BL1-01	Aço Inox/Al	Máxima	Com
2	EXP.BL1-02	Aço Inox/Al	Mínima	Sem
3	EXP.BL1-03	Alumínio	Mínima	Sem
4	EXP.BL1-04	Aço Inox	Máxima	Sem
5	EXP.BL1-05	Aço Inox	Máxima	Com
6	EXP.BL1-06	Aço Inox/Al	Máxima	Com
7	EXP.BL1-07	Aço Inox/Al	Mínima	Sem

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

#### **4.2.4 Experimentos realizados com processo eletrolítico variando a corrente e a inversão da polaridade dos eletrodos**

Neste bloco de experimentos, optou-se, também, pelo uso de eletrodos misto, aço inox e alumínio. Foram utilizados dois níveis de corrente, 2,0 A e 4,0 A. O tempo da inversão de polaridade ocorreu a cada 10 minutos. Devido à dificuldade encontrada no bloco de experimentos anterior, optou-se em alterar o espaçamento entre os eletrodos para 2 cm. O tempo de experimento foi de 90 minutos e a agitação 800 rpm. Na tabela 12 pode-se verificar as condições experimentais deste segundo bloco de experimentos.

**Tabela 12 - Condições experimentais dos 12 experimentos realizados modificando os eletrodos e a corrente. SI: Sem Inversão de polaridade, CI: Com Inversão de polaridade. Mistó Alumínio e Aço. As placas foram espaçadas em 2 mm. Inversão de polaridade de 10 em 10 minutos, agitação 800 rpm e tempo de experimento de 90 minutos.**

<b>Experimento</b>	<b>Sigla</b>	<b>Eletrodo</b>	<b>Polaridade</b>	<b>Corrente (Ampere)</b>
<b>1 (2A/SI)</b>	EXP.BL2-01	Alumínio	Sem inversão	2,0
<b>2 (2A/CI)</b>	EXP.BL2-02	Alumínio	Com inversão	2,0
<b>3 (4A/SI)</b>	EXP.BL2-03	Alumínio	Sem inversão	4,0
<b>4 (4A /CI)</b>	EXP.BL2-04	Alumínio	Com inversão	4,0
<b>5 (2A/SI)</b>	EXP.BL2-05	Aço Inox	Sem inversão	2,0
<b>6 (2A/CI)</b>	EXP.BL2-06	Aço Inox	Com inversão	2,0
<b>7 (4A/SI)</b>	EXP.BL2-07	Aço Inox	Sem inversão	4,0
<b>8 (4A /CI)</b>	EXP.BL2-08	Aço Inox	Com inversão	4,0
<b>9 (2A/SI)</b>	EXP.BL2-09	Aço Inox/Alumínio	Sem inversão	2,0
<b>10 (2A/CI)</b>	EXP.BL2-10	Aço Inox/Alumínio	Com inversão	2,0
<b>11 (4A/SI)</b>	EXP.BL2-11	Aço Inox/Alumínio	Sem inversão	4,0
<b>12 (4A/CI)</b>	EXP.BL2-12	Aço Inox/Alumínio	Com inversão	4,0

**Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.**

#### **4.2.5 Experimentos realizados com ozônio/eletrocoagulação**

Foram realizados 8 experimentos, em duplicata, com volume de 3,0 L de efluente e agitação de 800 rpm. Utilizou-se a configuração mista de eletrodos, espaçados por 2 mm, corrente de 2,0 A e fluxo de ozônio (O<sub>3</sub>) de 3,5 G/H (Ozônio Line). A aplicação do ozônio foi realizada por meio de mangueira e difusor poroso de cerâmica colocado no fundo do reator, logo abaixo dos eletrodos. Não foi utilizado oxigênio puro e sim o atmosférico para a geração do ozônio. Portanto a concentração real de ozônio gerada é bem menor que a especificada acima. As condições dos experimentos realizados foram listadas na tabela 13.

**Tabela 13 - Condições dos 8 experimentos realizados. Aplicação de ozonização sozinha, simultânea e com inserção de O<sub>3</sub>. Utilização de eletrodos mistos. Corrente de 2A com inversão de polaridade a cada 10 minutos. As placas foram espaçadas em 2 mm com agitação de 800 rpm.**

<b>Experimento</b>	<b>Sigla</b>	<b>Tempo total do experimento</b>	<b>Ozonização</b>	<b>Eletrocoagulação</b>
<b>1</b>	EXP.BL3-01	90min	90min	NÃO
<b>Coleta a cada 15 minutos</b>				
<b>2</b>	EXP.BL3-02	30min	30min	SIM, nos 5min finais
<b>Coleta a cada 5 minutos</b>				
<b>3</b>	EXP.BL3-03	30min	SIM, nos 5min finais	SIM, 30min
<b>Coleta a cada 5 minutos</b>				
<b>4</b>	EXP.BL3-04	30min	SIM, nos 10min finais	SIM, 30 min
<b>Coleta a cada 5 minutos</b>				
<b>5</b>	EXP.BL3-05	30min	SIM, nos 15min finais	SIM, 30 min
<b>Coleta a cada 5 minutos</b>				
<b>6</b>	EXP.BL3-06	30min	SIM, nos 20min finais	SIM, 30 min
<b>Coleta a cada 5 minutos</b>				
<b>7</b>	EXP.BL3-07	30min	SIM, nos 25min finais	SIM, 30 min
<b>Coleta a cada 5 minutos</b>				
<b>8</b>	EXP.BL3-08	30 min	SIM, 30min	SIM, 30min
<b>Coleta a cada 5 minutos</b>				

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

#### 4.3 Parâmetros físico-químicos analisados

A tabela 14 mostra como foram realizadas análises de pH (Hanna HI2222), condutividade (Hanna EDGE), turbidez (Hanna HI9801), Demanda Química de

Oxigênio (DQO) (proposta pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – BAIRD *et al*, 2017).

**Tabela 14 - Análises e métodos analíticos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017) adotados.**

Parâmetro	Método Analítico
pH	4500 H <sup>+</sup> B Eletrométrico
Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	2510 B Eletrométrico
Turbidez (UNT)	2130 B Nefelométrico
DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	5220 D Colorimétrico com refluxo fechado

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

#### 4.3.1 Energia consumida

A avaliação da viabilidade econômica da tecnologia eletrolítica aplicada em escala laboratorial utilizada no presente estudo via corrente pulsada, foi calculado o consumo energético a partir da expressão 26 (KOBYA *et al.*, 2006).

$$C_{\text{energia}} = \frac{U \cdot I \cdot t}{V} \quad (26)$$

Onde:

$C_{\text{energia}}$  é a energia consumida (Wh m<sup>-3</sup>);

U, a tensão elétrica aplicada (V);

I, a corrente elétrica (A);

T, o tempo de aplicação da corrente elétrica (h);

V, o volume de efluente tratado (m<sup>3</sup>)

## **4.4 Caracterização dos eletrodos metálicos**

### **4.4.1 Difração de Raios-X (DRX)**

A difração pode ser definida como um fenômeno de espalhamento de radiação eletromagnética por um arranjo periódico de centros de espalhamento, com espaçamento da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da radiação incidente. Um feixe de raios X ao ser difratado por uma amostra contém informações sobre os tipos de átomos que constituem o material, arranjo atômico e geometria cristalina (CUNHA, 2009).

A técnica de difratometria de Raios-X é muito importante no que tange a caracterização estrutural e composicional dos sólidos, isso se deve ao fato dos raios - X possuírem comprimento de onda comparável às distâncias interatômicas, que é da ordem de alguns angstroms (NICKEL, 2009).

As medidas de difração de Raios-X foram conduzidas em difratômetro para amostras policristalinas modelo D8 Advance da Bruker, usando radiação  $K\alpha_1$  do Cu ( $\lambda = 0,154$  nm), operando a 40 mA de corrente e 40 kV de tensão elétrica. Os difratogramas foram obtidos no intervalo de  $5^\circ$ - $85^\circ$  ( $2\theta$ ) e passo de  $0,02^\circ$  com tempo de total de aquisição de 1s por passo, no Laboratório de Espectroscopia Molecular e Vibracional (LEMV), localizado no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC).

### **4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)**

As propriedades morfológicas dos sólidos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de MEV foram obtidas utilizando um microscópio fabricado pelo FEI, modelo Inspec S50, instalado no Laboratório da Central Analítica da Universidade Federal do Ceará. Para a determinação quantitativa das composições dos elementos presentes nos eletrodos em uma determinada região foi utilizado um detector de energia dispersiva de raios-X (EDS). O EDS apesar de ser uma técnica semi-quantitativa, é capaz de fornecer a composição química superficial dos eletrodos. As amostras foram preparadas depositando-as sobre fita de carbono ou diretamente na superfície da porta amostra

de alumínio (*stubs*). As imagens foram obtidas com variação de tensão de aceleração do feixe primário no intervalo de 10 - 20 kV.

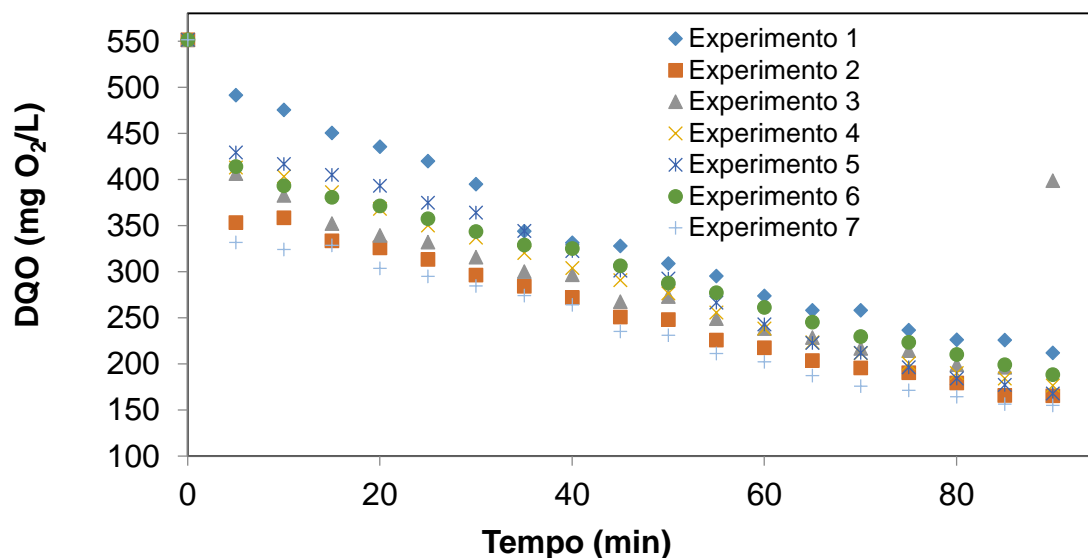
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Processo eletrolítico variando a frequência e o uso da agitação

Nesse primeiro bloco de experimentos realizou-se uma sequência de experimentos variando os eletrodos, a frequência do circuito e a agitação. Dessa forma usou-se eletrodos apenas de aço inox, apenas de alumínio e outro misto (aço inox\Alumínio). Quanto a frequência consideramos uma frequência máxima de 5.000 Hz e uma mínima de 320 Hz. Já quanto a agitação houve experimentos em que ela não foi utilizada e quando utilizada usou-se 800 rpm. Foram acompanhados cinco parâmetros, pH, condutividade, temperatura, turbidez e DQO, será mais conveniente tratar os parâmetros de resposta, turbidez e DQO, separadamente dos demais parâmetros, que foram monitorados.

Para melhor compreensão dos resultados iremos dividir a análise em 03 partes. A primeira parte está dividida entre os tempos de reação até os 40 minutos de teste, pois graficamente se percebe um convergência dos valores dos experimentos para uma região de valores aproximados. A segunda parte vai dos 40 minutos até o tempo de 85 minutos, onde os valores dos resultados aparentam ter variações de resultados muito aproximado. E por último a avaliação do tempo total do experimentos. Apesar do tempo total deste 1º bloco de experimentos ter sido de 90 minutos, resolveu-se analisar até os 85 minutos, pois a última amostragem do experimento 3 mostrou, de forma solada, um valor diferente do padrão seguido pelos outros experimentos. Assim como a duplicata realizada foi da análise e não do experimento, é possível que este valor tenha sido mais um comprometimento da amostra do que um comportamento do processo. A Figura 19 mostra os resultados de todos os experimentos.

**Figura 19 - Monitoramento da DQO em todos os experimentos, aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



<b>Experimento 1</b>	Aço Inox/Alumínio	Frequência Máxima	Com Agitação
<b>Experimento 2</b>	Aço Inox/Alumínio	Frequência Mínima	Sem Agitação
<b>Experimento 3</b>	Alumínio	Frequência Mínima	Sem Agitação
<b>Experimento 4</b>	Aço Inox	Frequência Máxima	Sem Agitação
<b>Experimento 5</b>	Aço Inox	Frequência Máxima	Com Agitação
<b>Experimento 6</b>	Aço Inox/Alumínio	Frequência Máxima	Com Agitação
<b>Experimento 7</b>	Aço Inox/Alumínio	Frequência Mínima	Sem Agitação

**Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.**

Ao fazer a análise da primeira parte do experimento (0 – 40 min), pode-se perceber que o experimento 1 obteve os melhores valores de remoção de DQO, tais valores foram de 32,5%, seguidos do experimento 3 (27,0%), experimento 4 (26,4%), experimento 5 (24,9%), experimento 2 (23,0%), experimento 6 (21,5%) e experimento 7 (20,4%).

Fazendo um comparativo com os eletrodos mistos (1, 2, 6 e 7), pode-se perceber que a combinação da frequência máxima e a agitação favoreceu o experimento 1 nesta primeira fase, visto que em todos estes eletrodos existe a presença do ferro e do alumínio. A agitação favorece o transporte de massa, realizando um melhor contato entre coagulante e poluente. Já a frequência máxima atua na interferência construtiva das moléculas de água e dos contaminantes.



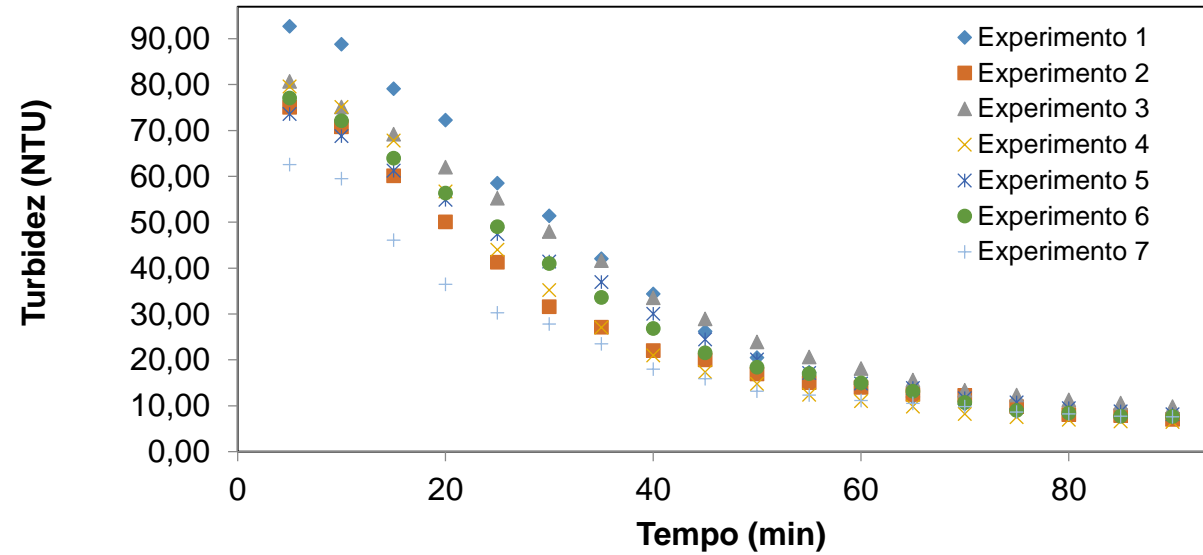
Ao analisar os eletrodos apenas de aço inox (4 e 5) percebe-se que os resultados de remoção são muito próximos, inclusive quando se compara com o eletrodo apenas de alumínio. Tak, *et al* (2015); Mahamed, *et al* (2016) reportam que o eletrodo de alumínio em seus experimentos foi o mais apropriado para remoção de DQO, cor e turbidez principalmente em tempos curtos (15 a 30 minutos).

Os valores de turbidez apresentam comportamento semelhante aos da DQO.

Avaliando a segunda fase deste bloco de experimentos (41 – 85 minutos), percebe-se uma mudança na relação das remoções da DQO quando comparado a primeira fase. Neste segundo trecho o experimento 5 e 6 apresentam os melhores resultados, 47,9% e 42,0%, respectivamente.

Todos os demais experimentos que de alguma forma apresentam menor remoção do que aqueles com eletrodos constituídos apenas pelo aço inox. Inclusive o experimento 1 que havia obtido o melhor resultado na primeira fase passou a ser apenas o sexto com melhor resultado, perdendo apenas para aquele constituído apenas de alumínio. Este decréscimo na performance num período de tempo mais longo atribui-se a passivação do eletrodo de alumínio. Ribeiro (2017), tratando efluente têxtil real observou esta passivação do alumínio quando tentava determinar o melhor material para usar como eletrodo. Os valores de turbidez após os 40 minutos de experimento apresentam valores muito próximos. Após os 60 minutos os valores são quase constantes, como pode ser visto na Figura 20.

Figura 20 - Monitoramento da variação de turbidez em todos os experimentos, aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.



Experimento 1	Aço Inox/Alumínio	Frequência Máxima	Com Agitação
Experimento 2	Aço Inox/Alumínio	Frequência Mínima	Sem Agitação
Experimento 3	Alumínio	Frequência Mínima	Sem Agitação
Experimento 4	Aço Inox	Frequência Máxima	Sem Agitação
Experimento 5	Aço Inox	Frequência Máxima	Com Agitação
Experimento 6	Aço Inox/Alumínio	Frequência Máxima	Com Agitação
Experimento 7	Aço Inox/Alumínio	Frequência Mínima	Sem Agitação

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

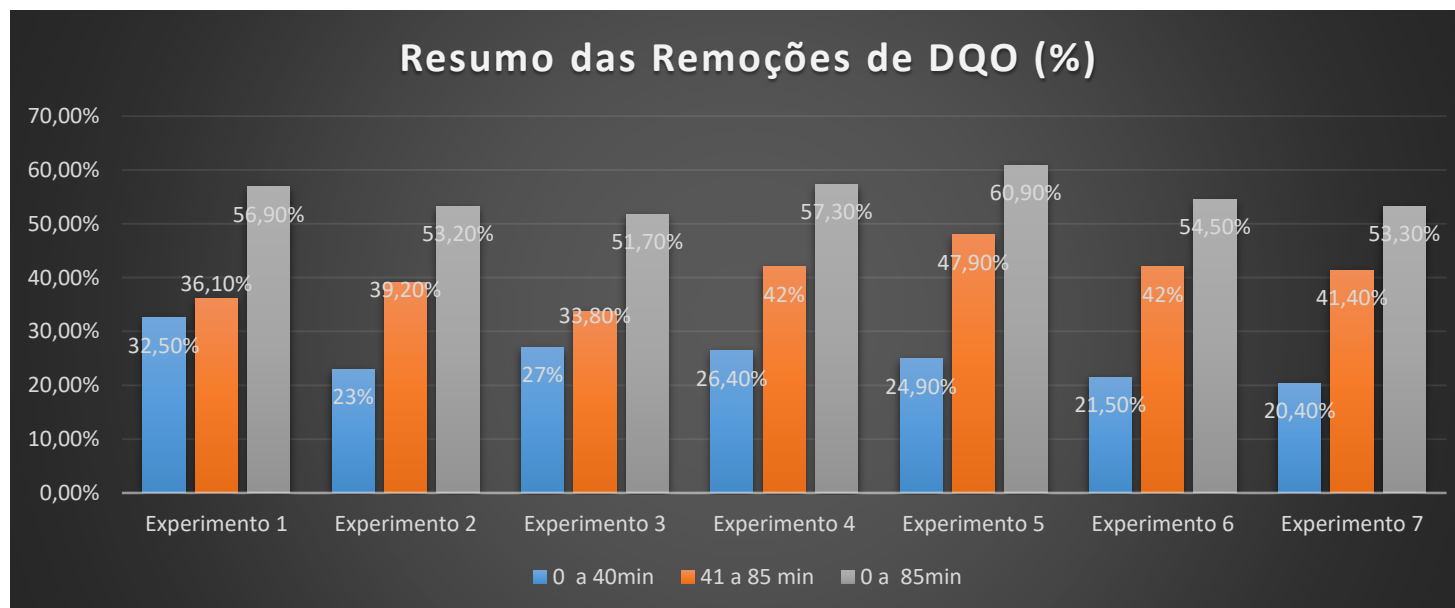
Avaliando este processo eletrolítico de forma global (0 – 85 minutos), temos os seguintes resultados quanto a remoção de DQO. Experimento 1, 56,9%; experimento 2, 53,2%; experimento 3, 51,7%, experimento 4, 57,3%; experimento 5, 60,9%; experimento 6, 54,5%; experimento 7, 53,5%. Assim percebemos que a presença do alumínio faz com que haja inicialmente melhores resultados, principalmente quando associados a maior frequência e agitação. Ao passar do tempo a eficiência do sistema vai diminuindo pelo efeito da passivação, pois a variação dos resultados no segundo trecho é pequena. Os eletrodos de aço por sua vez começam removendo menos, porém permanecem removendo por mais tempo. A oxidação e hidrólise do Ferro é lenta. Primeiramente o ferro vai ao estado de  $Fe^{2+}$  para somente depois seguir para a forma  $Fe^{3+}$  e poder reagir com o  $OH^-$  formando os hidróxidos, diferente do Alumínio que já é trivalente. (MOUSSA, et al, 2017).

Comparando os valores de pH observados (ANEXOS A-F) é possível notar que ao fim do processo houve um aumento do pH em todos os experimentos, sendo essa uma evidência real dos melhores rendimentos obtidos, uma vez que os equilíbrios ácido-base presentes no meio interferem nos demais equilíbrios aquosos. Ao analisar os dados de ORP (ANEXO G-L) é possível notar que para o experimento 7, as condições no meio se mantiveram mais oxidantes, quando comparado aos experimentos 5 e 6, por exemplo. A condição oxidante pode estar sendo evidenciada, principalmente, pela presença do íon hidroxila no meio, que favoreceu o aumento de pH no meio reacional.

Em suma, as condições experimentais relativas ao experimento 5 proporcionaram rendimentos mais satisfatórios, haja vista que além de possuir a maior taxa de remoção do processo de forma global, também apresentou os valores de DQO (167,85 mg/L) abaixo do valor máximo permitido segundo a resolução nº 02, de fevereiro de 2017, da COEMA, que é 200 mg  $O_2$ /L.

Abaixo, por meio da Figura 21, também pode-se verificar o resumo da eficiência de remoção da DQO dos 07 experimentos nos 03 intervalos de tempo analisados.

**Figura 21 - Resumo das Remoções de DQO do 1º bloco de experimentos**



Experimento	Sigla	Eletrodo	Frequência	Agitação
1	EXP.BL1-01	Aço Inox/Al	Máxima	Com
2	EXP.BL1-02	Aço Inox/Al	Mínima	Sem
3	EXP.BL1-03	Alumínio	Mínima	Sem
4	EXP.BL1-04	Aço Inox	Máxima	Sem
5	EXP.BL1-05	Aço Inox	Máxima	Com
6	EXP.BL1-06	Aço Inox/Al	Máxima	Com
7	EXP.BL1-07	Aço Inox/Al	Mínima	Sem

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018

## 5.2 Processo eletrolítico com inversão de polaridade e variação de corrente.

As Figuras 22-b e 23-b mostram os resultados de DQO e turbidez para o estudo com eletrodos de alumínio. Nesta pode-se observar que nos experimentos realizados com corrente de 4A houve um decréscimo na eficiência de redução tanto de DQO como de turbidez. Analisando os resultados dos experimentos apenas com 2A, verifica-se que o experimento sem inversão obteve os melhores valores médios de remoção de DQO, conforme Figura 27-b. Entretanto o pico de remoção é obtido com o experimento com inversão no tempo de 45 minutos. Deste tempo em diante as remoções passam a ser discretas e insatisfatórias. Os eletrodos de alumínio são facilmente passivados durante um tratamento mediante a utilização de processos eletrolíticos. Ribeiro (2017) em seu estudo para determinação do melhor material de eletrodo a ser utilizado no tratamento de efluente têxtil observou que o alumínio passivava rapidamente durante a aplicação do processo eletrolítico, e por consequência ocorria um decaimento na corrente elétrica do sistema, provocando a diminuição na formação do coagulante e na eficiência do sistema de tratamento.

Os testes realizados com aço inox proporcionaram resultados mais satisfatórios em termos de diminuição dos valores de DQO e turbidez em comparação com os de alumínio, fato que podem ser observados nas Figuras 22-a e 23-a. Nestas notam-se uma evolução no percentual de remoção de DQO e turbidez quando se usa uma corrente 2A, principalmente no processo com inversão, onde remoções médias de 41,25% são encontradas, conforme Figura 27-a. Já quando se utilizou a corrente de 4A houve uma oscilação nos valores de DQO e turbidez após 30 minutos de tratamento. Essa oscilação se deve provavelmente a presença de grandes concentrações das espécies coagulantes que podem ter prejudicado as análises, principalmente a análise de DQO que possui vários interferentes.

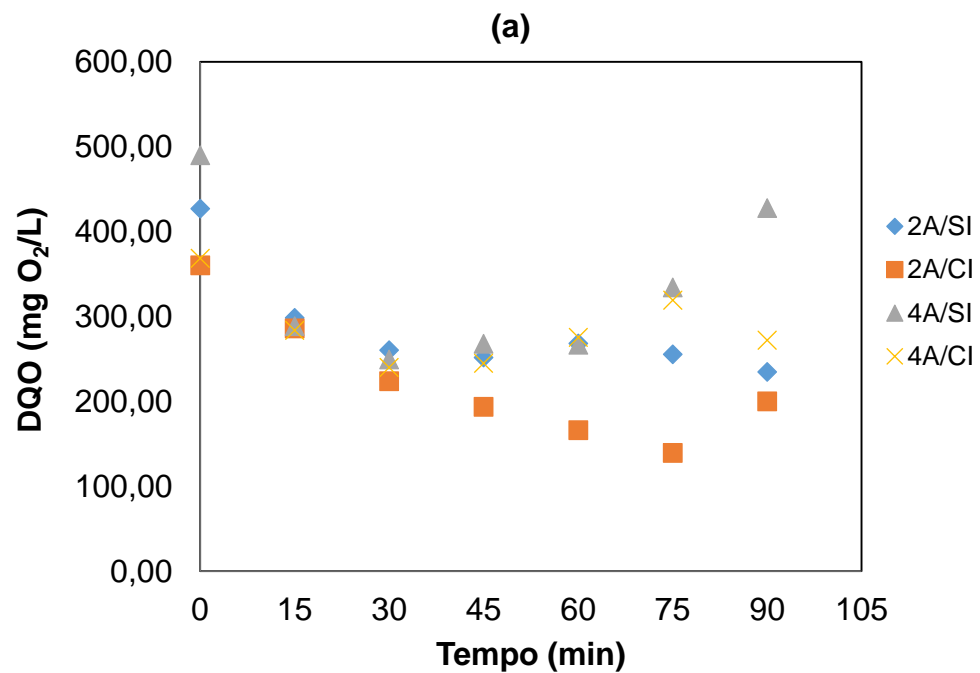
Analisando os eletrodos mistos, na Figura 22-c observa-se que em relação aos valores de DQO, a condição experimental 4A com inversão de polaridade apresentou os maiores decréscimos nos valores desse parâmetro. De acordo com a Figura 27-c as remoções médias de DQO deste experimento foi maior, embora muito próximo do experimento com 4A e sem inversão de polaridade.

É sabido que maiores valores de corrente elétricas proporcionam um maior desgaste dos eletrodos, e por consequência uma maior formação de agentes

coagulantes em solução, o que corrobora para uma maior eficiência de remoção de DQO. Entretanto é importante salientar que valores de correntes mais elevadas afetam o consumo energético e nem sempre são garantias de maiores eficiências, pois podem polarizar o eletrodo, diminuindo a eficiência do sistema eletrolítico.

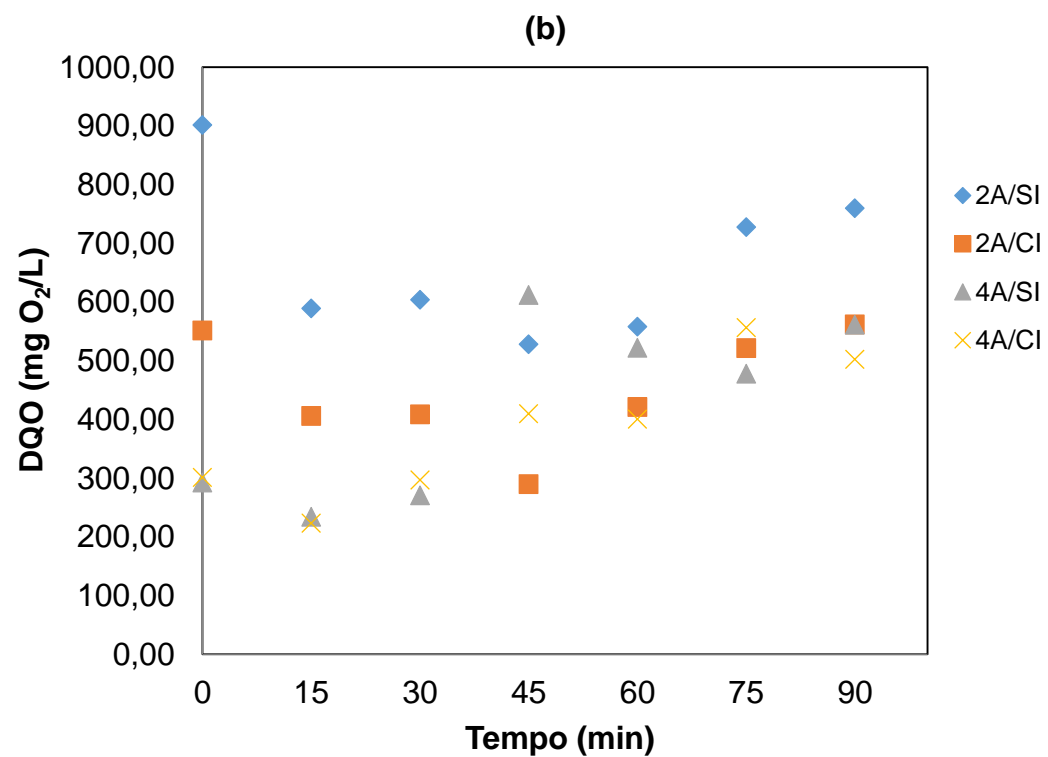
As experimentações realizadas com eletrodos mistos apresentaram os resultados mais satisfatórios para as duas análises, DQO e turbidez. Como dito anteriormente o alumínio sofre passivação mais acentuada em comparação com outros tipos de materiais de eletrodos. O processo de inversão de polaridade deveria minimizar o efeito da passivação possibilitando o seu uso. Coagulantes a base de alumínio são bastante utilizados em estações de tratamento tanto de água como de efluentes industriais devido à sua eficiência na remoção de parâmetros físico-químicos contidos na legislação, fato que explica o uso de eletrodos de alumínio em sistemas de tratamento com processos eletrolíticos. O uso do inversor de polaridade no presente estudo não acarretou numa diferença significativa para a eficiência do sistema de tratamento. A justificativa para essa baixa contribuição seria possivelmente a não otimização do tempo para ocorrência da inversão de polaridade dos eletrodos. Outro fator que pode ser considerado é o tipo de sistema utilizado, que para o presente estudo foi em batelada. Ao considerarmos uma situação onde o sistema fosse contínuo e numa escala maior, por exemplo, um sistema piloto, a ferramenta de inversão de polaridade provavelmente seria mais eficiente.

Figura 22 - Resultados de DQO referente ao estudo com inversão de polaridade em diferentes valores de corrente elétrica para os eletrodos de inox (a), alumínio (b) e misto (c).



Experimento	Sigla	Eletrodo	Polaridade	Corrente (Ampere)
5 (2A/SI)	EXP.BL2-05	Aço Inox	Sem inversão	2,0
6 (2A/CI)	EXP.BL2-06	Aço Inox	Com inversão	2,0
7 (4A/SI)	EXP.BL2-07	Aço Inox	Sem inversão	4,0
8 (4A /CI)	EXP.BL2-08	Aço Inox	Com inversão	4,0

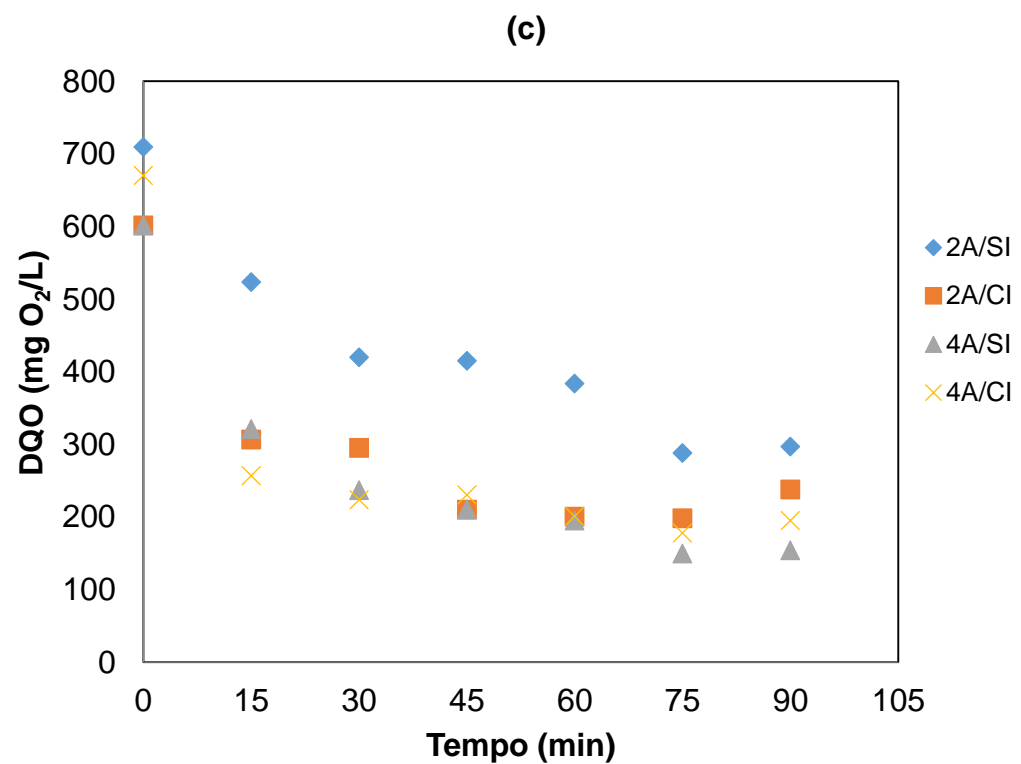
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.



Experimento	Sigla	Eletrodo	Polaridade	Corrente (Ampere)
1 (2A/SI)	EXP.BL2-01	Alumínio	Sem inversão	2,0
2 (2A/CI)	EXP.BL2-02	Alumínio	Com inversão	2,0
3 (4A/SI)	EXP.BL2-03	Alumínio	Sem inversão	4,0
4 (4A /CI)	EXP.BL2-04	Alumínio	Com inversão	4,0

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018

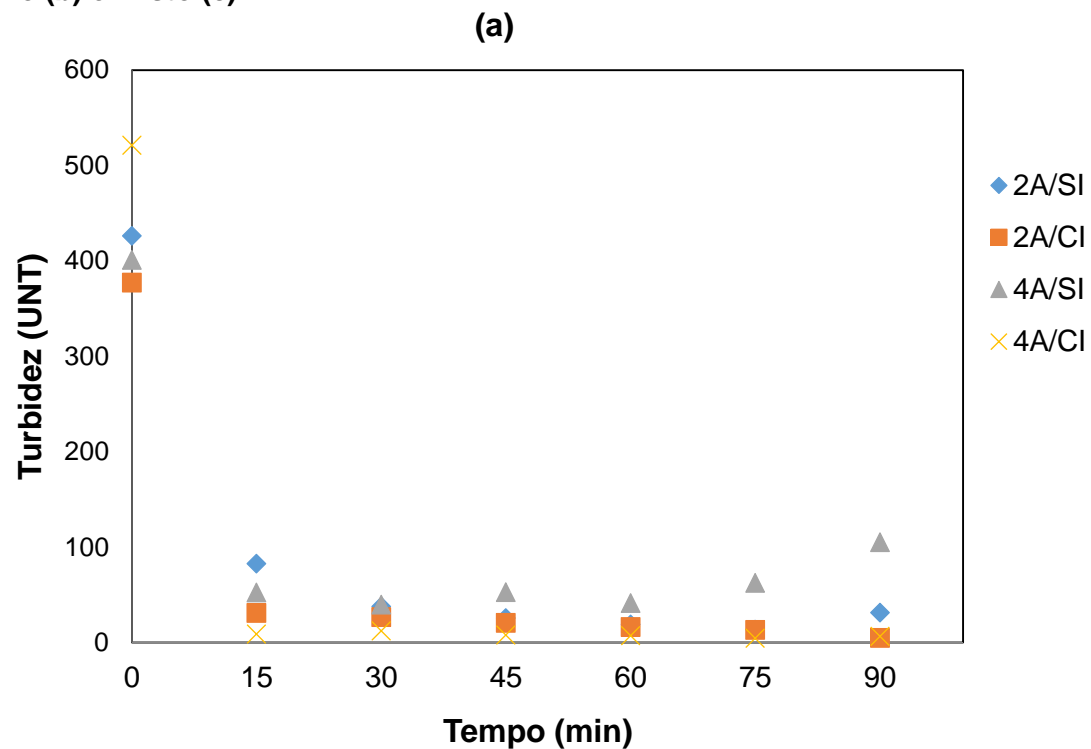




Experimento	Sigla	Eletrodo	Polaridade	Corrente (Ampere)
<b>9 (2A/SI)</b>	EXP.BL2-09	Aço Inox/Alumínio	Sem inversão	2,0
<b>10 (2A/CI)</b>	EXP.BL2-10	Aço Inox/Alumínio	Com inversão	2,0
<b>11 (4A/SI)</b>	EXP.BL2-11	Aço Inox/Alumínio	Sem inversão	4,0
<b>12 (4A/CI)</b>	EXP.BL2-12	Aço Inox/Alumínio	Com inversão	4,0

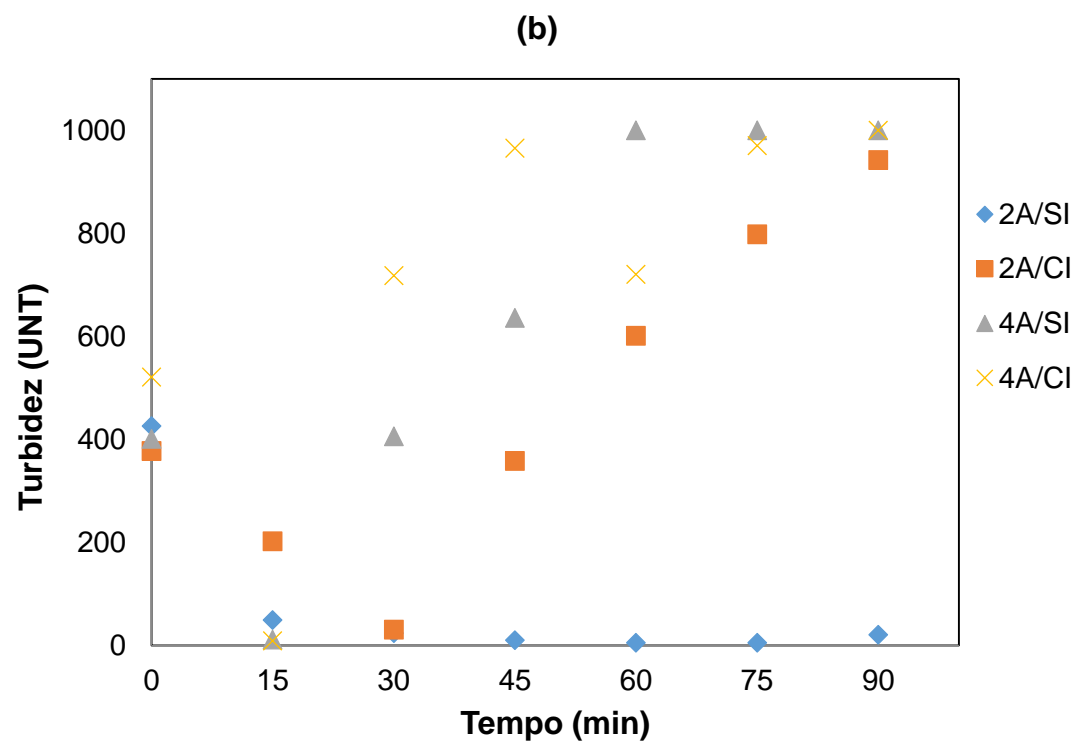
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 23 - Resultados de turbidez referente ao estudo com inversão de polaridade em diferentes valores de corrente elétrica para os eletrodos de inox (a), alumínio (b) e misto (c).



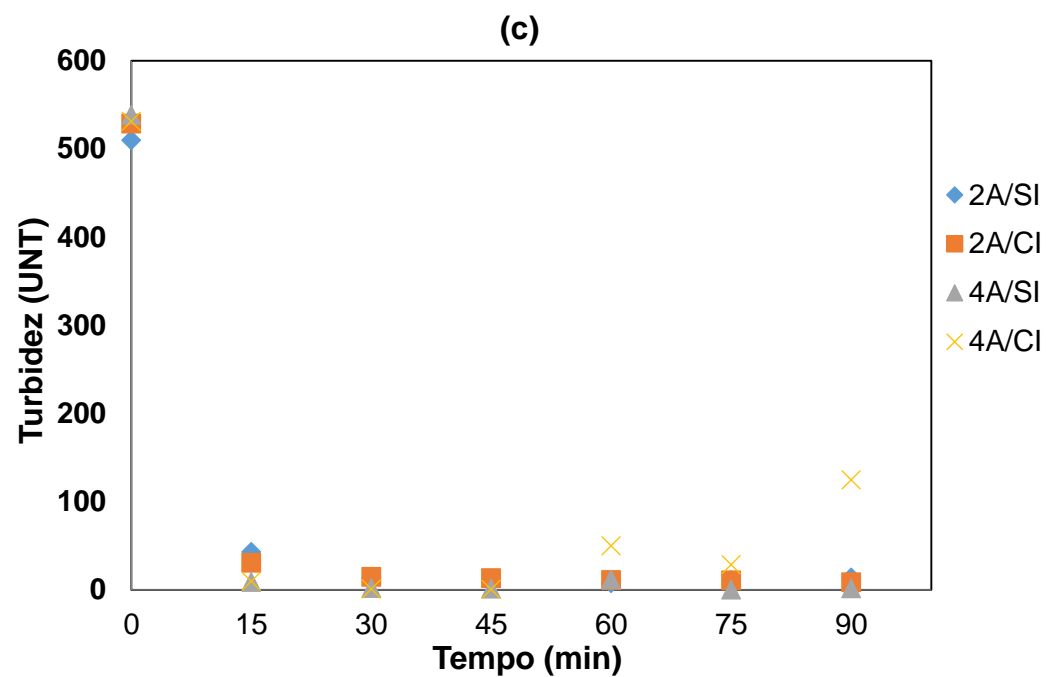
Experimento	Sigla	Eletrodo	Polaridade	Corrente (Ampere)
5 (2A/SI)	EXP.BL2-05	Aço Inox	Sem inversão	2,0
6 (2A/CI)	EXP.BL2-06	Aço Inox	Com inversão	2,0
7 (4A/SI)	EXP.BL2-07	Aço Inox	Sem inversão	4,0
8 (4A /CI)	EXP.BL2-08	Aço Inox	Com inversão	4,0

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018



Experimento	Sigla	Eletrodo	Polaridade	Corrente (Ampere)
1 (2A/SI)	EXP.BL2-01	Alumínio	Sem inversão	2,0
2 (2A/CI)	EXP.BL2-02	Alumínio	Com inversão	2,0
3 (4A/SI)	EXP.BL2-03	Alumínio	Sem inversão	4,0
4 (4A /CI)	EXP.BL2-04	Alumínio	Com inversão	4,0

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.



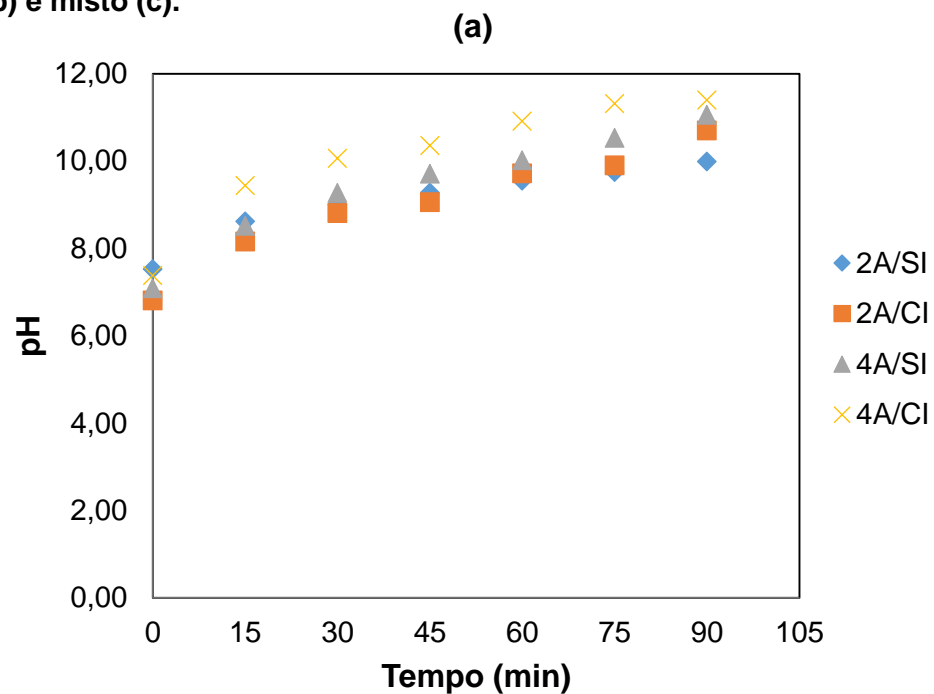
Experimento	Sigla	Eletrodo	Polaridade	Corrente (Ampere)
9 (2A/SI)	EXP.BL2-09	Aço Inox/Alumínio	Sem inversão	2,0
10 (2A/CI)	EXP.BL2-10	Aço Inox/Alumínio	Com inversão	2,0
11 (4A/SI)	EXP.BL2-11	Aço Inox/Alumínio	Sem inversão	4,0
12 (4A/CI)	EXP.BL2-12	Aço Inox/Alumínio	Com inversão	4,0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

O comportamento dos demais parâmetros físico-químicos monitorados durante os experimentos são apresentados nas Figura 24, 25 e 26. Observa-se na Figura 31 que houve um aumento nos valores de pH para todos os experimentos realizados. O processo eletrolítico produz reações tanto no ânodo quanto no cátodo. A justificativa para o acréscimo nos valores de pH se deve ao fato de ocorrer à redução de moléculas de água na superfície do cátodo, gerando o íon hidroxila, sendo esta a espécie química responsável pelo aumento do pH, como pode ser observado na Equação 27.

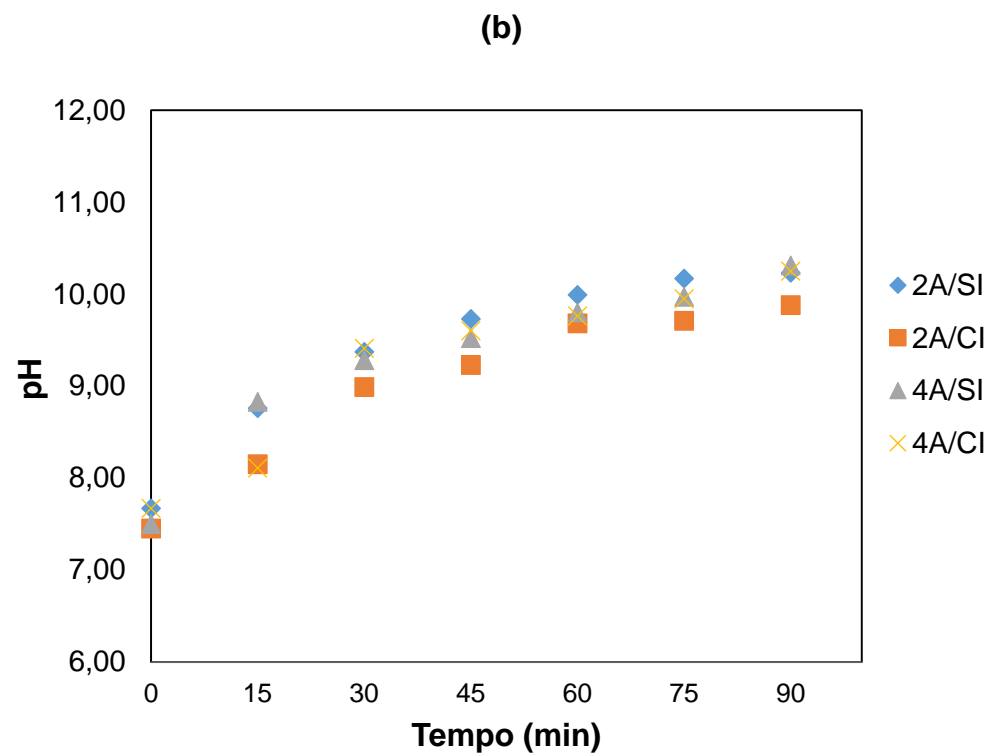


Figura 24 - Comportamento do pH referente ao estudo com inversão de polaridade em diferentes valores de corrente elétrica para os eletrodos de inox (a), alumínio (b) e misto (c).



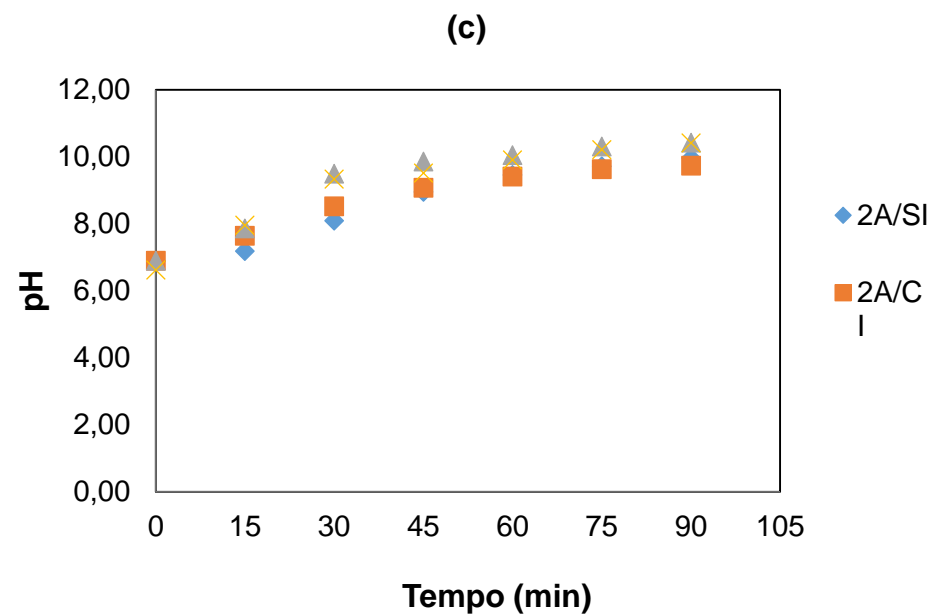
Experimento	Sigla	Eletrodo	Polaridade	Corrente (Ampere)
5 (2A/SI)	EXP.BL2-05	Aço Inox	Sem inversão	2,0
6 (2A/CI)	EXP.BL2-06	Aço Inox	Com inversão	2,0
7 (4A/SI)	EXP.BL2-07	Aço Inox	Sem inversão	4,0
8 (4A /CI)	EXP.BL2-08	Aço Inox	Com inversão	4,0

Fonte: Elaborado pelo Ator, 2018.



Experimento	Sigla	Eletrodo	Polaridade	Corrente (Ampere)
8 (2A/SI)	EXP.BL2-01	Alumínio	Sem inversão	2,0
9 (2A/CI)	EXP.BL2-02	Alumínio	Com inversão	2,0
10 (4A/SI)	EXP.BL2-03	Alumínio	Sem inversão	4,0
11 (4A /CI)	EXP.BL2-04	Alumínio	Com inversão	4,0

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.



Experimento	Sigla	Eletrodo	Polaridade	Corrente (Ampere)
<b>9 (2A/SI)</b>	EXP.BL2-09	Aço Inox/Alumínio	Sem inversão	2,0
<b>10 (2A/C)</b>	EXP.BL2-10	Aço Inox/Alumínio	Com inversão	2,0
<b>11 (4A/SI)</b>	EXP.BL2-11	Aço Inox/Alumínio	Sem inversão	4,0
<b>12 (4A/C)</b>	EXP.BL2-12	Aço Inox/Alumínio	Com inversão	4,0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.



Ghanbari e Moradi, 2015; Junget *al.* 2015; Kobya *et al.* 2016 observaram em seus estudos um comportamento semelhante do pH nos processos de eletrocoagulação aplicados a efluentes têxteis utilizando eletrodos de alumínio e aço inox.

De acordo com a Figura 25 observa-se que houve pouca variação entre os valores iniciais e finais de condutividade para todas as combinações de tratamento utilizadas no estudo. Segundo Ribeiro (2017), a oxidação do ânodo e a redução das moléculas de água no cátodo ao longo do tratamento pode elevar o número de espécies iônicas em solução, contribuindo para o aumento da condutividade, o que não foi observado no estudo. Em contrapartida, há o consumo dos íons metálicos e dos hidróxidos para a formação do coagulante, como pode ser visto nas equações 26 e 27 (ALEXANDRE, 2015).

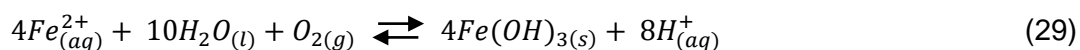
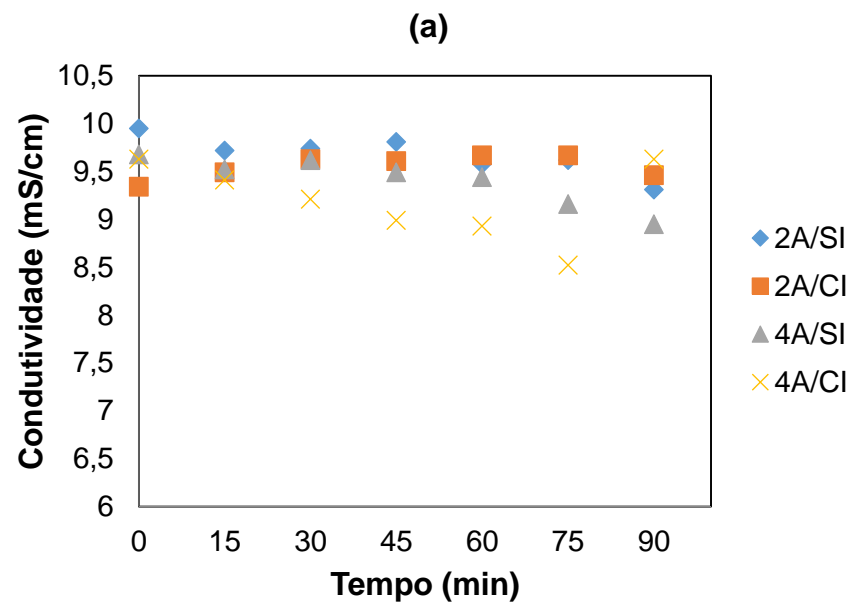
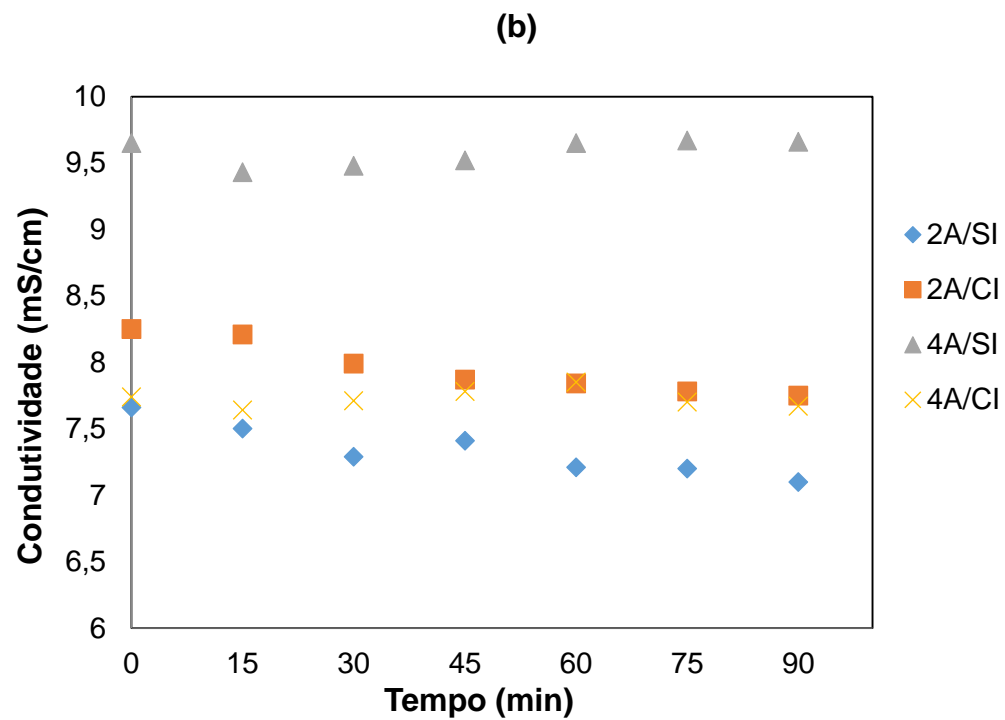


Figura 25 - Comportamento da condutividade referente ao estudo com inversão de polaridade em diferentes valores de corrente elétrica para os eletrodos de inox (a), alumínio (b) e misto (c).



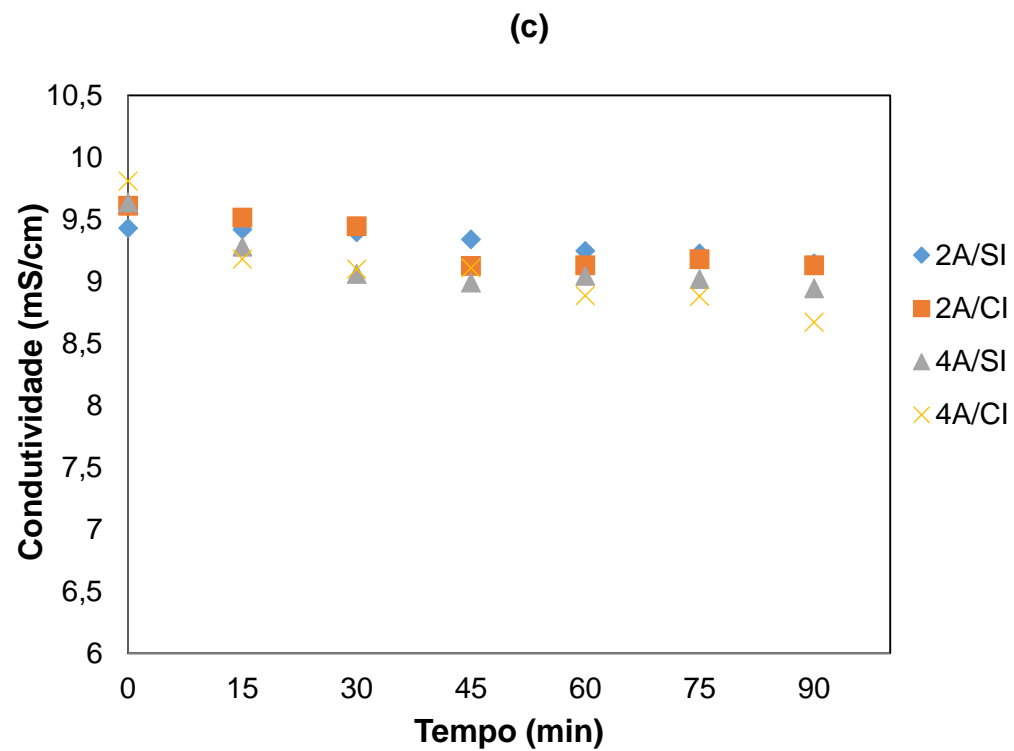
Experimento	Sigla	Eletrodo	Polaridade	Corrente (Ampere)
5 (2A/SI)	EXP.BL2-05	Aço Inox	Sem inversão	2,0
6 (2A/CI)	EXP.BL2-06	Aço Inox	Com inversão	2,0
7 (4A/SI)	EXP.BL2-07	Aço Inox	Sem inversão	4,0
8 (4A /CI)	EXP.BL2-08	Aço Inox	Com inversão	4,0

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.



Experimento	Sigla	Eletrodo	Polaridade	Corrente (Ampere)
1 (2A/SI)	EXP.BL2-01	Alumínio	Sem inversão	2,0
2 (2A/CI)	EXP.BL2-02	Alumínio	Com inversão	2,0
3 (4A/SI)	EXP.BL2-03	Alumínio	Sem inversão	4,0
4 (4A /CI)	EXP.BL2-04	Alumínio	Com inversão	4,0

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

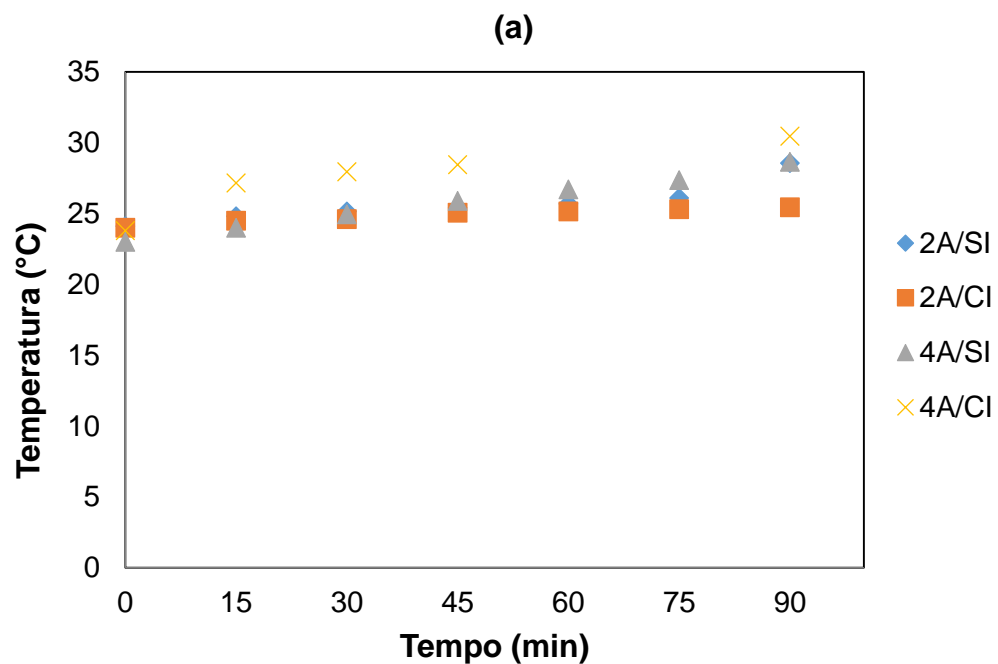


Experimento	Sigla	Eletrodo	Polaridade	Corrente (Ampere)
9 (2A/SI)	EXP.BL2-09	Aço Inox/Alumínio	Sem inversão	2,0
10 (2A/CI)	EXP.BL2-10	Aço Inox/Alumínio	Com inversão	2,0
11 (4A/SI)	EXP.BL2-11	Aço Inox/Alumínio	Sem inversão	4,0
12 (4A/CI)	EXP.BL2-12	Aço Inox/Alumínio	Com inversão	4,0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

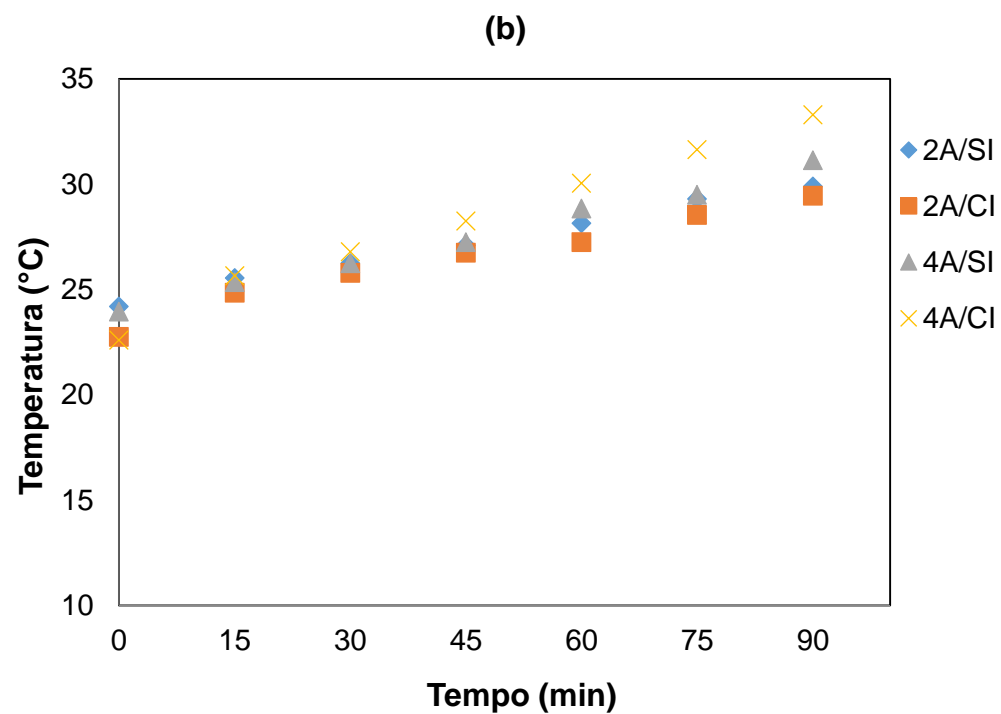
Os resultados apresentados na Figura 26 mostram um aumento gradual da temperatura em todos os experimentos, com destaque para os experimentos com valores de correntes maiores (4A). Esse acréscimo mais acentuado é devido a maior quantidade de elétrons que circulam pelo sistema. Vários são os processos que ocorrem na eletrocoagulação, dentre eles destaca-se a transferência de carga que é o processo responsável pela passagem de elétrons numa célula eletrolítica (Ribeiro, 2017). A passagem da corrente elétrica ( $i$ ) proporciona a colisão dos elétrons livres com as partículas do condutor eletrolítico, esse processo é chamado de efeito joule, que acarreta o aumento da temperatura da solução. Esse fenômeno potencializa a energia cinética dos elétrons, ou seja, facilita a passagem da corrente pelo seio da solução, potencializando a ocorrência das reações redox e consequentemente a formação das espécies coagulantes (Ribeiro, 2017).

Figura 26 - Comportamento da temperatura referente ao estudo com inversão de polaridade em diferentes valores de corrente elétrica para os eletrodos de inox (a), alumínio (b) e misto (c).



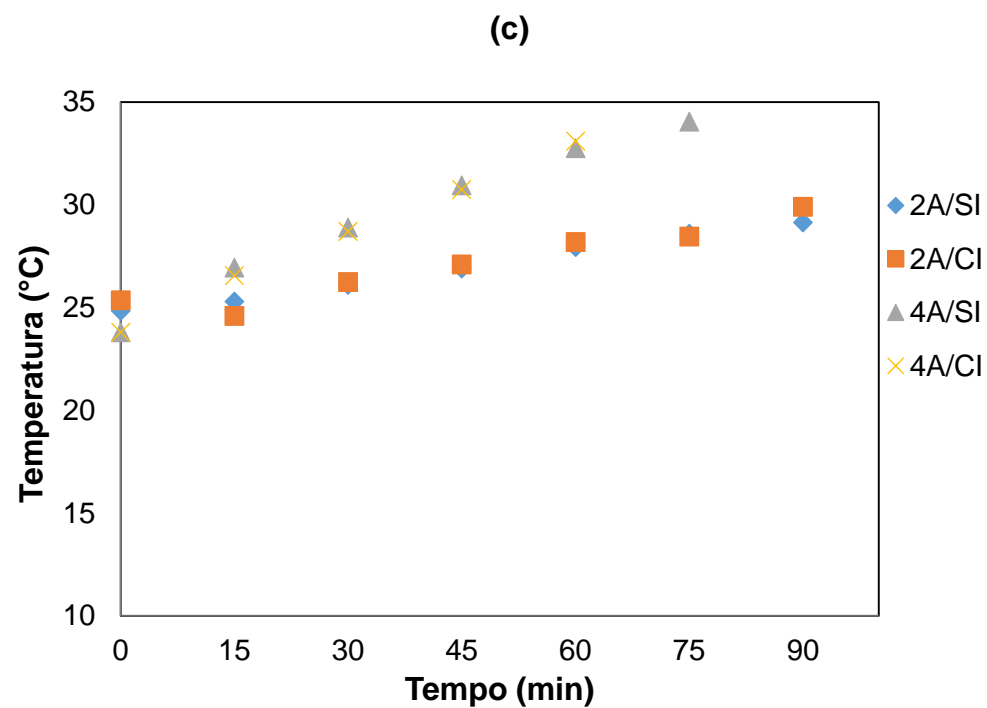
Experimento	Sigla	Eletrodo	Polaridade	Corrente (Ampere)
5 (2A/SI)	EXP.BL2-05	Aço Inox	Sem inversão	2,0
6 (2A/CI)	EXP.BL2-06	Aço Inox	Com inversão	2,0
7 (4A/SI)	EXP.BL2-07	Aço Inox	Sem inversão	4,0
8 (4A /CI)	EXP.BL2-08	Aço Inox	Com inversão	4,0

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.



Experimento	Sigla	Eletrodo	Polaridade	Corrente (Ampere)
8 (2A/SI)	EXP.BL2-01	Alumínio	Sem inversão	2,0
9 (2A/CI)	EXP.BL2-02	Alumínio	Com inversão	2,0
10 (4A/SI)	EXP.BL2-03	Alumínio	Sem inversão	4,0
11 (4A /CI)	EXP.BL2-04	Alumínio	Com inversão	4,0

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

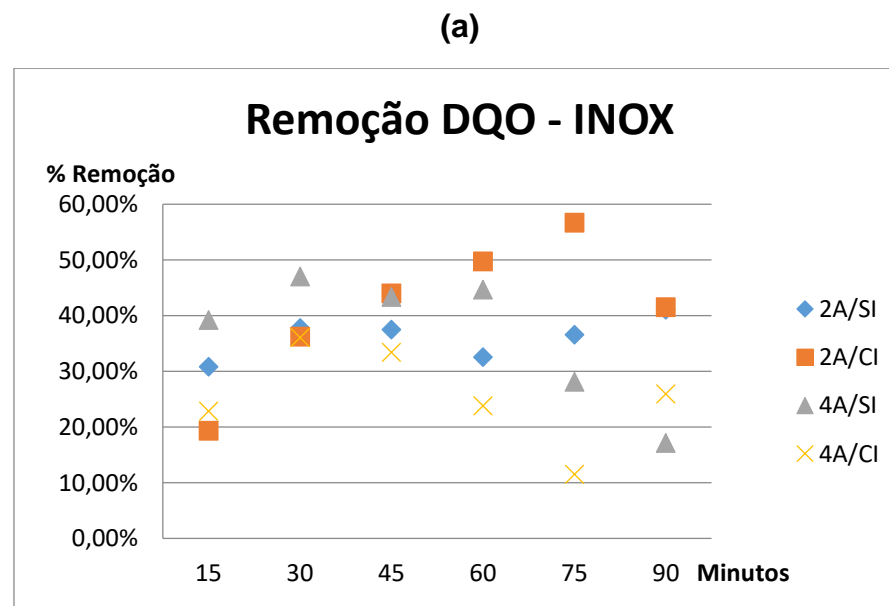


Experimento	Sigla	Eletrodo	Polaridade	Corrente (Ampere)
<b>9 (2A/SI)</b>	EXP.BL2-09	Aço Inox/Alumínio	Sem inversão	2,0
<b>10 (2A/CI)</b>	EXP.BL2-10	Aço Inox/Alumínio	Com inversão	2,0
<b>11 (4A/SI)</b>	EXP.BL2-11	Aço Inox/Alumínio	Sem inversão	4,0
<b>12 (4A/CI)</b>	EXP.BL2-12	Aço Inox/Alumínio	Com inversão	4,0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.



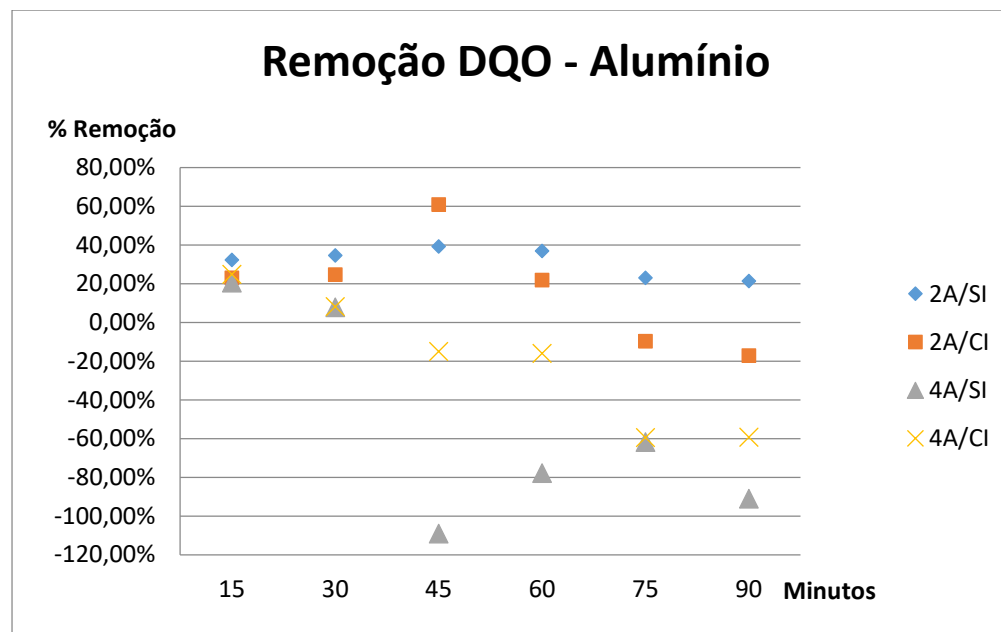
Figura 27 - Resultados da remoção percentual de DQO referente ao estudo com inversão de polaridade para os eletrodos de inox (a), alumínio (b) e misto (c)



Experimento	Sigla	Eletrodo	Polaridade	Corrente (Ampere)
5 (2A/SI)	EXP.BL2-05	Aço Inox	Sem inversão	2,0
6 (2A/CI)	EXP.BL2-06	Aço Inox	Com inversão	2,0
7 (4A/SI)	EXP.BL2-07	Aço Inox	Sem inversão	4,0
8 (4A /CI)	EXP.BL2-08	Aço Inox	Com inversão	4,0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

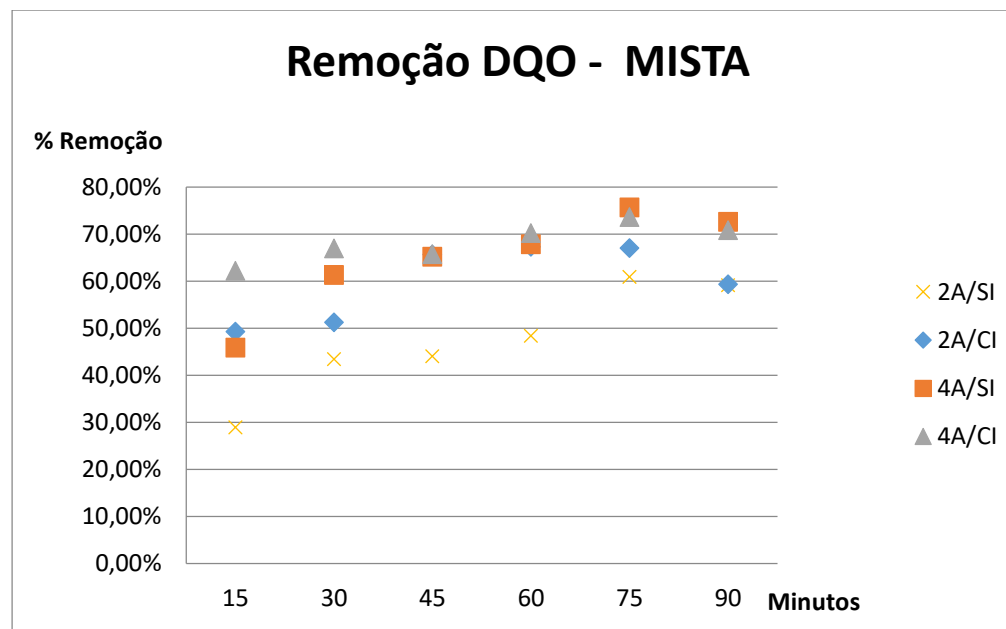
(b)



Experimento	Sigla	Eletrodo	Polaridade	Corrente (Ampere)
1 (2A/SI)	EXP.BL2-01	Alumínio	Sem inversão	2,0
2 (2A/CI)	EXP.BL2-02	Alumínio	Com inversão	2,0
3 (4A/SI)	EXP.BL2-03	Alumínio	Sem inversão	4,0
4 (4A /CI)	EXP.BL2-04	Alumínio	Com inversão	4,0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

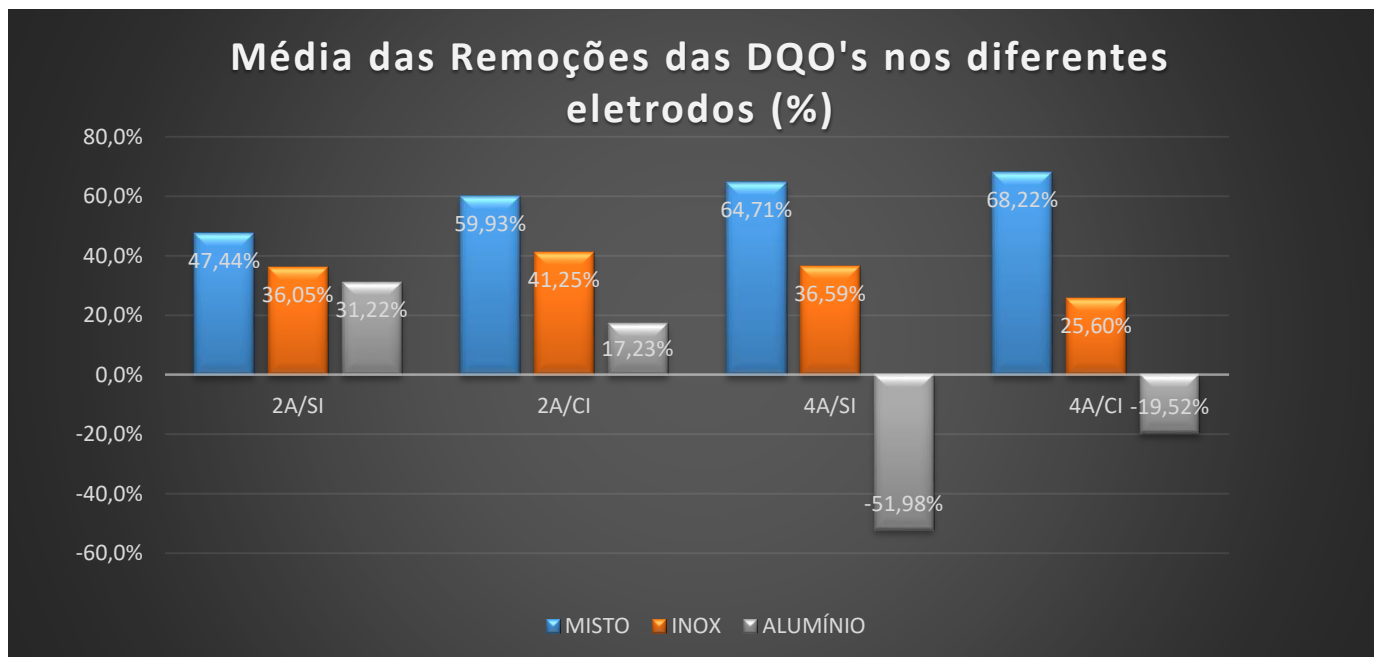
(c)



Experimento	Sigla	Eletrodo	Polaridade	Corrente (Ampere)
<b>9 (2A/SI)</b>	EXP.BL2-09	Aço Inox/Alumínio	Sem inversão	2,0
<b>10 (2A/CI)</b>	EXP.BL2-10	Aço Inox/Alumínio	Com inversão	2,0
<b>11 (4A/SI)</b>	EXP.BL2-11	Aço Inox/Alumínio	Sem inversão	4,0
<b>12 (4A/CI)</b>	EXP.BL2-12	Aço Inox/Alumínio	Com inversão	4,0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 28 - Resultado da eficiência média de remoção de DQO com todos os eletrodos utilizados com corrente de 2A e 4A, com inversão e sem inversão de polaridade.



Experimento	Eletrodo	Polaridade	Corrente (Ampere)
<b>2A/SI</b>	Alumínio	Sem inversão	2,0
<b>2A/CI</b>	Alumínio	Com inversão	2,0
<b>4A/SI</b>	Alumínio	Sem inversão	4,0
<b>4A /CI</b>	Alumínio	Com inversão	4,0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018

### **5.3 Processo eletrolítico associado a ozonização (O<sub>3</sub>)**

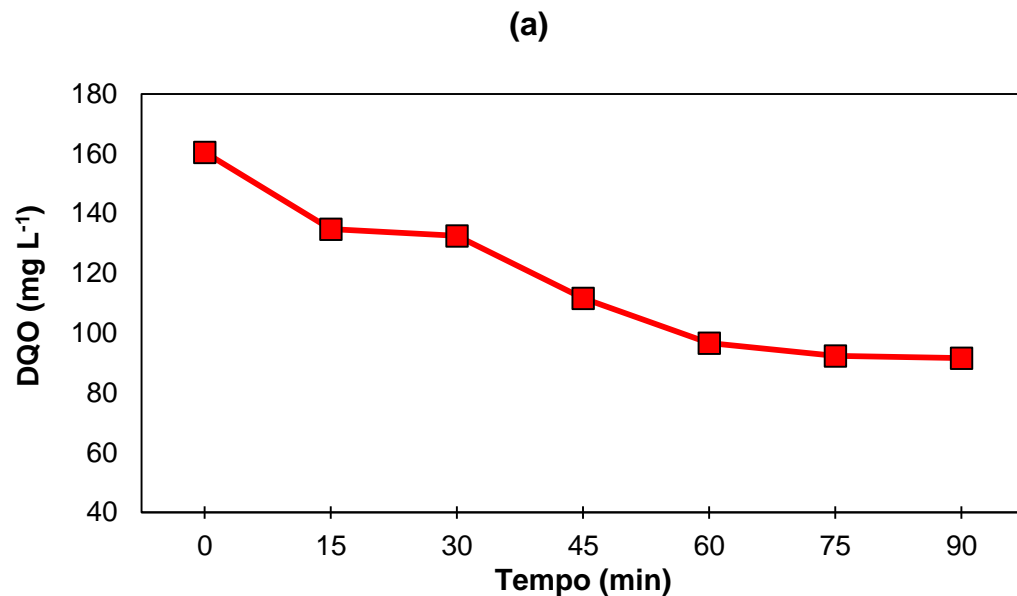
#### **5.3.1 Experimentos comparativos - Tratamento eletrolítico e ozonização**

A verificação dos processos combinados necessita inicialmente de uma comparação entre os mesmos de forma distinta. Para verificar os efeitos sobre as remoções de DQO e turbidez, duas condições foram estabelecidas em torno dos experimentos desta seção. O experimento 1 em sua totalidade correspondeu a aplicação da ozonização durante 90 minutos. Já a segunda condição, representada pelo experimento 8, correspondeu a utilização em simultâneo de ozonização e tratamento eletrolítico durante 30 minutos.

A Figura 29 apresenta os resultados de DQO (a) e turbidez (b) obtidos conforme a utilização durante 90 minutos de aplicação de ozônio. A conversão fornecida pelo equipamento utilizado (Ozônio line 5-7g/hrs) informa que ocorre uma oscilação no fornecimento do ozônio na escala de 5-7. Estabelecendo funcionamento ótimo, 7 g/hrs de O<sub>3</sub> tem-se que 1,46 g de O<sub>3</sub> são liberadas por minuto para o reator contendo o efluente.



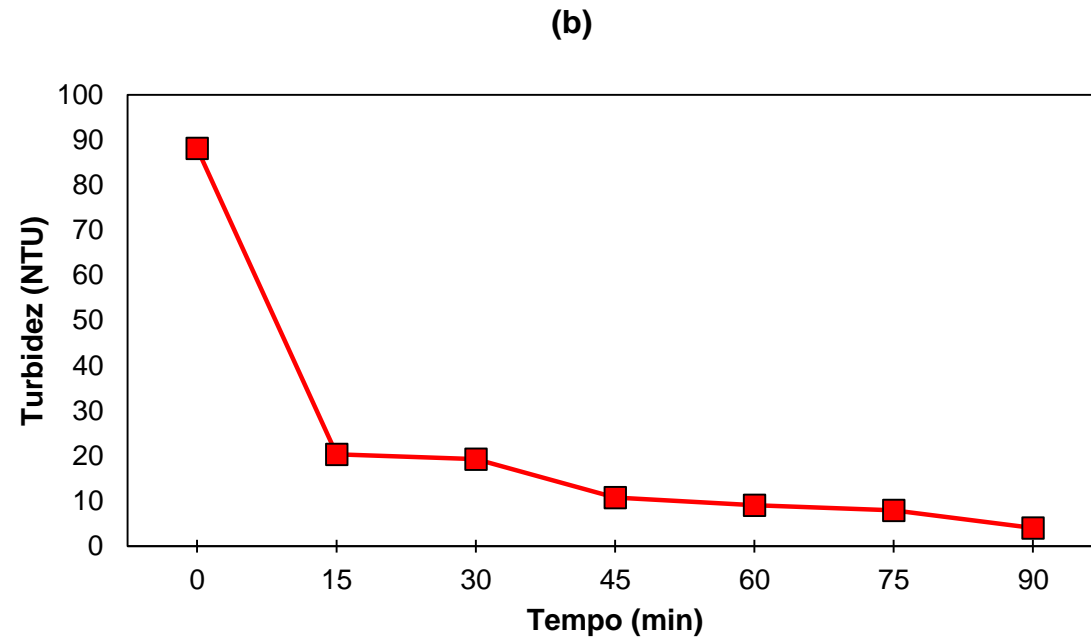
Figura 29 - Monitoramento de DQO (a) e turbidez (b) (resultados médios) – Experimento 1: eletrodos mistos (Al/Aço inoxidável 304 – 4 placas) espaçadas em 2mm – 3,0 L de efluente Real – corrente 2A – agitação: 800 rpm 90 minutos de ozonização a uma taxa de 1,46 g de  $O_3$   $min^{-1}$  . (sistema eletrolítico operando sob corrente pulsada).



Experimento	Sigla	Tempo total do experimento	Ozonização	Eletrocoagulação
1	EXP.BL3-01	90min	90min	NÃO

Coleta a cada 15 minutos

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.



Experimento	Sigla	Tempo total do experimento	Ozonização	Eletrocoagulação
1	EXP.BL3-01	90min	90min	NÃO
Coleta a cada 15 minutos				

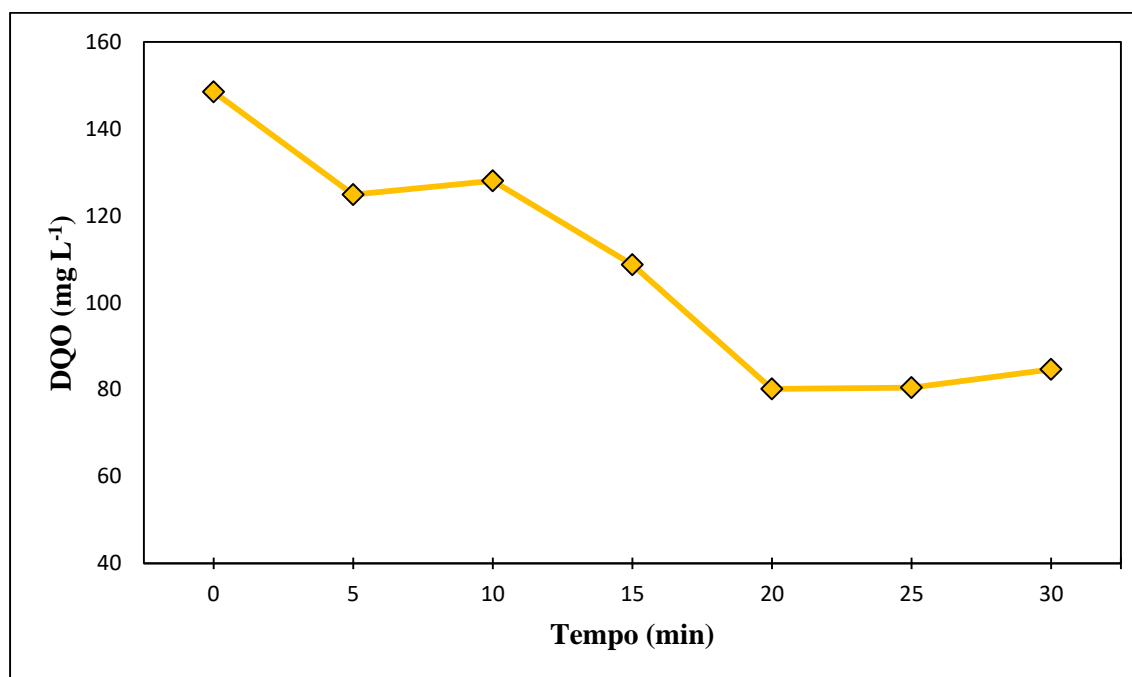
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.



Na figura 30 são apresentados os resultados correspondentes ao experimento 8. Neste caso, com essa configuração o ozônio passa a ser associado ao processo eletrolítico. Como adiantado, o efluente coletado diretamente na indústria, apresenta-se como representativo, porém bastante variável. Os dois experimentos discutidos nessa seção apresentam demanda químicas de oxigênio inicial completamente diferentes, apesar de terem sido coletadas amostras para realização de todos os experimentos. O experimento 1 apresenta DQO abaixo do limite permitido para descarte pela resolução nº 02 da COEMA (Estadual), sendo o mesmo observado para o experimento 8.

Figura 30 - Comparativo dos resultados de DQO (a) e turbidez (b) (resultados médios) – Experimento 8: eletrodos mistos (Al/Aço inoxidável 304 – 4 placas) espaçadas em 2mm – 3,0 L de efluente Real – corrente 2A – agitação: 800 rpm – 30 minutos de tratamento eletrolítico em simultâneo com a aplicação de O<sub>3</sub> a uma taxa de 1,46 g min<sup>-1</sup>. (sistema eletrolítico operando sob corrente pulsada).

(a)

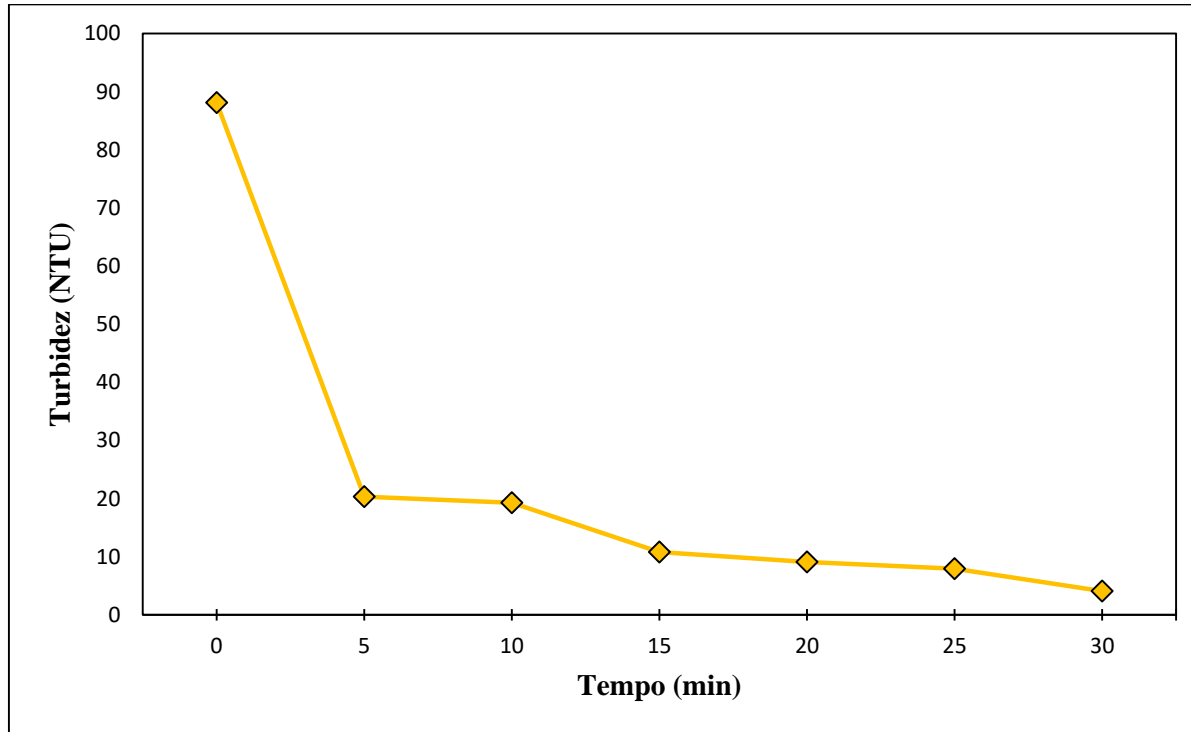


Experimento	Sigla	Tempo total do experimento	Ozonização	Eletrocoagulação
8	EXP.BL3-08	30 min	SIM, 30min	SIM, 30min

Coleta a cada 5 minutos

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

(b)



Experimento	Sigla	Tempo total do experimento	Ozonização	Eletrocoagulação
8	EXP.BL3-08	30 min	SIM, 30min	SIM, 30min
Coleta a cada 5 minutos				

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

O cálculo da remoção percentual de DQO para os dois experimentos mostrou-se relevante para a discussão, em função do resultado obtido. Como ocorre essa variação de  $DQO_0$  a comparação via percentual de remoção total, mostra-se melhor para apresentar possíveis conclusões. Os percentuais obtidos foram: 42,92% (Experimento 1) e 43,01% (Experimento 8). Esses percentuais possibilitam confirmar que para o efluente estudado, o experimento com a utilização simultânea do processo de ozonização, unido ao processo eletrolítico propiciam em menor tempo uma remoção maior de matéria orgânica associada ao efluente. Quando comparado as remoções próximas (Experimento 1) e (Experimento 8) demonstram que um tempo de 90 minutos para o ozônio de forma individual, pode ser comparado em percentuais de remoção a um tempo de tratamento de 30 minutos utilizando o processo híbrido.

Uma das premissas básicas que pode ter sido visualizada ao realizar os experimentos corresponde a quantidade de material sólido contido no efluente e sua carga de cor que era altamente variável. Sistemas associados visam romper a dificuldade isolada de uma técnica associando os mecanismos de remoção. Efluentes grosseiros necessitam de uma pré-análise dos processos que serão adotados, pois suas características podem afetar o desempenho do tratamento. A eletrocoagulação e a ozonização são bastante sensíveis ao pH do meio, porém o processo de eletrocoagulação possui outra série de fatores que afetam a eficácia de sua aplicação.

Os valores de pH observados durante os 2 experimentos da presente seção, variou em uma faixa de 7-9 com poucos valores extremos, dessa forma uma faixa neutra a básica pode ser observada.

Boa parte do material proveniente do ânodo de Al e aço inoxidável, portanto, estava associado a formação de hidróxidos, a partir da produção do íon hidróxido via redução da água no cátodo. Tratamentos por eletrólise que não possuem uma eficácia satisfatória são divididos em dois extremos: passivação dos eletrodos e queda de reações químicas associada ao material que deixa de ser liberado em solução, ou seja, pH pouco variável. O outro extremo é uma variação de pH significativa de pelo menos 2 unidades devido ao acréscimo de  $OH^-$  que não reage. No caso do presente estudo, o primeiro extremo pode até a vir ocorrer, no experimento 8, uma compensação do ozônio em mineralizar as substâncias tóxicas, balanceiam o processo de remoção da matéria orgânica.

Nos dois casos estudados para essa seção, os valores de turbidez apresentaram uma queda abrupta na primeira coleta para análise. Ao final, o material particulado, que representava um corante característico azul, bastante utilizado na indústria de tingimento e lavagem de jeans, era observado tanto flotado na superfície do reator, quanto no fundo do mesmo sedimentado. Entretanto a 1º coleta do experimento 1 foi com um tempo de 15 minutos, onde a diminuição do valor de turbidez foi de 82,08%. enquanto a 1º coleta do experimento 8 foi com 5 minutos com diminuição de 97,32%. Este resultado pode ser explicado pela ação eletrolítica caracterizada pós liberação dos cátions do ânodo, um fenômeno conhecido como varredura. A aglomeração de partículas ocasiona a captura e agregação, formando o floco bastante estável que pode passar por processos de sedimentação e flotação. O observado, pós 1º coleta, é um resultado para os dois experimentos de turbidez bastante baixa, que pouco se altera e toma um comportamento estável.

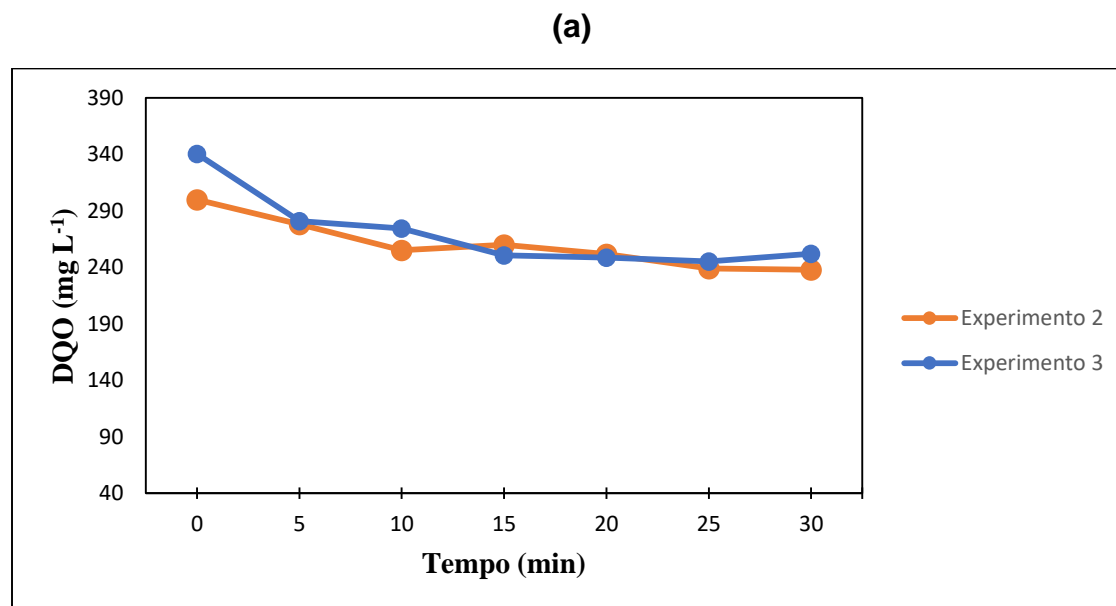
### **5.3.2 Experimentos com ozonização majoritária e minoritária**

Os demais experimentos realizados promoveram a variação da relação em tempo ozônio/eletrocoagulação. Novamente os valores de DQO e turbidez foram os parâmetros de saída utilizados. A verificação da influência dos processos de forma dominante e minoritária podem revelar características acerca de possíveis mecanismos de remoção propiciados durante o tratamento.

Nos experimentos 2 e 3 realizou-se a variação quanto ao processo dominante, ou seja, no experimento 2 a ozonização foi priorizada durante os 30 minutos de experimento e inserindo o eletrolítico nos 5 minutos finais. No experimento 3 inverteu-se o processo dominante, desta forma, procedeu-se com 30 minutos de processo eletrolítico com a inserção da ozonização nos 4 minutos finais.

Na Figura 31 estão apresentados os resultados de DQO e turbidez que correspondem ao comparativo entre a taxa de inserção do processo de ozonização junto ao processo de eletrocoagulação com eletrodos mistos, variando o processo dominante.

Figura 31 - Comparativo dos resultados de DQO (resultados médios) (a) e turbidez (resultados médios) (b) – eletrodos mistos (Al/Aço inoxidável 304 – 4 placas) espaçadas em 2mm – 3,0 L de efluente Real – corrente 2A – agitação: 800 rpm. Experimento 2: 30 min de O<sub>3</sub> a uma taxa de 1,46 g min<sup>-1</sup> e inserção de eletrolítico após 25 min de tratamento. Experimento 3 – 30 min de tratamento eletrolítico com a inserção de O<sub>3</sub> a uma taxa de 1,46 g min<sup>-1</sup> após 25 min de tratamento.

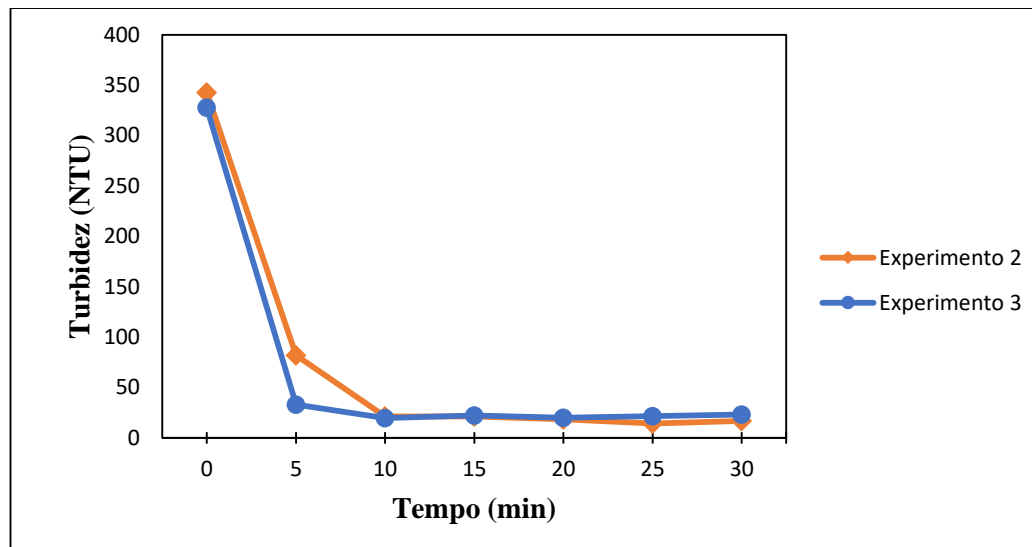


Experimento	Sigla	Tempo total do experimento	Ozonização	Eletrocoagulação
2	EXP.BL3-02	30min	30min	SIM, nos 5min finais
3	EXP.BL3-03	30min	SIM, nos 5min finais	SIM, 30min

Observação: coleta de amostras a cada 5 minutos

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

(b)



Experimento	Sigla	Tempo total do experimento	Ozonização	Eletrocoagulação
2	EXP.BL3-02	30min	30min	SIM, nos 5min finais
3	EXP.BL3-03	30min	SIM, nos 5min finais	SIM, 30min

Observação: coleta de amostras a cada 5 minutos

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018.

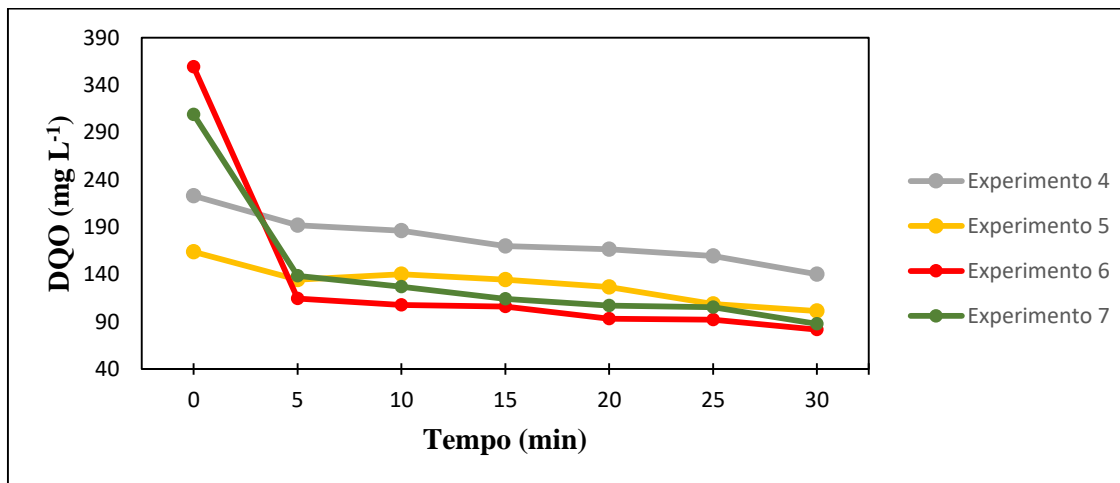
A análise dos gráficos acima revela um comportamento muito semelhante entre os experimentos 2 e 3, evidenciando que o processo dominante não é relevante na combinação dos processos. Quando realizado a eficiência de remoção da DQO temos para o experimento 2 o valor de 20,72% enquanto o experimento 3 apresentou valor de 25,98. O comportamento da turbidez se manteve análogo à DQO.

Na figura 32 pode-se avaliar o comportamento da DQO (a) e turbidez (b) para os experimentos 4, 5, 6 e 7. Nestes experimentos o processo eletrolítico foi mantido como dominante, ou seja, durante os 30 minutos dos experimentos e variou-se a inserção do  $O_3$  em tempos diferentes.



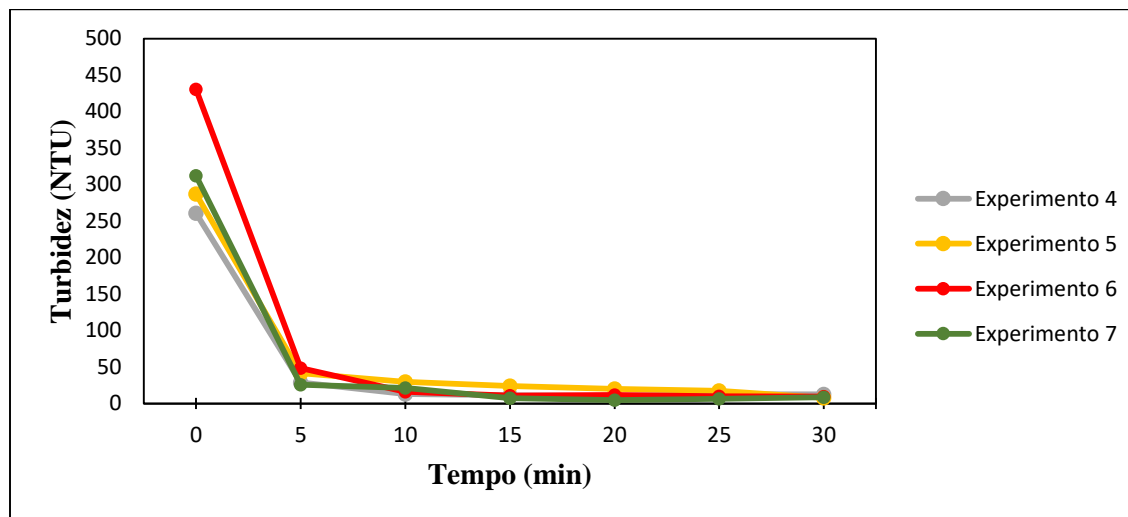
Figura 32 - Comparativo dos resultados de DQO (resultados médios) (a) e turbidez (resultados médios) (b)– eletrodos mistos (Al/Aço inoxidável 304 – 4 placas) espaçadas em 2mm – 3,0 L de efluente Real – corrente 2A – agitação: 800 rpm. Exp. 4 – 30 min de tratamento eletrolítico com a inserção de O<sub>3</sub> a uma taxa de 0,12g min<sup>-1</sup> após 20 min de tratamento. Exp. 5 – 30 min de tratamento eletrolítico com a inserção de O<sub>3</sub> a uma taxa de 0,12g min<sup>-1</sup> após 15 min de tratamento. Exp. 6 – 30 min de tratamento eletrolítico com a inserção de O<sub>3</sub> a uma taxa de 0,12g min<sup>-1</sup> após 10 min de tratamento. Exp. 7 – 30 min de tratamento eletrolítico com a inserção de O<sub>3</sub> a uma taxa de 1,46 g min<sup>-1</sup> após 5 min de tratamento.

(a)



Experimento	Sigla	Tempo	Ozonização	Eletrocoagulação
4	EXP.BL3-04	30min	SIM, nos 10min finais	SIM, 30 min
5	EXP.BL3-05	30min	SIM, nos 15min finais	SIM, 30 min
6	EXP.BL3-06	30min	SIM, nos 20min finais	SIM, 30 min
7	EXP.BL3-07	30min	SIM, nos 25min finais	SIM, 30 min

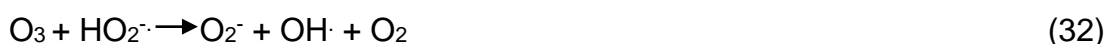
(b)



Experimento	Sigla	Tempo	Ozonização	Eletrocoagulação
4	EXP.BL3-04	30min	SIM, nos 10min finais	SIM, 30 min
5	EXP.BL3-05	30min	SIM, nos 15min finais	SIM, 30 min
6	EXP.BL3-06	30min	SIM, nos 20min finais	SIM, 30 min
7	EXP.BL3-07	30min	SIM, nos 25min finais	SIM, 30 min

Fonte: Elaborado pelo Autor, 201

O processo de ozonização desencadeia reações de formação de radicais hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ) com alto poder oxidante e baixa seletividade as mais diversas matrizes aplicadas. O íon hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ) é parte fundamental segundo as equações 28 – 31, descritas abaixo.



A catalisação por  $\text{OH}\cdot$  é verificável, portanto, segundo as reações acima. Essa interação do ozônio com o íon hidroxila resulta na decomposição de mais duas moléculas de ozônio e posterior regeneração do íon. É evidente dada a presença de diversos radicais que a estabilidade é altamente afetada se ocorre uma diminuição de concentração de  $\text{O}_3$  e íon hidroxila. Portanto, inicialmente uma produção considerável de íons hidroxila, propicia depois com a entrada do ozônio uma maior geração de radicais e risco de recombinação (ERSHOV; MOROZOV, 2009). Portanto pH alcalino tende a favorecer junto a ozonização a mineralização da matéria orgânica. Conforme o discutido na seção anterior, o percentual total de remoção de DQO demonstra de forma mais eficaz a método de comparação, resultados inerentes ao tratamento. A Figura 34 apresenta os valores de pH obtidos durante o processo de tratamento.

Os percentuais de remoção de DQO observados correspondem a: 37,25% (Experimento 4), 43,76% (Experimento 5), 79,94% (Experimento 6), 73,38% (Experimento 7). Excetuando-se o experimento 7, os demais seguiram uma sequência de aumento no percentual de remoção de DQO à medida que o tempo de ozônio aumenta.

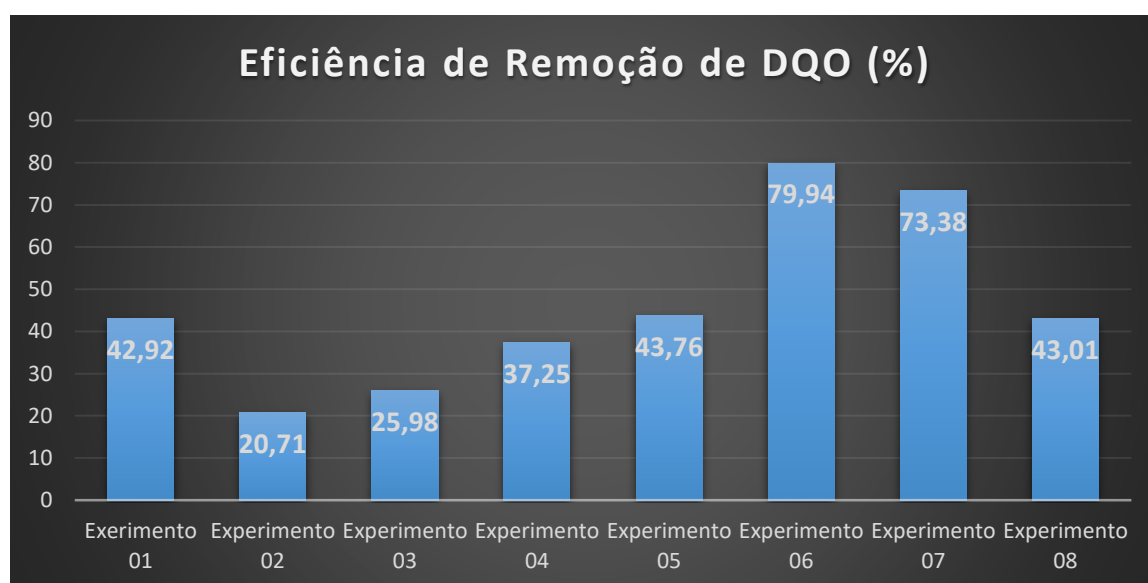
A inserção conjunta descrita em 5.3.1 alcançou máximos de remoção próximos a 40% para DQO. Quando comparados a essa seção, o sistema revelou que a iniciação com a eletrocoagulação utilizando eletrodos mistos de Al/Aço inoxidável promove para o mesmo intervalo de tempo uma eficácia maior na degradação de matéria orgânica até um certo limite.

O processo de eletrocoagulação possui reações paralelas que em alguns casos interferem diretamente no sistema de tratamento. A produção do íon hidroxila, portanto, é resultado da redução na água que ocorre no cátodo junto com a formação de  $\text{H}_2$ . Os íons hidroxila auxiliam nos mecanismos de desestabilização dos coloides e

a etapa de remoção dos poluentes. Em sinergia com a ozonização, além da desestabilização, esse íon age como catalisador da formação do radical hidroxila, que é altamente reativo frente a matéria orgânica. O gás hidrogênio, não menos importante, age como agente de flotação e dependendo da densidade do floco formado arrasta para a parte superior do reator, promovendo a formação de um lodo superficial estável. No caso dos experimentos o lodo verificou-se que adquiriu a coloração azulada do efluente, a outra observação principal corresponde a quantidade de lodo formado, no experimento 6 era notável um sólido suspenso bem mais espesso, denso e de espessura maior que os demais experimentos desta seção. Dessa forma, verificou-se para a remoção da matéria orgânica a configuração adotada que teve uma maior eficiência correspondeu a 20 minutos de ozonização combinada a eletrocoagulação durante os 30 minutos de experimento.

A figura 33 abaixo mostra um resumo das remoções médias de DQO dos experimentos realizados nesta terceira blocagem.

**Figura 33 - Resumo do % de eficiência de remoção de DQO dos experimentos do 3º bloco.**



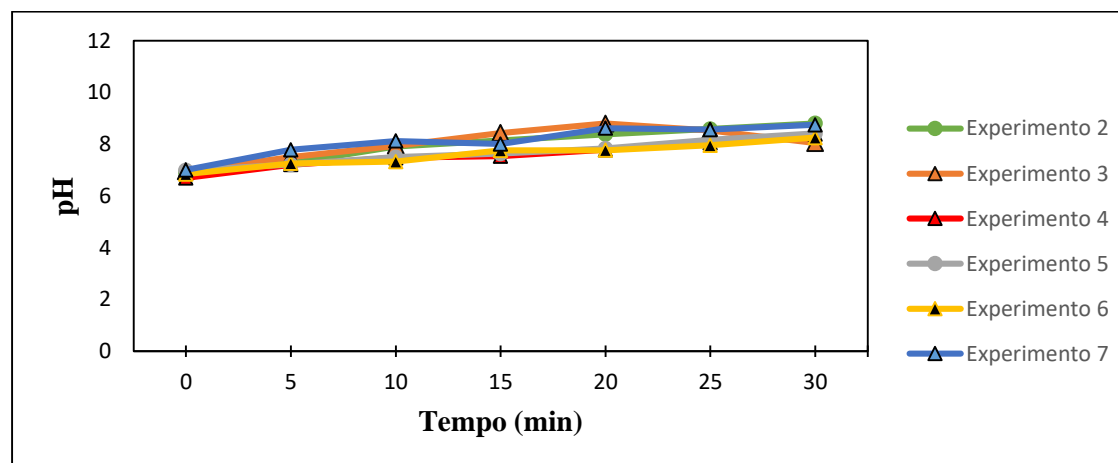
**Fonte: Elaborado pelo Autor, 2018**

Quanto a turbidez dos experimentos desta seção, o comportamento correspondeu ao observado na seção 5.3.1. Os valores de todas as alíquotas coletadas após 5 minutos apresentavam uma grande queda em valores de NTU.

O valor da COEMA nº02 – 2017 especifica valor de DQO limite para descarte em 200 mg de O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, o resultado final para esse experimento correspondeu

a 87,8 mg de O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>. Ainda segundo a COEMA o VMP de pH corresponde a uma faixa de 5-9, adequando os dois parâmetros desse efluente ao descarte, como podemos verificar na Figura 34.

Figura 34 - Comparativo dos resultados de pH (resultados médios) – Todos os experimentos foram realizados a um tempo total de 30 minutos e sistema eletrolítico semelhante ao da figura 35. A distinção entre cada experimento descrito abaixo corresponde a inserção de  $O_3$  a uma taxa de  $1,46 \text{ g min}^{-1}$  nos após: 25 min de tratamento (Exp. 3) – 20 min de tratamento (Exp. 4) – 15 min (Exp. 5) – 10 min de tratamento (Exp. 6) – 5 min de tratamento (Exp. 7) e (Exp. 2) utilizando  $O_3$  a uma taxa de  $1,46 \text{ g min}^{-1}$  e uso do eletrolítico após 25 min.



Experimento	Sigla	Tempo total do experimento	Ozonização	Eletrocoagulação
2	EXP.BL3-02	30min	30min	SIM, nos 5min finais
3	EXP.BL3-03	30min	SIM, nos 5min finais	SIM, 30min
4	EXP.BL3-04	30min	SIM, nos 10min finais	SIM, 30 min
5	EXP.BL3-05	30min	SIM, nos 15min finais	SIM, 30 min
6	EXP.BL3-06	30min	SIM, nos 20min finais	SIM, 30 min
7	EXP.BL3-07	30min	SIM, nos 25min finais	SIM, 30 min

Observação: Em todos os testes, foram coletadas amostras a cada 5 minutos

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os valores de pH mantiveram-se na faixa 7-9 que se apresenta como neutra/alcalina, sendo que a alíquota de  $pH_0$  já está próximo ao valor da neutralidade. Esse parâmetro pode auxiliar o processo de formação de dos radicais que agem como agente de degradação de matéria orgânica, conforme mecanismo anteriormente citado.

#### 5.4 Avaliação da remoção visual da cor

Para todos os experimentos realizados nos 3 blocos, houve mudança significativa da cor. Portanto este parâmetro não foi alvo de discussão visto que visualmente remoção de cor não foi problema para o processo eletrolítico, ozonização e eletrolítico\ozonização como demonstrado na figura 35. Dessa forma os 3 blocos de experimentos atenderam a resolução COEMA 02/17, sendo o resultado o de presença de corantes e pigmentos virtualmente ausentes.

**Figura 35 - Imagem do efluente bruto e tratado pelos processo eletrolítico**



**Fonte: O autor, 2018.**

## 5.5 Energia consumida

De acordo com os dados monitorados durante os tratamentos realizados foram calculados os valores do consumo de energia elétrica gastos nos processos. Para isso foram utilizados os seguintes dados contidos na tabela 15. Esses valores foram utilizados na Equação 24 para o cálculo do consumo energético.

**Tabela 15 - Resumo das condições experimentais para cálculo do consumo energético**

Tratamentos	Tensão (V)	Corrente (A)	Tempo (Horas)	Volume (L)
<b>Eletrolítico (frequência/agitação)</b>	13,8	1,94	1,5	3,0
<b>Eletrolítico (corrente/inversão)</b>	5,8	4,0	1,5	3,0
<b>Eletrocoagulação/flotação/ozonização</b>	13,64	2,0	0,5	3,0

**Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.**

No tratamento de eletrocoagulação/flotação/ozonização foram ainda adicionados 70W em relação ao tempo de 20 minutos correspondente ao equipamento do ozônio.

.De acordo com os dados da Tabela 16, observa-se que o sistema eletrocoagulação/flotação/ozonização foi o mais eficiente entre os processos estudados, apresentando os maiores percentuais de remoção de DQO. Quando comparado o consumo energético percebe-se que este apresenta resultado intermediário em relação aos outros dois tratamentos.

**Tabela 16 - Consumo energético para os processos de tratamentos utilizados neste estudo.**

Tratamentos	Consumo energético ( $kWh/m^3$ )	Remoção de DQO (%)
<b>Eletrolítico (frequência/agitação)</b>	13,39	60,90
<b>Eletrolítico (corrente/inversão)</b>	11,60	68,22
<b>Eletrocoagulação/flotação/ozonização</b>	12,24	79,94

**Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.**



## 5.6 Comparativo dos custos do sistema eletrocoagulação/flotação/ozonização com os custos reais de tratamento.

Esse tópico visa estimar o custo do tratamento do sistema de eletrocoagulação/flotação ozonização em escala piloto com o tratamento físico-químico em escala real. Abaixo destacamos as informações do tratamento real:

- Vazão: 40m<sup>3</sup>/ h;
- Regime de trabalho: 10 h/ dia;
- Produção de água: 10.044 m<sup>3</sup>/ mês
- Custo Total: R\$ 75.853, 73 / mês
- Custo unitário: R\$ 7,55

A tabela 17 mostra a composição do custo total e a sua representatividade dos elementos em termos percentuais.

**Tabela 17 – Composição dos custos e percentual de representatividade dos insumos no tratamento real da fábrica**

INSUMO	CUSTO (R\$)	(%) REPRESENTAÇÃO
Energia	2.651,98	3,50
Produtos Químicos	62.970,13	83,02
Mão-de-obra	6.201,00	8,17
Manutenção	1.595,00	2,10
Troca de container (lodo)	968,62	1,28
Automonitoramento	1.467,00	1,93
<b>TOTAL</b>	<b>75.853,73</b>	<b>100</b>

**Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.**

Dos insumos acima listados o que o tratamento eletrolítico pode atuar é apenas nos produtos químicos que representam 83,02% do custo total do tratamento. Entretanto há outros produtos químicos que continuariam a ser usados mesmo com o sistema eletrocoagulação/flotação/ozonização. A tabela 18 lista os químicos utilizados e sua função no tratamento físico-químico.

**Tabela 18 - Descrição dos produtos químicos utilizados na ETE.**

<b>PRODUTO</b>	<b>DESCRIÇÃO</b>	<b>CUSTO (R\$)</b>
Alcalinizante	Elevar o pH do efluente para 7,0	29.870,13
Anti-espumante	Evitar a formação de espuma	7.500
Coagulante	Desestabilizar os colóides formando os coágulos	16.500,00
Descolorante	Remover cor	8.750,00
Floculante	Aglutinar os coágulos transformando-os em flocos	350,00
<b>TOTAL</b>		<b>62.970,13</b>

**Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.**

Como pode ser visto na tabela acima quase 50% do custo com produto químico é para corrigir o pH. Dessa forma a eletrocoagulação/flotação/ozonização apenas pode substituir o uso do Coagulante, descolorante e floculante. Dessa forma o custo do tratamento proposto deve ser menor que o somatório dos custos destes produtos, ou seja, menor que R\$ 25.600,00 mensais.

Apenas considerando o custo energético, temos que o sistema eletrocoagulação/flotação/ozonização teve um custo energético de 12,24 kWh/m<sup>3</sup>. Considerando o volume de efluente mensal tratado de 10.044 m<sup>3</sup>, teríamos um consumo mensal de energia no valor de 122.938, 56 kWh. Ao aplicar o valor da tarifa energética de R\$ 0,40 / kWh podemos encontrar um valor de R\$ 49.175,42 a ser gasto apenas com a energia elétrica.

Dessa forma ao comparar o custo de R\$ 49.175,42 com o valor dos químicos usados no processo de coagulação/floculação química no valor de R\$ 25.600,00 percebe-se que o sistema eletrocoagulação/flotação/ozonização ainda não é viável economicamente. Ainda ficaram de fora custos como: substituição dos

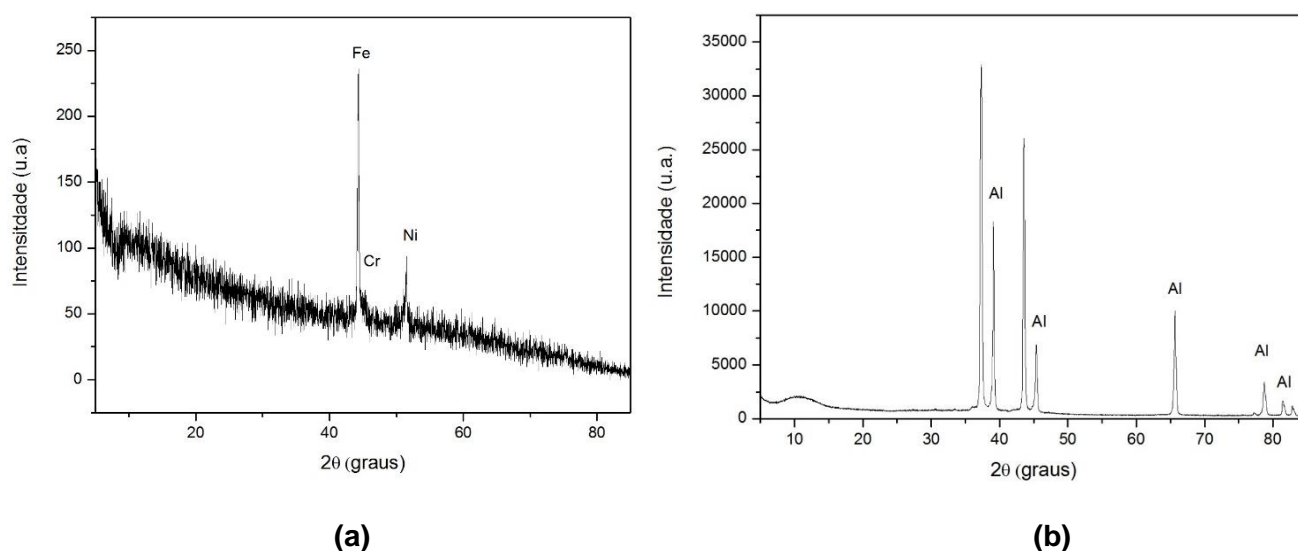
eletrodos, mão-de-obra mais especializada, local climatizado para acomodar fonte, circuito, e demais componentes eletrônicos.

## 5.7 Caracterização dos eletrodos metálicos

### 5.7.1. Análise por Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 36 apresenta os difratogramas de Raios-X das amostras de alumínio e aço inoxidável AISI 304 utilizadas nos experimentos de eletrocoagulação. De acordo com os dados relativos ao eletrodo de aço inoxidável (Figura 36-a), podemos observar picos característicos para dois de seus principais componentes (Fe e Ni). Nos resultados relativos ao eletrodo de alumínio (Figura 36-b), constatou-se como fase majoritária o Al.

**Figura 36. Difratogramas de Raios-X dos eletrodos: (a) aço inoxidável e (b) alumínio.**



**Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.**

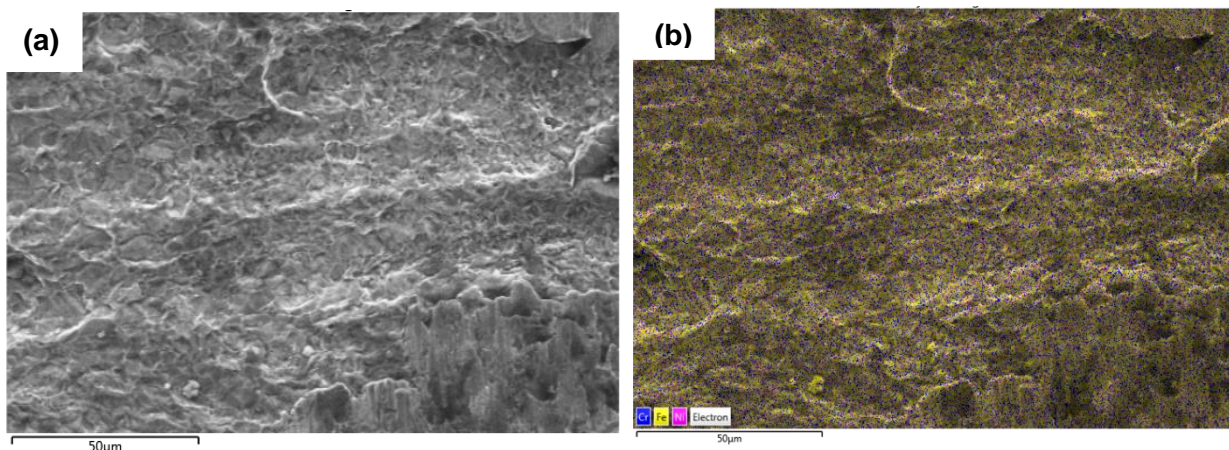
É importante enfatizar que a não identificação de alguns elementos químicos na análise de DRX não significa que eles não estejam presentes na amostra. Pois, essa análise só identifica materiais com estrutura cristalina. Para confirmação desse resultado e para uma melhor elucidação dos resultados, as amostras foram caracterizadas por MEV-EDS.

### 5.7.2 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Para as análises de MEV e EDS dos eletrodos de aço inoxidável 304 e alumínio foram utilizadas placas com dimensões 20x50x2mm. Utilizou-se essas placas em dimensões menores das que foram utilizadas nos experimentos devido ao fato de o equipamento possuir limitação em relação ao tamanho da amostra a ser analisada. É interessante que futuros estudos sejam realizados para que seja possível obter informações dos eletrodos após o processo de eletrocoagulação bem como do rejeito formado após o tratamento.

A Figura 37-a mostra o MEV do eletrodo de aço inoxidável 304 e a 37-b a superfície colorida de acordo com composição. Através da análise de EDS foi possível determinar que o eletrodo continha 72,6% de Fe, 19,9% de Cr e 7,4% de Ni. Esse resultado condiz com o encontrado pela análise de DRX para a mesma amostra.

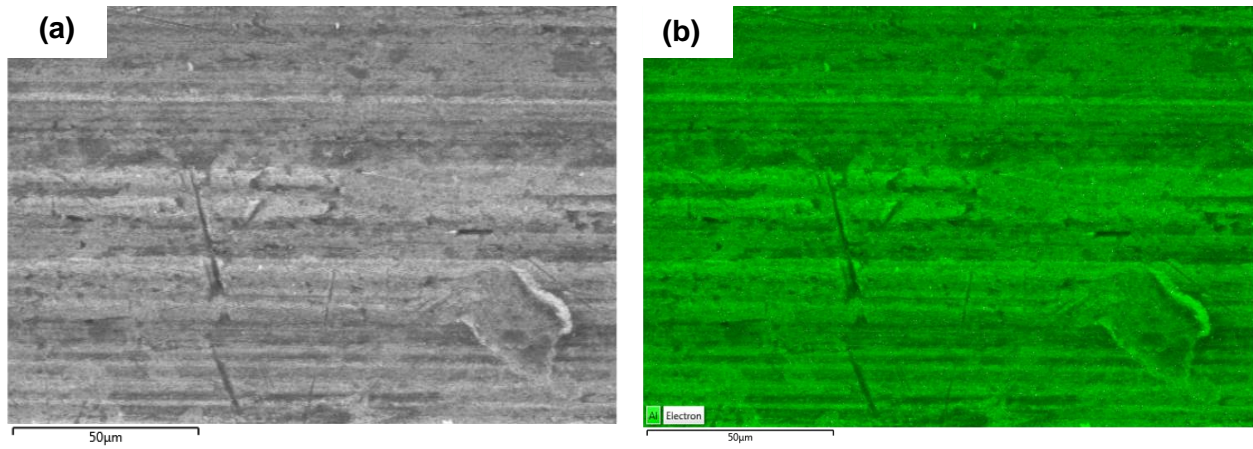
**Figura 37. (a) MEV eletrodo de aço inoxidável 304, ampliação 600x; (b) EDS eletrodo do aço inoxidável 304, ampliação 2500x.**



**Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.**

Para imagem obtida por EDS para o eletrodo de alumínio (Figura 38-b), é possível observar uma superfície mais homogênea do que do aço inoxidável. A composição em peso é 99,3% de Al e 0,7% O. Esse resultado é similar ao obtido por DRX, onde foi identificado que o alumínio é a fase majoritária presente na amostra. A Figura 38-a mostra a imagem obtida através do MEV aumentado 600x.

**Figura 38. (a) MEV eletrodo de alumínio, ampliação 600x; (b) EDS eletrodo do alumínio, ampliação 2500x.**



**Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.**

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no 1º bloco de experimentos, variando os eletrodos, a frequência do circuito, a agitação, observou-se que as condições experimentais relativas ao experimento 05 (eletrodos de aço inox, frequência máxima e sem agitação) proporcionaram rendimentos mais satisfatórios, pois apresentaram maiores remoções de DQO (60,90%) e os menores valores de DQO, inclusive se enquadrando na Legislação ambiental.

Para os experimentos do 2º bloco com inversão de polaridade variando-se a corrente elétrica, observou-se que os experimentos utilizando corrente elétrica mais alta (4A) possibilitaram a obtenção de resultados de remoção de DQO (68,22%) e turbidez mais estáveis, situação diferente dos resultados com a corrente mais baixa (2A). E também as experimentações realizadas com eletrodos mistos apresentaram os resultados mais satisfatórios para as duas análises, DQO e turbidez.

Ao realizar o estudo do 3º bloco com processo eletrolítico combinado com a ozonização os percentuais obtidos foram: 42,92% (Experimento 1) e 43,01% (Experimento 8). Entretanto o experimento 8 foi mais eficiente, pois conseguiu esse valor de remoção de 30 minutos contra 90 minutos do experimento 1. Nos demais experimentos percebe-se que quanto mais ozônio é inserido no processo de eletrocoagulação, ocorre também a remoção de DQO, culminando no resultado do experimento 6 (79,94%) com 20 minutos finais de O<sub>3</sub>. Do experimento 6 em diante o incremento de ozônio começa a diminuir a taxa de remoção de DQO.

A remoção visual de cor foi constatada para todos os blocos de experimentos, evidenciando que as técnicas de tratamento estudadas são eficientes para este tipo de efluente, atendendo a Legislação estadual vigente.

Observou-se que o custo energético do sistema com melhor remoção de DQO (experimento 6 do 3º bloco) foi de 12,24 kWh/m<sup>3</sup> e que o custo deste tratamento quando comparado ao custo do tratamento real, ainda é inviável para a disseminação desta tecnologia.

A análise por DRX comprovou a presença dos elementos constituintes dos eletrodos utilizados nos processos de eletrocoagulação, Fe, Cr e Ni para o eletrodo de aço inoxidável e Al para o eletrodo de alumínio. E a análise por MEV – EDS além de apresentar a morfologia das superfícies dos eletrodos, confirmou os resultados da

análise por DRX, porém apresentando a porcentagem atômica de cada um dos respectivos constituintes do material eletródico utilizado.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolvimento de uma unidade de tratamento piloto em batelada.
- Avaliação do processo eletrolítico em modo contínuo para a escala laboratorial.
- Desenvolvimento de uma unidade de tratamento piloto em modo contínuo.
- Avaliação do custo total do processo estudado na escala piloto.
- Estudo do aproveitamento energético do H<sub>2</sub> como fonte de energia para alimentar o sistema visto que o custo desta tecnologia ainda é elevado quando comparado com o custo de tratamentos convencionais;
- Avaliação do resíduo gerado nos tratamentos e verificar enquadramento da classe de resíduo e destinação correta;
- Realizar os experimentos sem a correção de pH que ocorre na planta, afim de diminuir os custos com o alcalinizante para realizar nova avaliação de custos com o processo de tratamento convencional.



## REFERÊNCIAS

AKBAL, F.; CAMCI, S. Treatment of metal plating wastewater by electrocoagulation. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 21, n. 02, p. 1-11, 2011.

ALEXANDRE, J. E. C. **Estudo da tecnologia de eletrocoagulação aplicada ao tratamento de efluente têxtil utilizando corrente contínua pulsada**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, Área de Concentração: Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

AMORIM, Hidelbrando Rebouças de. **Síntese dos processos de beneficiamento de tecidos**. Rio de Janeiro, SENAI/DN, SENAI/CETIQT, CNPq, IBICT, PADCT, TIB, 1996. 35 p. (Série Estudos Têxteis, 01-D).

AN, C. *et al.* Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 537–556, 2017.

ARAVIND, P.; SELVARAJ, H.; FERRO, S.; SUNDARAM, M. Na integrated (electro- and bio-oxidation) approach for remediation of industrial wastewater containing azo-dyes: Understanding the degradation mechanism and toxicity assessment. **Journal of Hazardous Material**, v. 318, p. 203-215, 2016.

ARSAND, D. R.; KÜMMERER, K.; MARTINS, A. F. Removal of dexamethasone from aqueous solution and hospital wastewater by electrocoagulation. **Science of The Total Environment**, v. 443, p. 351-357, jan. 2013.

ASAITHAMBI, P.; SUSREE, M.; SARAVANATHAMIZHAN, R., MATHESWARAN, M. Ozone assisted electrocoagulation for the treatment of distillery effluent. **Desalination**, v. 297, p. 1-7, mai. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRAS DE INDÚSTRIAS QUÍMICAS – ABIQUIM. **Relatório de produção de corantes em 2001 no Brasil**. São Paulo – SP: [www.abiquim.org.br/revista/qd398/corantes2.htm](http://www.abiquim.org.br/revista/qd398/corantes2.htm), 2003.

BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; RICE, E. W. *Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewater*. Washington: LMC – Pharmabooks, 23. ed., 2017.

BRASIL, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). **Resolução CONAMA 430**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA. Brasília, 2011.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167, p. 603–643, 2015.

CAN, O. T. *et al.* Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. **Chemosphere**, v. 62, n. 2, p. 181–187, 2006.

CAÑIZARES, P.; JIMÉNEZ, C.; MARTÍNEZ, F.; RODRIGO, M. A.; SÁEZ, C. The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 158-164, abr. 2009.

CARMEN, Z.; DANIEL, S. Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update**, 2012.

CARNEIRO, P. A. **Avaliação de processos eletroquímicos e foto-Fenton na degradação de um corante têxtil**. Araraquara, 2002. 159 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP).

CARNEIRO, P. A.; FUGIVARA, C. S.; NOGUEIRA, R. F. P.; BORALLE, N.; ZANONI, M.V. B. A comparative study on chemical and electrochemical degradation of reactive blue 4 dye. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 21, p. 49-67, 2003.

CARREIRA, M. F. **Sistemas de tratamento de efluentes têxteis – Análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na Península Ibérica**. Florianópolis, 2006. 675 f. Tese (Doutorado em engenharia de produção) – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

CEARÁ, SUPERINTENDÊNCIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (SEMACE). **Resolução COEMA n° 02**. Dispõe sobre padrões de lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, revoga as portarias SEMACE n° 154 e n°111, altera a n° 151. Fortaleza, 2017.

CERQUEIRA, A. A. **Aplicação de técnicas de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CHEQUER, F. M. D.; DORTA, D. J.; OLIVEIRA, D. P. de. Azo Dyes and Their Metabolites : Does the Discharge of the Azo Dye into Water Bodies Represent Human and Ecological Risks ? **Advances in Treating Textile effluent**, p. 27–48, 2011.

CHRISTIE, R. **Colour chemistry**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2014.

CUNHA, M. T.; JOHANN, J.; FURUMURA, P. L. G. C.; RODRIGUES, P. R. P. Estudo da eletrodeposição de cobre em meio alcalino com uso de corrente pulsada. **Revista Virtual de Química**, Brasil, v. 6, p. 258-278, dez. 2013.

CUNHA, F. A. P. **Ferritas de níquel como catalisadores para reação de combustão do metano na modelagem para aplicação em combustores de gás natural**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2009.

DEN, W.; HUANG, C. Electrocoagulation for removal of silica nano-particles from chemical-mechanical-planarization wastewater. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 254, p. 81-89, mar. 2005.

DERMENTZIS, K.; CHRISTOFORIDIS, A.; VALSAMIDOU, E. Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation. **International Journal of Environmental Sciences**, v. 1, n. 5, p. 697-710, 2011.

DO, J. S.; CHEN, M. L. Decolorization of dye containing solutions by electrocoagulation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 24, n. 8, p. 785-790, out. 1994.

DOS SANTOS, A. B.; CERVANTES, F. J.; VAN LIER, J. B. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2369–2385, 2007.

DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolyzing metal salts. **Advances in colloid and interface science**, v. 100-102, p. 475-502, 2003.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 1663-1679, jan. 2009.

ERSHOV, B. G.; MOROZOV, P. A. The kinetics of ozone decomposition in water, the influence of pH and temperature. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 83, n. 8, p. 1295–1299, 2009.

FERNANDES, Alinne Kadidja de Sousa. **Reuso de água no processamento de Jeans na indústria têxtil**. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária, UFRN, Rio Grande do Norte, 2010.

FERREIRA, L. H. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2009.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v. 30, n. 7, p. 953–971, 2004.

FREITAS, Kátia Regina de. **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil**. 2002. 172 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, UFSM, Santa Maria, 2002.

FUIRINI JUNIOR, N. **Parâmetros contemporâneos das correntes excitomotoras**. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia) – Programa de Pós-Graduação em Bioengenharia, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, São Paulo, 2005.

FUJITA, R. M. L.; JORENTE, Maria José. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **Moda palavra e-periódico**, v. 8, n. 15, p. 153–174, 2015.

GARCIA-SEGURA, S. *et al.* Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, n. July, p. 267–299, 2017.

GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D.; CHONG, M. N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 48–67, 2018.

GHANBARI F.; MORADI M. A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 499–506, 2015.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**. v. 23, p. 71-78, 2000.

HAKIZIMANA, J. N. *et al.* Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, v. 404, p. 1–21, 2017.

HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis**. New York: W. H. Freeman and Company, 2010.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 1, n. 30–36, p. 60, 2002.

HERNÁNDEZ-ORTEGA, M.; PONZIAK, T.; BARRERA-DÍAZ, C.; RODRIGO, M. A.; ROA-MORALES, G.; BILYEU, B. Use of a combined electrocoagulation-ozone process as a pré-treatment for industrial wastewater. **Desalination**, v. 250, p. 144-149, nov. 2008.

HEWITT, P. G. **Física conceitual**. 9. ed. Porto Alegre: Bookmam, 2002.

HITCH, B. F.; MESMER, R. E.; BAES JR, C. F.; SWEETON, F. H. **The solubility of Gibbsite ( $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) in 1 Molal NaCl as a Function of pH and Temperature**. United States: Oak Ridge National Laboratory. Disponível em: <<https://www.osti.gov/servlets/purl/5528793>>. Acesso em: 06 de jun de 2018.

HOIGNÉ, J. The Chemistry of Ozone in Water. Em: STUCKI, T. **Process Technologies for Water Treatment**. New York: Plenum Publishing Corporation, 121-143, 1988.

HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology. **Chemosphere**, v. 59, p. 355-367, out. 2004.

JIANG, J.; GRAHAM, N.; ANDRÉ, C.; KELSALL, G. H.; BRANDON, N. Laboratory study of electro-coagulation-flotation for water treatment. **Water Research**, v. 36, p. 4064-4078, mar. 2002.

JOFFE, L.; KNIEPER, L. Electrocoagulation: Industrial Wastewater. **Industrial Wastewater**, p. 20-24, fev. 2000.

JUNG, K-W.; HWANG, M-J.; PARK, D-S.; AHN, K-H. Combining fluidized metal-impregnated granular activated carbon in three-dimensional electrocoagulation system: Feasibility and optimization test of color and COD removal from real cotton textile wastewater. **Separation and Purification Technology**, v.146, p.154–167, 2015.

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.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, n. 2, p. 402–417, 2009.

KOBYA, M.; CAN, O. T.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, p. 163-178, mar. 2003.

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; OZYONAR, F.; SIRTBAS, G.; GENGEÇ, E. Treatments of alkaline non-cyanide, alkaline cyanide and acidic zinc electroplating wastewaters by electrocoagulation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, p. 373-385, dez. 2016.

KOBYA, M.; GENGEÇ, E.; DEMIRBAS, E. Operating parameters and costs assessments of a real dyehouse wastewater effluent treated by a continuous electrocoagulation process. **Chemical Engineering and Processing**, v.101, p.87–100, 2016.

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 39-46, 2016.

LAKSHMANAN, D.; CLIFFORD, D. A.; SAMANTA, G. Ferrous and Ferric Ion Generation During Iron Electrocoagulation. **Environmental Science & Technology**, v. 43, p. 3853-3859, mar. 2009.

LEVINE. I. N. **Físico-química**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, v. 1, 2011.

LU, Z.; TANG, J.; MENDOZA, M. L.; CHANG, D.; CAI, L.; ZHANG, L. Electrochemical decrease of sulfide in sewage by pulsed power supply. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 745, p. 37-43, 2015.

MAIA, L. G. C. **Estudo do processo de eletrocoagulação/floculação aplicado ao polimento de efluente doméstico**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, Área de Concentração: Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

MAMERI, N.; LOUNICI, H.; BELHOCINE, D.; GRIB, H.; PIRON, D. L.; YAHYAT, Y. Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 24, p. 113-119, out. 2001.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 3–4, p. 105–145, 2009.

MBACKÉ, M. K.; KANE, C.; DIALLO, N. O.; DIOP, C.M.; CHAUVET, F.; COMTAT, M.; TZEDAKIS, T. Electrocoagulation process applied on pollutants treatment optimization and fundamental investigation of crystal violet dye removal. **Journal Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 4001 – 4011, 2016.

MOLLAH, M. Y. A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R.; COCKE, D. L. Electrocoagulação (EC) – science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. B84, p. 29-41, dez. 2000.

MOOK, W. T.; AJEEL, M. A.; AROUA, M. K.; SZLACHTA, M. The application of iron mesh double layer as anode for the electrochemical treatment of Reactive Black 5 dye, **Journal of Environmental Sciences**, 2016.

NAIM, M. M.; EL ABD, Y. M. REMOVAL AND RECOVERY OF DYESTUFFS FROM DYEING WASTEWATERS. **Separation and Purification Methods**, v. 31, n. 1, p. 171–228, 31 jul. 2002.

NAJE, A. S. *et al.* A review of electrocoagulation technology for the treatment of textile wastewater. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 33, n. 3, p. 263–292, 2017.

NECKEL, I. T. **Crescimento e morfologia de ligas de  $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$  eletrodepositadas sobre Si (111) tipo-n**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais, Área de Concentração: Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

NGUYEN, D. D.; NGO, H. H.; GUO, W.; NGUYEN, T. T.; CHANG, S. W.; JANG, A.; YOON, Y. S. Can electrocoagulation process be an appropriate technology for phosphorus removal from municipal wastewater?. **Science of The Total Environment**, v. 563-564, n. 1, p. 549-556, set. 2016.

OZYONAR, F.; Optmization of operational parameters of electrocoagulation process for real textile wastewater treatment using Taguchi experimental design method, **Desalination and Water Treatment**, p. 1 – 11, 2015.

PAUL, R. **Denim Manufactures, Finishing and Applications**. New York: Elsevier, 2015.

PAŹDZIOR, K. et al. Influence of ozonation and biodegradation on toxicity of industrial textile wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 166–173, 2017.

PHALAKORNKULE, C.; LUANWUTHI, T; NERAGAE, P.; MOORE, E. J.; A continuous-flow sparged packed-bed electrocoagulator for dye decolorization. **Jounal of the Taiwan Institute of the Chemical Engineers**, v. 64, p. 124 – 133, 2016.

PI, K.; XIAO, Q.; ZHANG, H.; XIA, M.; GERSON, A. R. Decolorization of synthetic Methyl Orange wastewater by electrocoagulation with periodic reversal of electrodos and optmization by RSM. **Process Safety and Enviromental Protection**, v. 92, p. 796-806, 2014.

POHLING, R. **Reações químicas na análise de água**. Fortaleza: Arte visual, 2009.

RIBEIRO, J. P. **Tratamento de efluentes têxteis por processo eletrolítico com corrente direta pulsada em escala laboratorial e piloto visando o reuso no processo produtivo**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Civil, Área de Concentração: Saneamento Ambiental) - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

RICE, R. G. Applications of Ozone for Industrial Wastewater Treatment – A Review. **Ozone Science & Engineering**, v. 18, p. 477-515, mar. 1996.

ROBINSON, T. *et al.* Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 247–255, 2001.

ROSA, E. V. C.; SIERRA, M. M. S.; RADETSKI, C. M. Use of planttests in the evaluation of textile effluent toxicity. **Ecotoxicology And Environmental Restoration**, v.2, p. 56 – 61, 1999.

SALAZAR, R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Finding the best Fe<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup> combination for the solar photoelectro-Fenton treatment of simulated wastewater containing the industrial textile dye Disperse Blue 3. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115–116, p. 107–116, 2012.

SANTOS, Ester Oliveira. **Caracterização, biodegradabilidade e tratabilidade do efluente de uma lavanderia industrial**. 2006. 136 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFPE, Recife, 2006.

SARAVAN, R.; GUPTA, V.K.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. A visible light degradation of textile effluent using novel catalyst Zn/  $\gamma$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2014.

SEN, S. K.; RAUT, S.; BANDYOPADHYAY, P.; RAUT, S. Fungal decolouration and degradation of azo dyes: A review. **Fungal Biology Reviews**, v. 30, p. 112-133, 2016.

SERWAY, R. A., JEWETT, J. R. **Princípios de Física: Eletromagnetismo** 3. ed. São Paulo: Thomson, v.3, 2011.

SHORE, J. **Colorants and auxiliaries: organic chemistry and application properties**. v. 1, 2. ed. Bradford: Society of Dyers and Colorists, 2002.

SOLAK, M.; KILIÇ, M.; YAZICI, H.; ŞENCAN, A. Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: Comparison of electrode materials and electrode connection systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 1, p. 345-352, dez. 2009.

SOLÍS, M. *et al.* Microbial decolouration of azo dyes: A review. **Process Biochemistry**, v. 47, n. 12, p. 1723–1748, 2012.

TCHAMANGO, S.; NANSEU-NJIKI, C. P.; NGMENI, E.; HADJIEV, D.; DARCHEN, A. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. **Science of The Total Environment**, v. 408, n. 4, p. 947-952, jan. 2010.

THE GEOCHEMIST'S WORKBENCH. Disponível em: <<https://www.gwb.com/>>. Acesso em: 07 de jun de 2018.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para engenheiros e cientistas**. Rio de Janeiro: LTC, v. 3, 2009.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154–168, 2012.

VIANA, F. L. E. **A indústria têxtil e de confecções no Nordeste: características, desafios e oportunidades**. Fortaleza: Banco do nordeste do Brasil, p. 66, 2005.

VIDAL, J. *et al.* Elimination of industrial textile dye by electrocoagulation using iron electrodes. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 62, n. 2, p. 3519–3524, 2017.

WANG, Y.; LIN, H.; JIN, F.; NIU, J.; ZHAO, J.; BI, Y.; LI, Y. Electrocoagulation mechanism of perfluorooctanoate (PFOA) on a zinc anode: Influence of cathodes and anions. **Science of The Total Environment**, v. 557-558, n. 1, p. 542-550, jul. 2016.

WEI, J.; ZHU, X.; NI, J. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode in pulse current mode. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 5310-5315, abr. 2011.



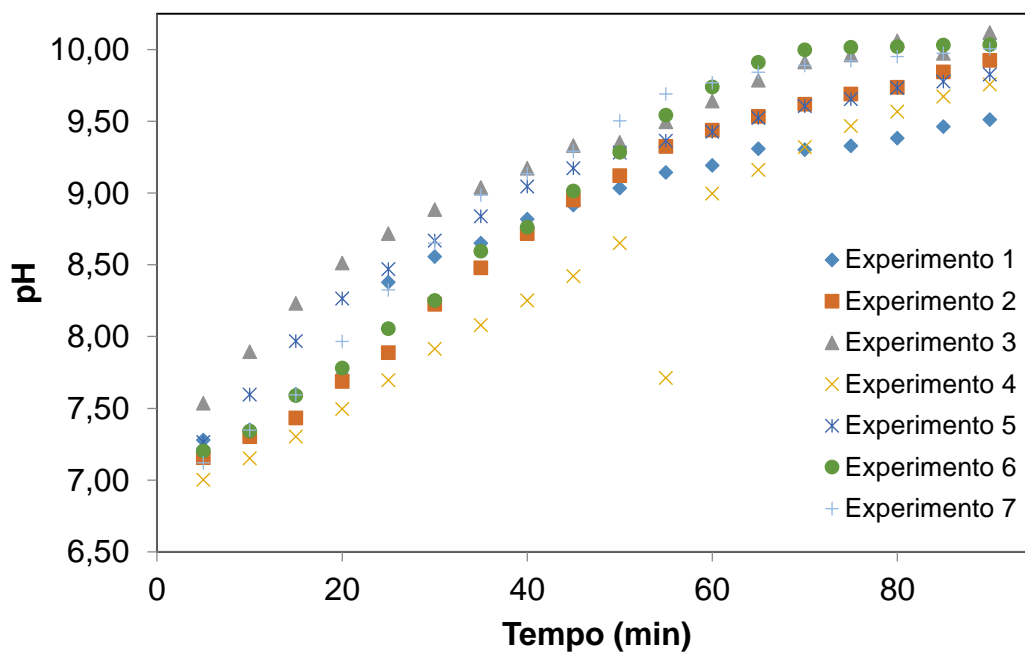
ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**. 3. ed. New York: V.C.H. Publishers, 1991.

\_\_\_\_\_. **Color Chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**. 3. ed. Switzerland: V.C.H. Publishers, 2003.

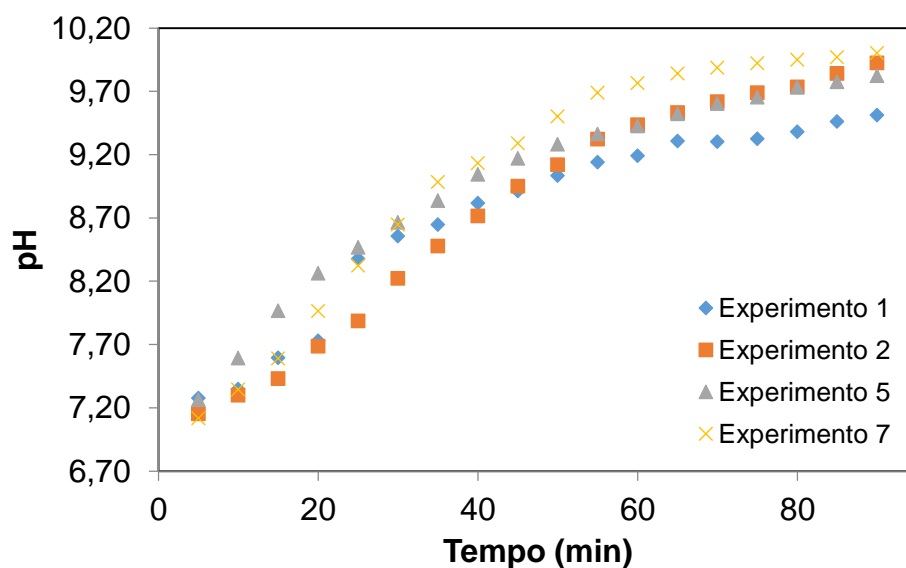
## ANEXOS

**ANEXO A – Monitoramento do pH nos 7 experimentos realizados. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



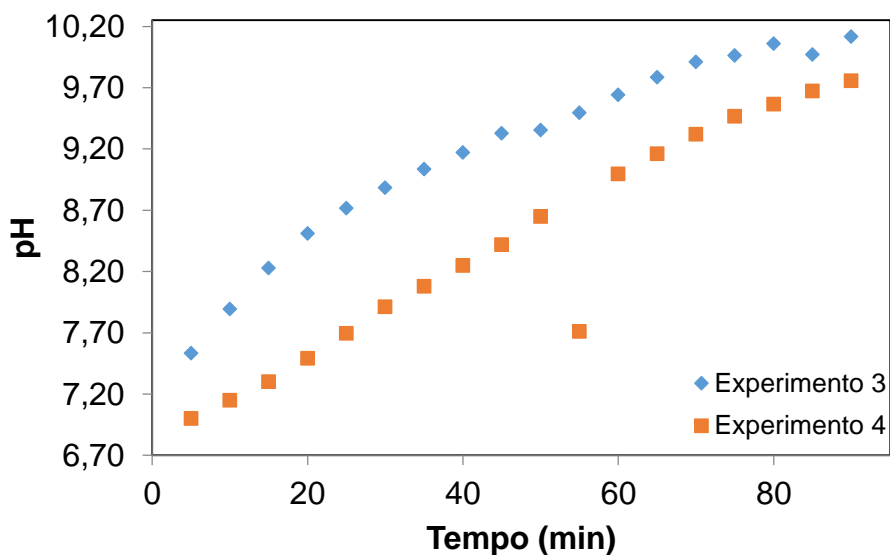
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO B – Comparação entre as variações de pH nos experimentos 1, 2, 5 e 7. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



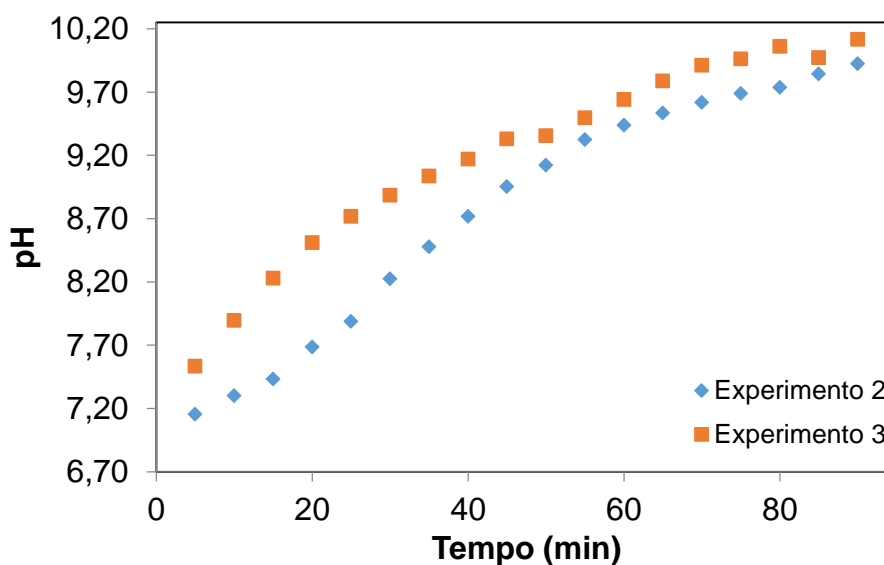
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO C – Comparação entre as variações de pH nos experimentos 3 e 4. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



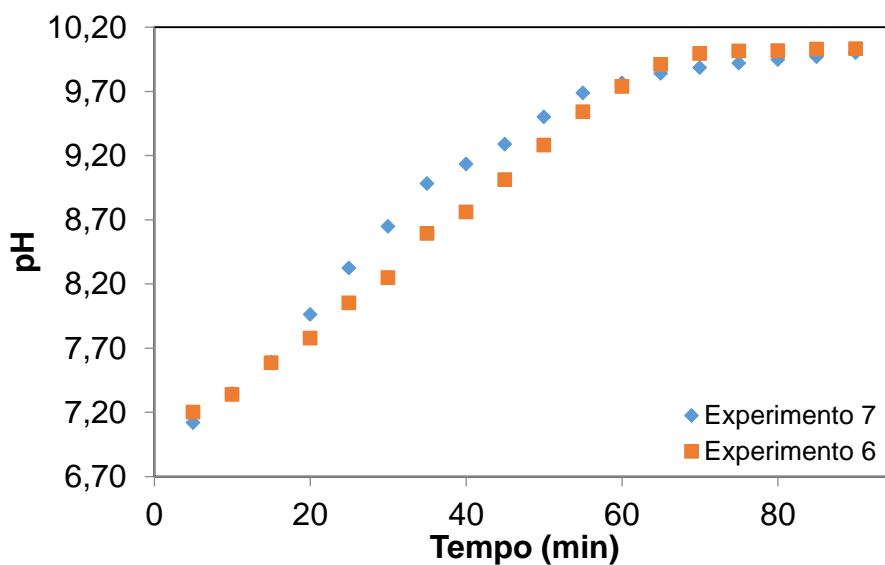
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO D – Comparação entre as variações de pH nos experimentos 2 e 3. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



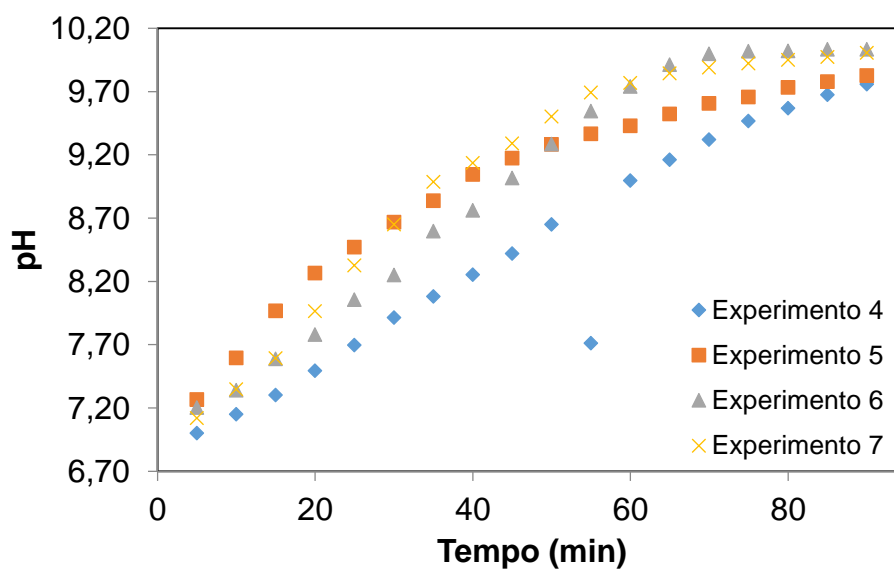
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO E – Comparação entre as variações de pH nos experimentos 6 e 7. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



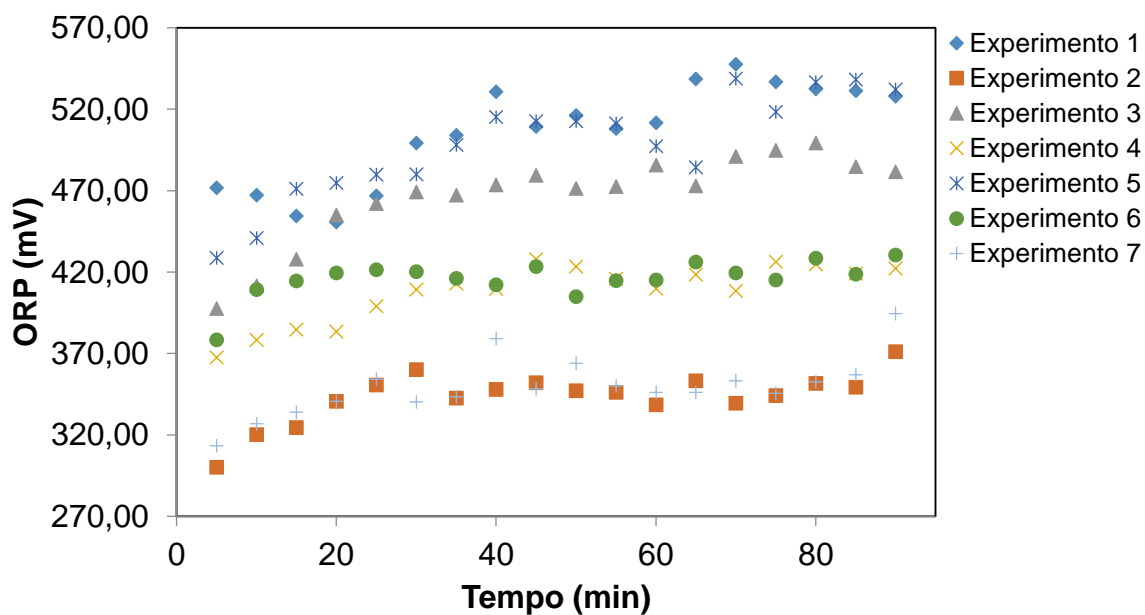
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO F – Comparação entre as variações de pH nos experimentos 4, 5, 6 e 7. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



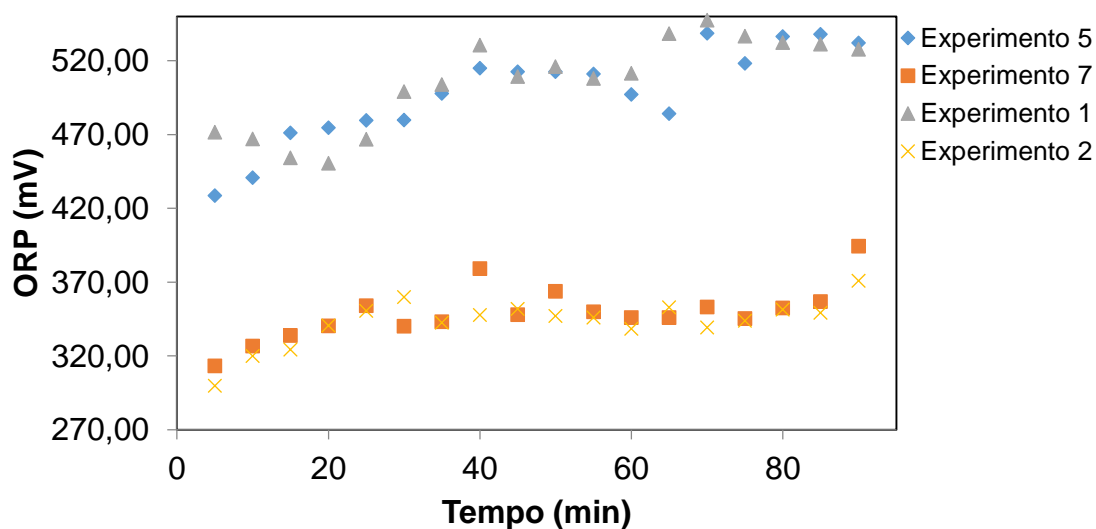
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO G – Monitoramento do ORP nos 7 experimentos realizados. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



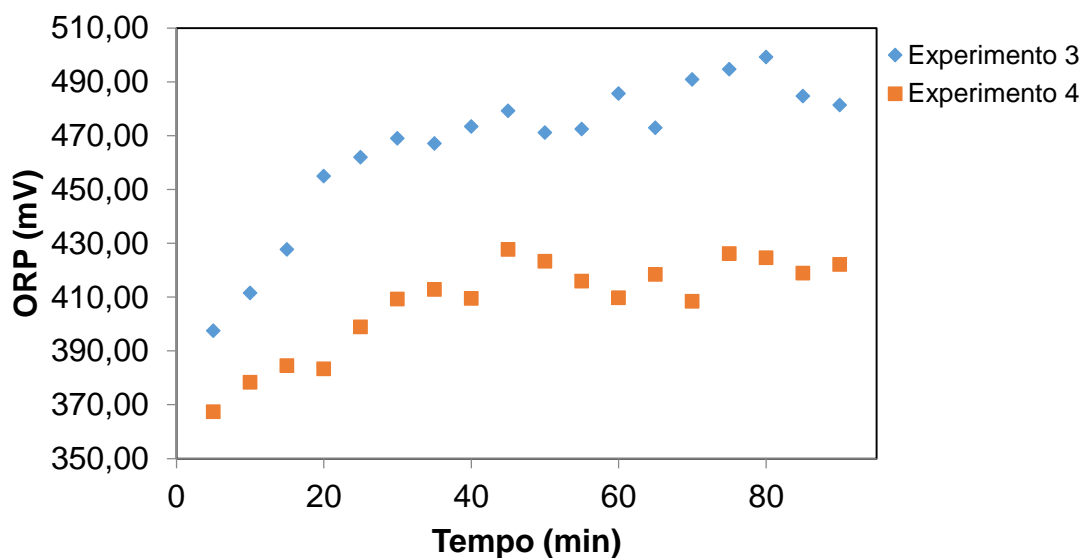
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO H – Comparação entre as variações de ORP nos experimentos 1, 2, 5 e 7. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



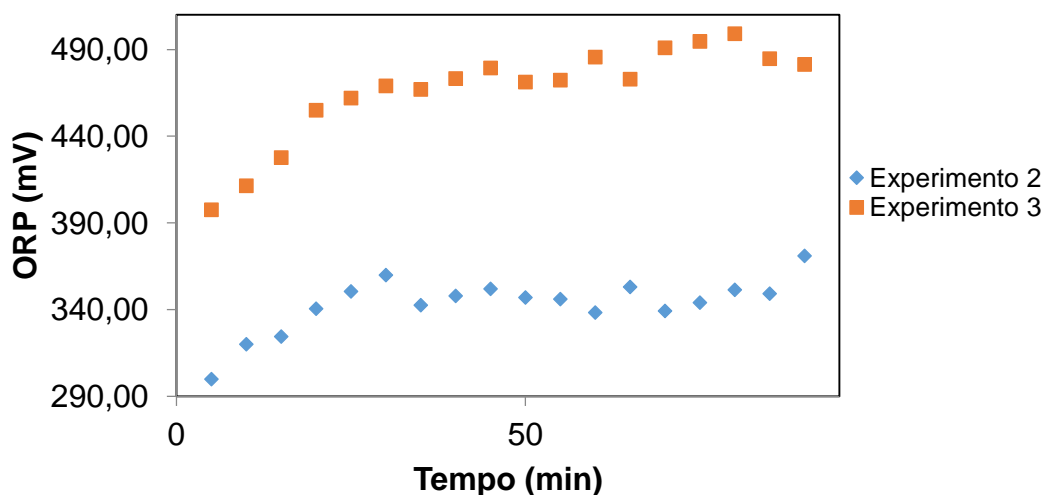
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO I – Comparação entre as variações de ORP nos experimentos 3 e 4. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



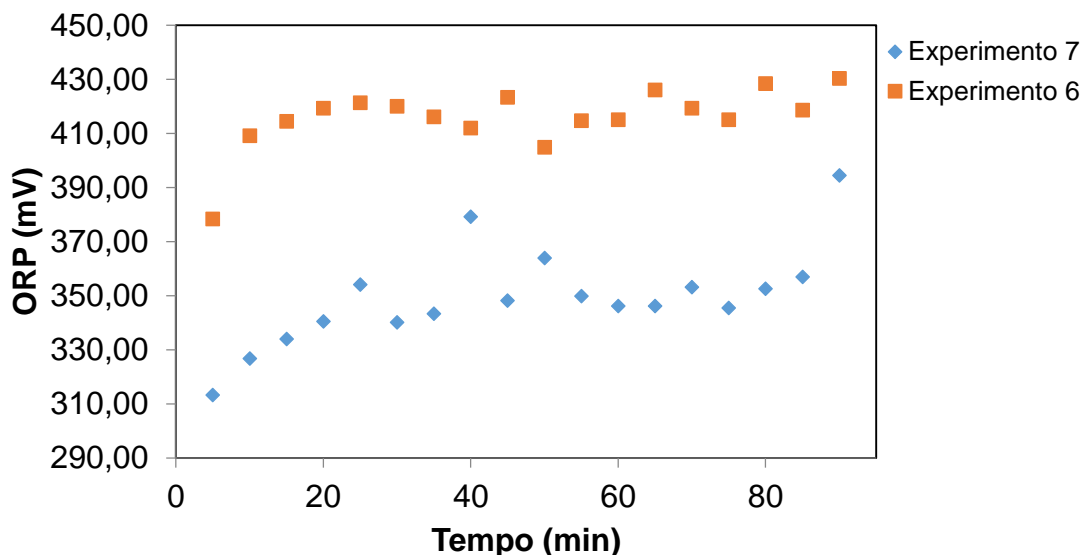
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO J – Comparação entre as variações de ORP nos experimentos 2 e 3. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



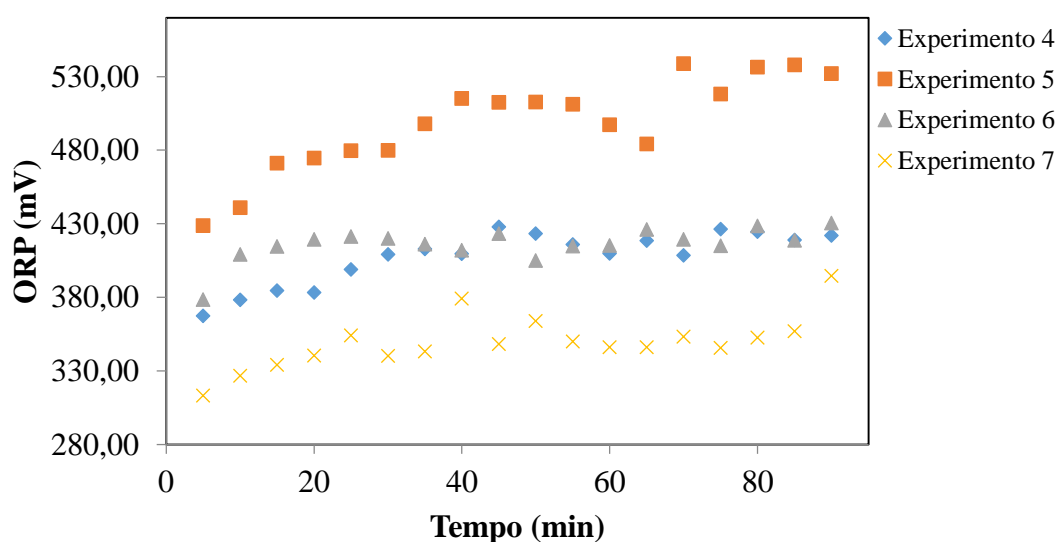
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO K – Comparação entre as variações de ORP nos experimentos 6 e 7. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



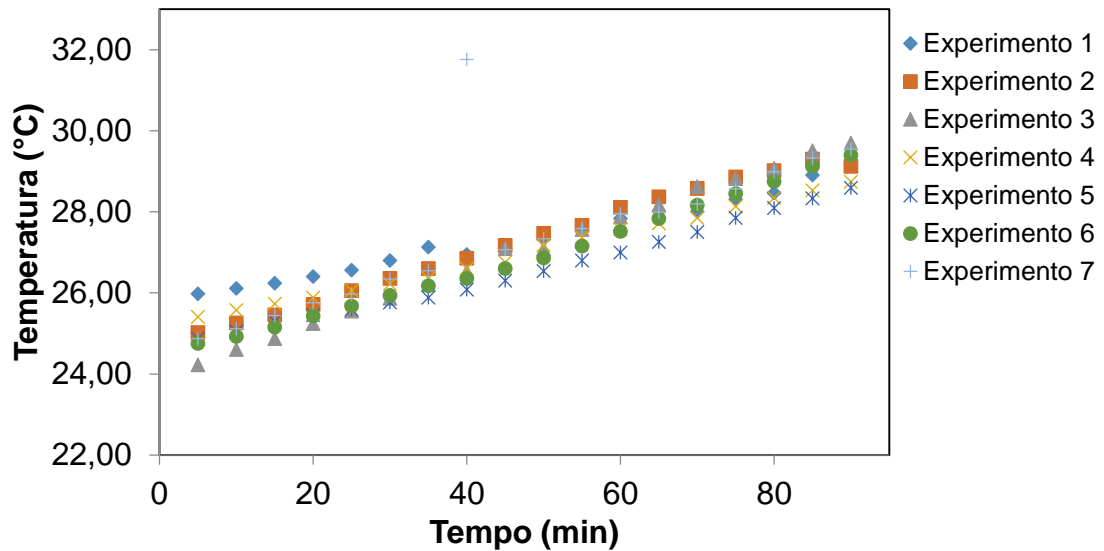
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO L – Comparação entre as variações de ORP nos experimentos 4, 5, 6 e 7. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



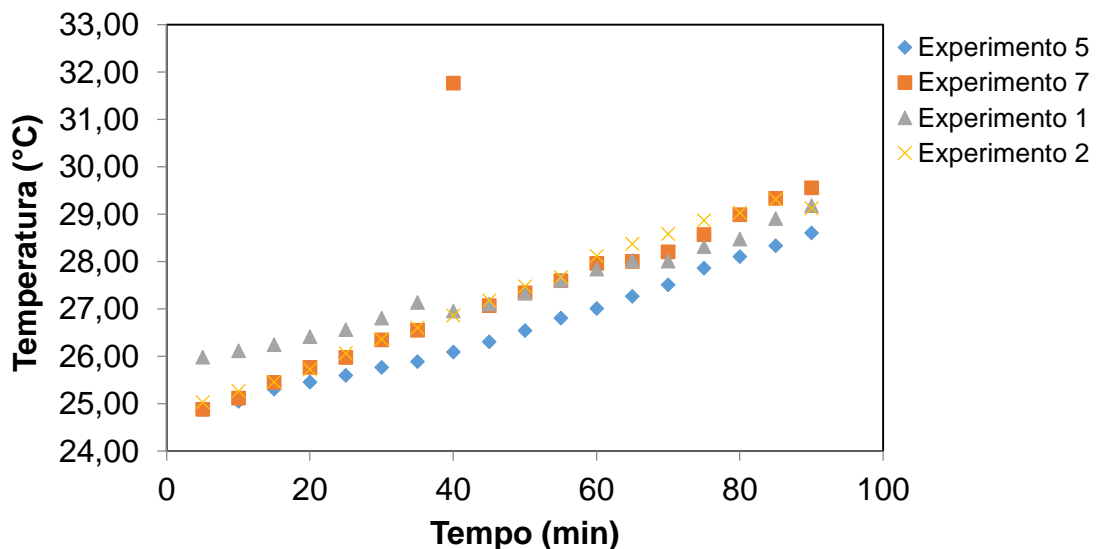
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO M – Monitoramento da temperatura nos 7 experimentos realizados. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

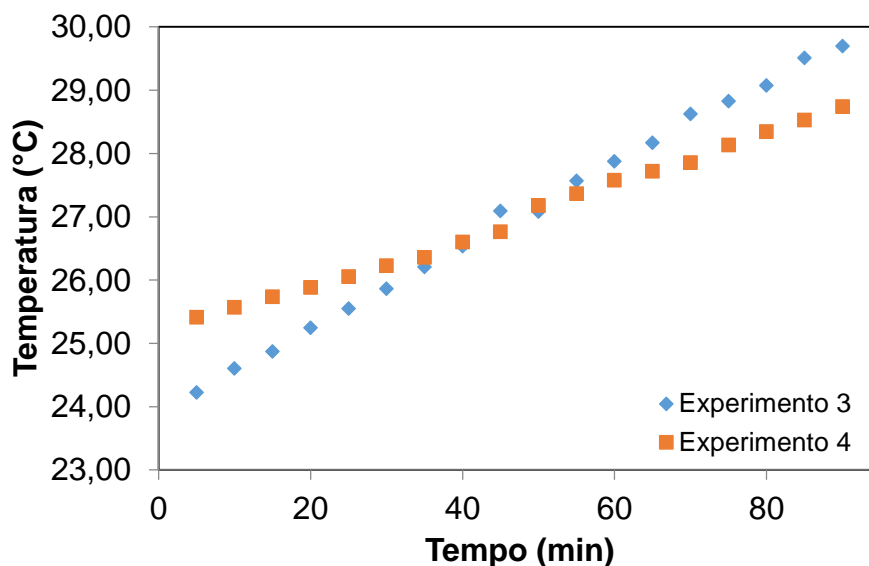
**ANEXO N – Comparação entre as variações de temperatura nos experimentos 1, 2, 5 e 7. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

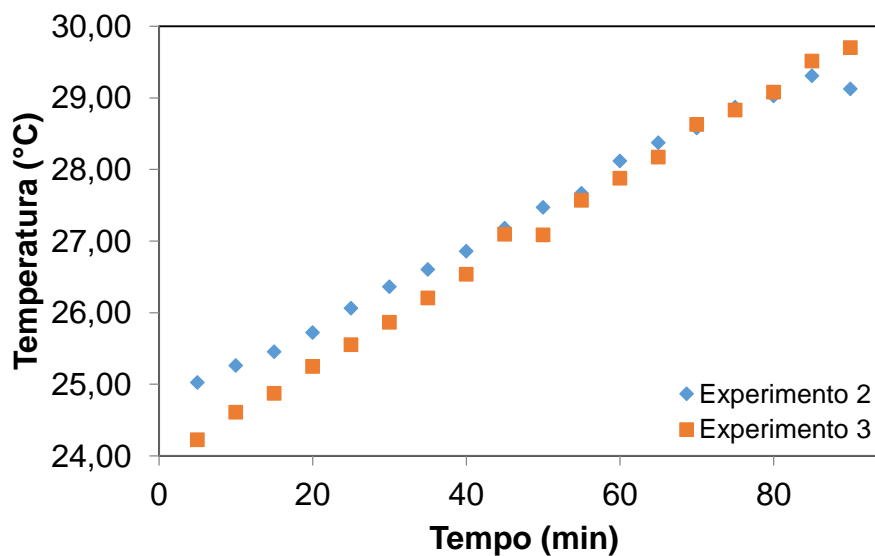


**ANEXO O – Comparação entre as variações de temperatura nos experimentos 3 e 4. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



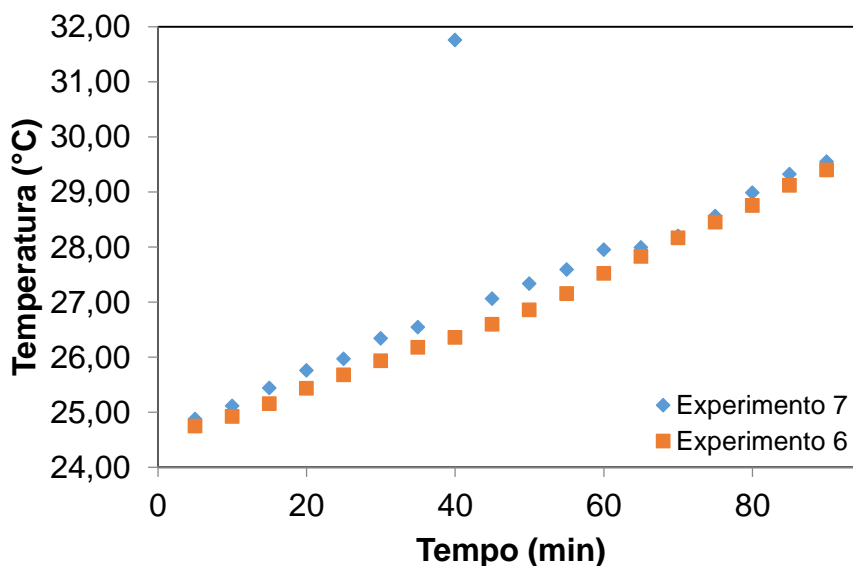
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO P – Comparação entre as variações de temperatura nos experimentos 2 e 3. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



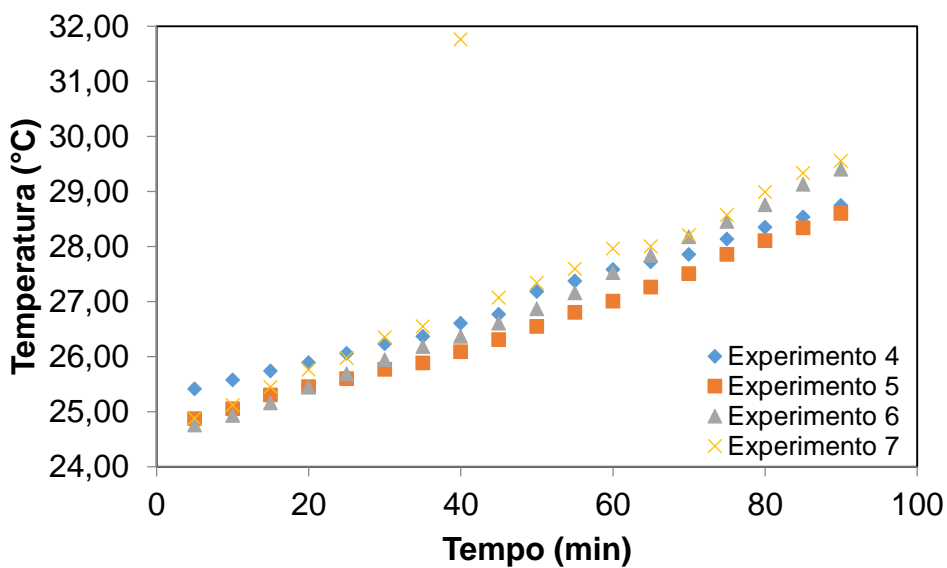
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO Q – Comparação entre as variações de temperatura nos experimentos 6 e 7. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



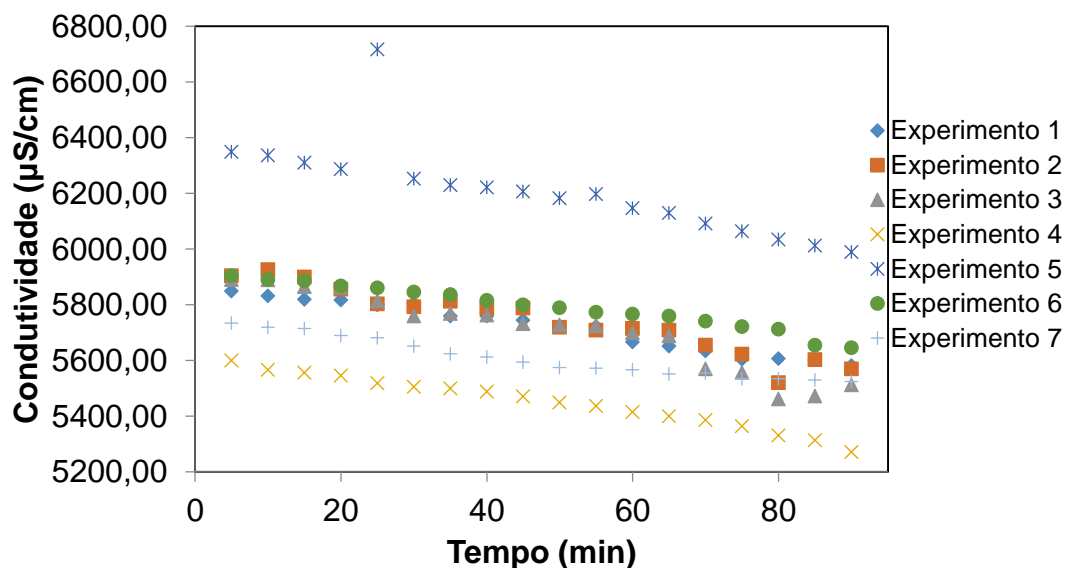
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO R – Comparação entre as variações de temperatura nos experimentos 4, 5, 6 e 7. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



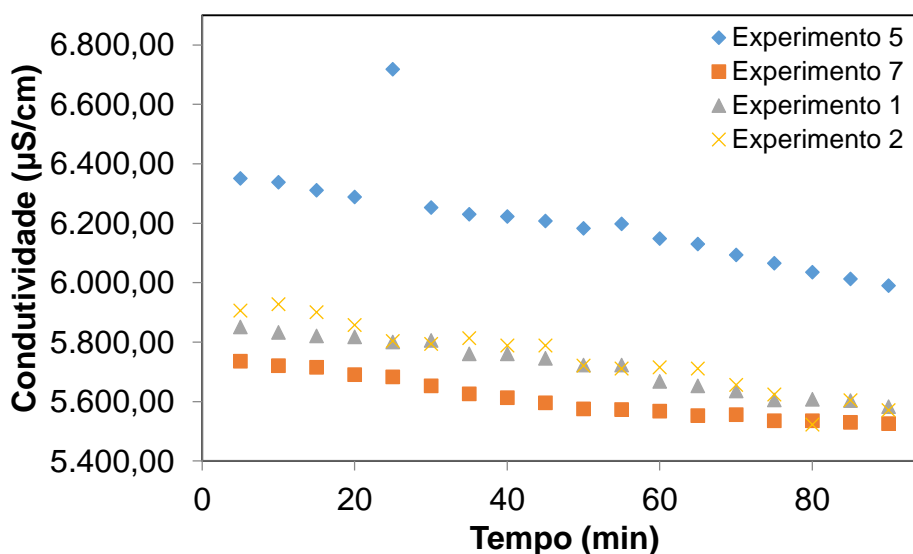
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO S – Monitoramento da condutividade nos 7 experimentos realizados. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



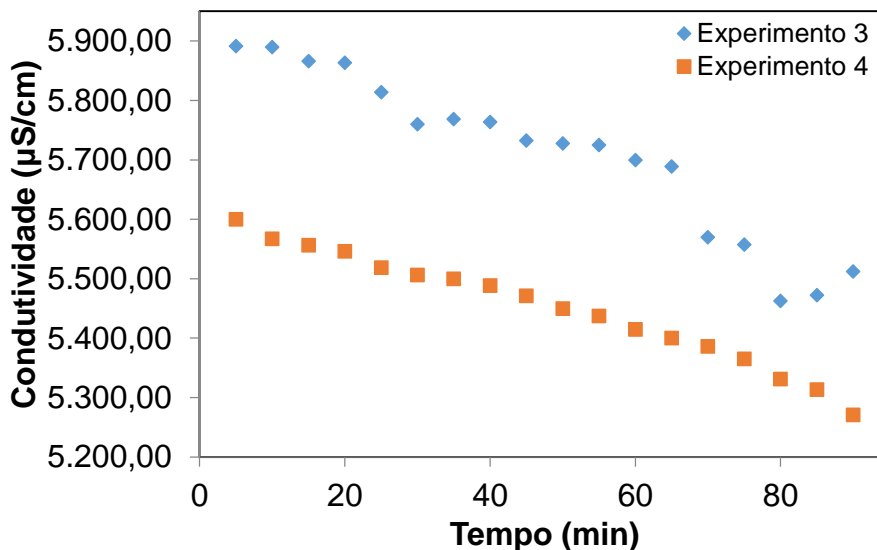
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO T – Comparação entre as variações de condutividade nos experimentos 1, 2, 5 e 7. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



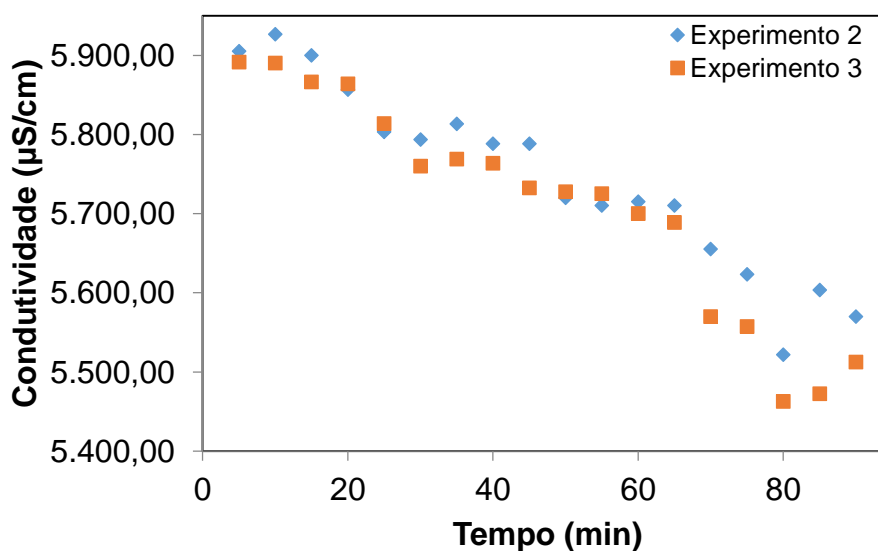
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO U – Comparação entre as variações de condutividade nos experimentos 3 e 4. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



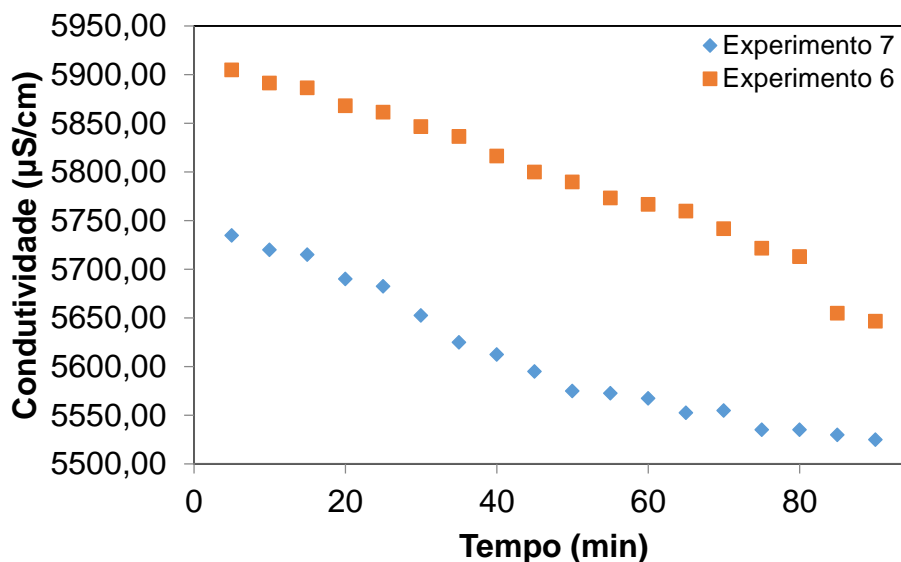
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO V – Comparação entre as variações de condutividade nos experimentos 2 e 3. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



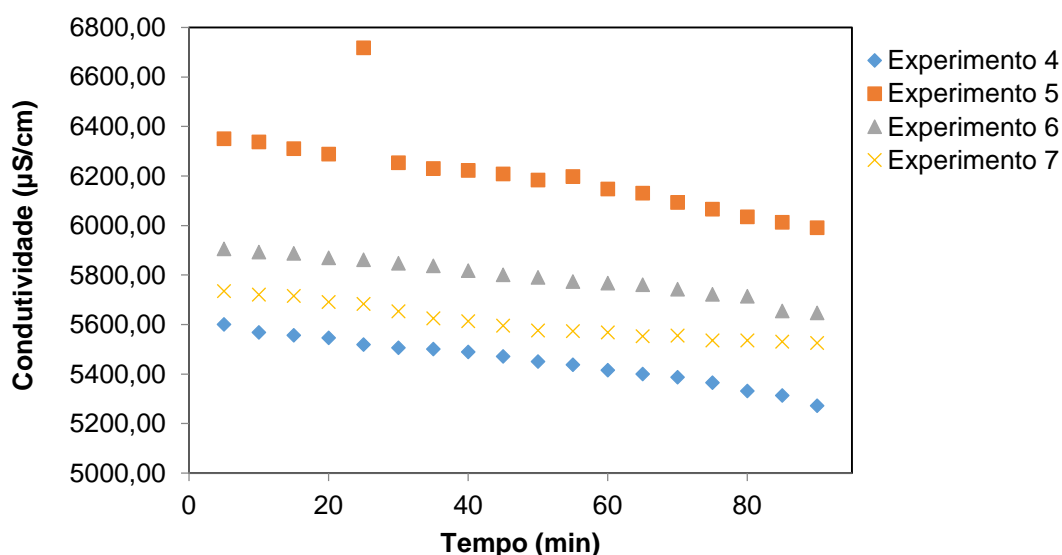
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO X – Comparação entre as variações de condutividade nos experimentos 6 e 7. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

**ANEXO W – Comparação entre as variações de condutividade nos experimentos 4, 5, 6 e 7. Aplicando 13,8 V, tempo de 90 minutos, 4 placas espaçadas por 1 mm, volume de 3,0 L.**



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.