

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

ITAMAR GILI

**TRATAMENTO DE EFLUENTES POR ELETRÓLISE:
ESTUDO DE CASO PARA EFLUENTES TÊXTEIS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

**FLORIANÓPOLIS
2015**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Gili, Itamar

Tratamento de Efluentes por Eletrólise: Estudo de Caso para Efluentes Têxteis / Itamar Gili; orientador, Humberto Gracher Riella – Florianópolis, SC, 2015.

102 p.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química.

Inclui Referências

1. Engenharia Química. 2. eletrólise. 3. eletrofloculação. 4. efluentes têxteis. I. Riella, Humberto Gracher. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Itamar Gili

**TRATAMENTO DE EFLUENTES POR ELETRÓLISE:
ESTUDO DE CASO PARA EFLUENTES TÊXTEIS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 14 de abril de 2015.

Prof. Ricardo Antônio Francisco Machado
Coordenador do Curso

Prof. Humberto Gracher Riella, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Banca Examinadora:

Profa. Elita Fontenele Urano de Carvalho, Dra.
Banca Examinadora
IPEN/USP

Prof. Márcio Antônio Fiori, Dr.
Banca Examinadora
UNOCHAPECÓ

Prof. Nivaldo Cabral Kuhnen, Dr.
Banca Examinadora
Universidade Federal de Santa Catarina

A meu Pai (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A CAPES,

Ao Orientador Prof. Riella pelas agradáveis conversas “orientativas”,

A Profª. Selene pela dedicação e carinho com seus alunos,

Aos colegas da UFSC, em especial ao Castro (*in memorian*),

Ao Edevilson pela prestatividade e paciência,

Ao Prof. Ricardo pelo bom senso e organização;

Ao meu pai (*in memorian*), sem o qual, nenhum dos anteriores eu teria conhecido.

Qualquer tecnologia suficientemente
avançada é indistinguível de magia.

*“Any sufficiently advanced technology
is indistinguishable from magic”.*

(Arthur C. Clarke, 1998)

RESUMO

Neste estudo são avaliados os mecanismos, critérios e parâmetros utilizados no tratamento de efluentes têxteis, exclusivamente pela técnica de eletrólise, também conhecida como eletrofloculação, em uma estação de tratamento de efluentes industriais, com vazão de 70 m³/h, instalada em uma indústria têxtil na cidade de Brusque/SC. A estação foi monitorada através de laudos e análises efetuados por laboratório especializado onde os dados foram comparados com ensaios de bancada, buscando-se o melhor ajuste dos parâmetros operacionais. O sistema instalado na indústria demonstra ser funcional em laboratório, mas seu verdadeiro potencial foi prejudicado por deficiências de projeto nas operações unitárias anteriores e posteriores ao reator eletrolítico, que mesmo subdimensionado, mostrou-se de grande eficiência, atendendo a legislação ambiental na totalidade. Conclui-se que a técnica é indicada para situações onde não é possível a instalação de estações de tratamento convencionais, baseadas em lodos ativados e usa de reduzido espaço, baixo investimento inicial e de pequeno tempo de residência.

Palavras-chave: eletrólise, eletrofloculação, efluentes têxteis.

ABSTRACT

In this study are evaluated the mechanisms, criteria and parameters used to treat textile effluents exclusively by electrolysis technique, also known as eletrofloculação in a treatment plant, industrial wastewater with a flow rate of $70 \text{ m}^3 / \text{h}$, installed in a textile industry in the city of Brusque / SC. The station was monitored through reports and analyzes made by specialized laboratory where the data were compared with bench trials, seeking the best fit of the operating parameters. The system installed in the industry proves to be functional in the laboratory, but its true potential has been hampered by design deficiencies in the previous unit operations and after the electrolytic reactor, even undersized, proved to be very efficient, meeting environmental legislation in full. It is concluded that the technique is suitable for situations where it is not possible to install conventional treatment plants based on activated sludge and use of small space, low initial investment and short residence time.

Keywords: electrolysis, electroflocculation, textile effluents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Log da concentração Fe (III) em função do pH.....	41
Figura 2 - Log da concentração (II) em função do pH.	42
Figura 3 - Influência do pH remoção do corante "Orange II".....	43
Figura 4 - Remoção da cor em função do pH inicial.....	44
Figura 5- Influência do pH inicial com eletrodos de Fe e Al.	44
Figura 6 – Efeito do material do eletrodo na remoção de cromo.	47
Figura 7 – Efeito do pH na remoção de fosfato e amônia.	50
Figura 8 – Mecanismos de eletroxidação do leucoíndico a índico.	54
Figura 9 - Mecanismo de redução do corante "reative black 5".....	55
Figura 10 - Diagrama de blocos da ETE.	62
Figura 11 - Células eletrolíticas instaladas.....	63
Figura 12 - Correlação da redução da DQO com a redução da DBO....	68
Figura 13 - Fotômetro e reator térmico utilizados para DQO.	69
Figura 14 - Ajuste do pH da solução.....	69
Figura 15 - Célula eletrolítica de bancada.....	70
Figura 16 - Diagrama Pourbaix para ferro.	82
Figura 17 - Diferença observada pela variação do pH inicial.	83
Figura 18 - Comparação em diferentes tempos de reação.....	83
Figura 19 - Substituição dos eletrodos, no detalhe, entupimento.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre processo eletrolítico e lodos ativados.....	59
Tabela 2- Equipamentos utilizados nas análises terceirizadas.	64
Tabela 3 - Tabela 3 - Correlação dos parâmetros de entrada pelo metodo Pearson product-moment (Action®).....	66
Tabela 4 - Correlação dos parâmetros de eficiência pelo metodo Pearson product-moment (Action®).....	67
Tabela 5 - Valores médios obtidos pelo laboratório externo.....	71
Tabela 6 - Remoção de alumínio.....	72
Tabela 7 - Remoção de cromo.....	72
Tabela 8 - Remoção de nitrogênio em mg/L de N.	73
Tabela 9 - Remoção de fósforo em mg/L de P.....	74
Tabela 10 - Remoção de cor (Pt Co).	74
Tabela 11 - Análises de ST na entrada e saída do efluente (mg/L).	75
Tabela 12 - Remoção de surfactantes (mg/L).....	77
Tabela 13 - Remoção de óleos e graxas totais (mg/L).	78
Tabela 14 - Remoção de óleos e graxas minerais (mg/L).	78
Tabela 15 - Dados do efluente bruto em ensaio de bancada.	79
Tabela 16 - Caracterização média do efluente bruto em bancada.	79
Tabela 17 - Limites inferiores e superiores da matriz de planejamento.	80
Tabela 18 - Matriz dos resultados dos ensaios de bancada (série C).....	80
Tabela 19 - Matriz dos resultados dos ensaios de bancada (série D). ...	80
Tabela 20 - Matriz de planejamento dos ensaios (rem. DQO média). ..	81
Tabela 21 - Efeito dos fatores nos resultados dos ensaios de bancada. .	81
Tabela 22 – ST (mg/L) nas amostras brutas e tratadas em bancada.	85
Tabela 23 - Consumo de eletrodo nos ensaios de bancada (mg).....	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio
DQO – Demanda química de oxigênio
ETE – Estação de tratamento de efluentes
MTE – Ministério do Trabalho e Emprego
ST – Sólidos totais
STF – Sólidos totais fixos
STV – Sólidos totais voláteis

LISTA DE SÍMBOLOS

A – Ampere
cm – centímetro
g – grama
h – hora
kg - kilograma
L – Litro
m – metro
m² - metro quadrado
m³ – metro cúbico
mg – miligrama
mL – mililitro
°C – Grau Cécius
s – segundo
V – Volt

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 Objetivos	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL	29
2.1.1 O processo de tingimento	29
2.1.2 Geração de efluentes	34
2.2 TRATAMENTO CONVENCIONAL	37
2.3 O PROCESSO DE ELETRÓLISE	37
2.3.1 Aspectos históricos da eletrólise	38
2.3.2 Mecanismos eletroquímicos	39
2.3.3 Vantagens e desvantagens da eletrocoagulação	57
2.3.4 Comparação entre o processo eletrolítico e lodo ativado	58
2.4 JUSTIFICATIVAS DO SISTEMA ADOTADO	59
3 MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1 PARÂMETROS DE PROJETO E CONTROLE EXISTENTES ...	61
3.2 PARÂMETROS DE MONITORAMENTO	63
3.3 ANÁLISES EM LABORATÓRIO ESPECIALIZADO	64
3.3.1 CORRELAÇÃO DA DQO COM PARÂMETROS ANALÍTICOS	65
3.5 ANÁLISES EFETUADAS NA INDÚSTRIA	68
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1 PANORAMA GERAL DO SISTEMA	71
4.1.1 Metais	72
4.1.2 Nitrogênio e fósforo	73
4.1.3 Cor	74
4.1.4 Sólidos	75
4.1.5 Surfactantes	77
4.1.6 Óleos e graxas	78
4.2 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS INICIAIS	79
4.2.1 Efeito da temperatura inicial	81
4.2.2 Efeito do pH de entrada	82
4.2.3 Efeito do tempo de residência	83
5 CONCLUSÃO	87
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
REFERÊNCIAS	91

1 INTRODUÇÃO

Os art. 170 e 225 da Constituição da República Federativa do Brasil (BRASIL, 1988) são conciliados pelo princípio do desenvolvimento sustentável, cuja premissa é que não há atividade econômica sem impacto ambiental, o que estabeleceu uma presunção: toda obra é causadora de impactos ambientais significativos. Cabe ao proponente, a responsabilidade pela mitigação de tais impactos, pelo emprego de tecnologias e procedimentos operacionais e de monitoramento, que assegurem a menor interferência ao meio ambiente como um todo.

A atividade humana, seja ela industrial ou não, é um grande agente gerador de poluentes. Corantes, óleos, graxas e muitos outros subprodutos acarretam diversos problemas ao meio ambiente, sendo que uma importante parcela do processo de contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo, das indústrias químicas, têxteis, farmacêuticas, da agricultura, esgotos sanitários e resíduos domésticos.

A indústria têxtil, em especial, apresenta como característica, a produção de poluentes nos três estados físicos da matéria. No entanto, o efluente líquido gerado por esse ramo industrial, em virtude do grande volume, requer maior atenção por apresentar grande potencial de danos ao meio ambiente (COLLINS, 1989).

Como os danos ambientais são de difícil mensuração, e suas consequências podem ser presentes e/ou futuras, os órgãos ambientais e o Poder Público como um todo utilizam-se do princípio da precaução, através do rigorosa avaliação e monitoramento de parâmetros estabelecidos em leis, normas ou regulamentações, quais não devem flexibilizadas ou toleradas, *pseudo* justificado pelo —desenvolvimento”, muitas vezes de interesses estritamente econômicos.

A Política Nacional de Recursos Hídricos instituída no Brasil pela Lei Federal 9.433 em janeiro de 1997, tem como um dos objetivos, assegurar à atual e às futuras gerações, a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos.

A Lei Estadual 9.748/94 de Santa Catarina, também principia que, de todas as utilizações dos recursos hídricos que afetem sua disponibilidade qualitativa ou quantitativa, ressalvadas aquelas de caráter individual, para satisfação de necessidades básicas da vida, ficam sujeitas a prévia aprovação do órgão competente.

A resolução CONAMA 430/2011 regulamenta que o lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora, somente poderá ser efetuado

diretamente a um corpo receptor, após o devido tratamento, desde que obedçam a padrões e exigências desta resolução e outras vigentes.

As águas residuais provenientes das indústrias têxteis impõem sérios problemas ambientais e correspondem a uma das principais fontes de contaminação aquosa. O tingimento e as operações de acabamento da indústria têxtil produzem grandes quantidades de resíduos com elevadas cargas orgânica e inorgânica, além de coloração.

Estas águas residuárias possuem também grande quantidade de surfactantes e agentes *quelantes* que podem provocar a eutrofização, além de perturbações na vida aquática. Em vista da escassez dos recursos hídricos disponíveis, diversas alternativas e novas tecnologias têm sido desenvolvidas para o tratamento destes poluentes (AQUINO NETO, 2011).

O sistema de tratamento convencional, baseado em lodos ativados e acabamento físico-químico, emana grande investimento inicial, grande área para construção, é sensível a variações climáticas, a temperatura, e apresenta alta sensibilidade a substâncias incomuns, que podem ser tóxicas ao meio biológico e envenenar todo o tratamento. Também há de se considerar o grande consumo de insumos químicos e geração de lodo.

Na impossibilidade da aplicação do tratamento convencional biológico aos efluentes têxteis, surgem alternativas tecnológicas que prometem minimizar os investimentos iniciais, economia financeira operacional, e padrões de lançamento adequados frente a legislação ambiental. Uma destas tecnologias, objeto deste trabalho, consiste na aplicação da técnica de eletrólise, para tratamento de efluentes.

Neste trabalho, serão apresentados e discutidos os critérios e parâmetros de projeto de uma estação de tratamento de efluentes têxteis que utiliza exclusivamente a técnica de eletrólise, em uma indústria têxtil do estado de Santa Catarina, que opera a uma vazão média de 70 m³/h. Também serão discutidos e apresentados os possíveis mecanismos eletroquímicos que são confrontados com os dados e análises físico-químicas do efluente. Ao final, verifica-se que ajustes operacionais nas operações unitárias do sistema instalado são necessárias, mas que a técnica de eletrólise mostra-se promissora e de grande eficiência.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é a avaliação dos os mecanismos, critérios e parâmetros utilizados no tratamento de efluentes têxteis, exclusivamente pela técnica de eletrólise, também conhecida como eletrofloculação, em uma estação de tratamento de efluentes industriais, com vazão de 70 m³/h, instalada em uma indústria têxtil na cidade de Brusque/SC.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL

As indústrias têxteis constituem fator de grande importância na economia brasileira. O estado de Santa Catarina destaca-se a nível nacional neste setor, possuindo um amplo e diversificado parque fabril, sendo o segundo maior polo têxtil, em volume de produção, do Brasil (HASSEMER, 1999).

A indústria têxtil em Santa Catarina, representa mais de 12% de todas as atividades da indústria da transformação para o setor têxtil nacional, possuindo mais de 16 mil estabelecimentos. Em Brusque, município localizado as margens do Rio Itajaí-mirim, a indústria têxtil representa cerca de 21% das atividades industriais, com mais de 1400 indústrias têxteis instaladas, representando pouco mais de 16% do setor catarinense e mais de 1% do setor nacional. Somente no município de Brusque, há geração de mais de 17 mil empregos formais diretos (BRASIL-MTE, 2014).

Sendo um dos maiores consumidores industriais de água, variando de 120 a 180 litros por metro de tecido acabado (SOUTO SILVA, 2007), a indústria têxtil gera grandes preocupações ambientais devido ao volume de efluentes gerado e de suas características físico-químicas.

2.1.1 O processo de tingimento

Tingimento é o processo de aplicação de corantes aos substratos têxteis, a fim de modificar ou adicionar uma cor aos mesmos. É a etapa mais complexa dentro das operações de beneficiamento por envolver uma grande variedade de corantes e auxiliares de tingimento.

O material a tingir é o determinante de todo o processo. Não há corante que tinga todas as fibras existentes, assim como não há fibra que possa ser tingida por todos os corantes.

Em geral, o processo de tingimento compreende três fases: montagem, fixação e tratamento final.

A montagem é a fase em que o corante é transferido da solução para a superfície da fibra, podendo ser feita por esgotamento ou impregnação.

No processo de esgotamento o tecido fica longo tempo em contato com o banho de tingimento e a relação de banho é alta - até 1:30, ou seja, 30 litros de água por kg de tecido - (CEPIS, 1999). A solução de corante entra em contato com o tecido, que tem sua tensão superficial reduzida por tensoativos, e dependendo da afinidade com a fibra, reage ou se liga a esta de outra forma.

No processo de impregnação, o corante é forçado a entrar em contato com a fibra através de uma força mecânica: o tecido é prensado por dois rolos (foulard) após ter entrado em contato com um banho de corante. Então ele é enrolado e coberto para a complementação da reação (pad-batch). Nesta etapa, uma umectação homogênea do material têxtil é muito importante para se obter um tingimento uniforme porque nos primeiros minutos de tingimento a velocidade de montagem do corante é muito alta devido à alta concentração do corante no banho e à baixa ocupação dos sítios reativos da molécula da fibra.

A fixação pode ocorrer pela reação entre o corante e o tecido, pela montagem do corante insolúvel na forma solubilizada ou pela alteração da fibra de um estado dilatado para um mais fechado (fixação por impedimento físico).

A última etapa é o tratamento final que consiste numa lavagem a quente com detergentes para retirar o excesso de corantes, seguido pelo enxágue em banhos correntes. Isto evita que o corante que não se fixou à fibra venha a se soltar no momento em que o tecido fique umedecido novamente, que pode ser pelo suor ou pela lavagem, manchando outras roupas no mesmo banho.

O alto grau de adsorção é função de vários fatores como tempo, temperatura, pH e auxiliares químicos. Entre os auxiliares químicos, os tensoativos têm especial importância. Podem vir misturados ao corante na forma líquida para facilitar a dispersão do corante insolúvel, ou serem usados para homogeneizar, apressar a umectação, etc.

2.1.1.1 Corantes

Os corantes são, em geral, moléculas pequenas que contêm dois componentes principais: o cromóforo, responsável pela cor e o grupo funcional, que liga o corante à fibra. A escolha do corante adequado deve satisfazer as seguintes características:

- Afinidade – o corante deve fazer parte integrante da fibra após o tingimento;

- Igualização – a cor obtida deve ser uniforme em toda a extensão do material têxtil;
- Solidez – resistência aos agentes desencadeadores de desbotamento como a lavagem, suor, água clorada, luz, etc.;
- Economia – não ultrapassar as quantidades estritamente necessárias de corantes, produtos auxiliares e tempo de realização.

Do ponto de vista de tinturaria, os corantes podem ser classificados em:

- Corantes ácidos;
- Corantes básicos;
- Corantes complexo metálico 1:1 e 1:2 para lã;
- Corantes ao cromo;
- Corantes dispersos;
- Corantes diretos ou substantivos
- Corantes azoicos ou naftóis;
- Corantes à cuba ou à tina;
- Corantes ao enxofre;
- Corantes reativos;
- Pigmentos.

Os corantes ácidos, ao cromo, complexo metálico e básicos são utilizados no tingimento de fibras proteicas como a lã e a seda, as acrílicas e as poliamídicas.

Corantes dispersos são utilizados em todas as fibras hidrofóbicas, sendo praticamente os únicos utilizados no tingimento de poliéster. Considerados insolúveis em água, apresentam uma ligeira solubilidade, permitindo o tingimento por esgotamento com o auxílio de agentes dispersantes. Como as fibras de poliéster apresentam um fraco inchamento, para tingi-las são utilizadas máquinas pressurizadas e altas temperaturas (120 – 140° C), ou sob pressão atmosférica com o auxílio de "carriers" - substâncias que permitem o inchamento da fibra. Neste ponto, o corante penetra por capilaridade na fibra permanecendo nela quando ela voltar ao normal, no resfriamento.

Na Alemanha, "carriers" (orto-fenilfenol), não é mais usado em tingimentos de poliéster, sendo utilizado apenas o tingimento a alta temperatura (AGUIAR e SCHONBERGER, 1995).

As fibras celulósicas possuem a maior gama de corantes disponíveis:

Corantes diretos ou substantivos apresentam grande afinidade com o algodão e fibras celulósicas em geral. São solúveis em água e

ligam-se às fibras por ligações de Van der Waals. Devido à alta solubilidade, são normalmente aplicados na presença de um eletrólito (cloreto de sódio ou sulfato de sódio) que aumentam a força iônica do meio, facilitando a aproximação das moléculas de corante com a fibra. O tingimento deve começar a frio, sem eletrólito, aquecendo gradualmente e adicionando o eletrólito posteriormente. A temperatura de máxima afinidade varia de corante para corante, diminuindo a afinidade com o aumento da temperatura. Ao ser imerso o material fibroso numa solução de corante direto, as partículas de corante se adsorvem na superfície externa, difundindo pelos canais capilares formados pelo espaçamento das fibras. A adsorção continua até o equilíbrio entre o corante em solução e a da fibra. O processo de tingimento utilizado é o de esgotamento. Processos por impregnação são menos frequentes devido a elevada afinidade desses corantes.

Os corantes diretos são baratos e de fácil aplicação. Apresentam razoável solidez à luz e medíocre solidez à lavagem. Para melhorar a solidez podem ser realizados alguns pós tratamentos de fixação, onerando o produto final. Os tratamentos são:

- Lavar em água dura após tingir – há formação de sais de cálcio ou magnésio do corante, que são insolúveis.
- Formação de complexo metálico – através de um tratamento com um sal de cobre (sulfato de cobre) a 1% sobre o peso do artigo em meio ácido por meia hora a 50°C. Este tratamento também pode ser feito com um composto de cromo.
- Tratamento com produtos à base de formaldeído – que permite a reação de reticulação entre as moléculas de corante.
- Tratamento com produto catiônico – como o corante tem um caráter aniônico, forma-se um complexo.

Os corantes azóicos, são obtidos sinteticamente nas fibras, no momento do tingimento. Primeiramente, impregna-se o tecido com o naftol, composto aromático insolúvel em água, mas solúvel em hidróxido de sódio, formando naftalato de sódio, que reage com a celulose. Retira-se o excesso de umidade e trata-se com uma base diazotada estabilizada ou formada através de uma base insolúvel em água, mas solubilizada através do nitrito de sódio e ácido clorídrico. Faz-se então a montagem da base sobre o material têxtil naftalado. Esta ligação do naftol com a base é denominada copulação e se dá a frio em pH variando de 4 a 8. É fundamental eliminar todo o corante azóico insolúvel que se formou no exterior das fibras. Trata-se então com bissulfito de sódio em meio ácido, seguido de ensaboamento

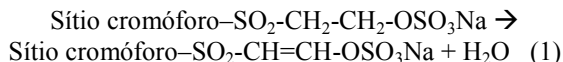
inicialmente a 60°C e depois à ebulição, em meio alcalino. A solidez é ótima à lavagem e à fricção, mas satisfatória à luz.

Os corantes à cuba são insolúveis em água, mas através da redução com hidrossulfito de sódio, em meio alcalino, transformam-se em leuco derivados – substância solúvel e que têm afinidade com a fibra celulósica. Esta substância apresenta uma tonalidade mais clara que o corante original, mas por oxidação que pode ocorrer lentamente ao ar ou rapidamente com um oxidante (normalmente peróxido de hidrogênio), regenera-se o corante à cuba, insolúvel, que fica retido no interior da fibra. Após o tingimento, faz-se um enxágue com água fria. Faz-se em seguida um novo enxágue e ensaboamento à ebulição com um detergente e carbonato de cálcio para eliminar o corante insolúvel que ficou no exterior da fibra e reordenar as moléculas do corante no interior da fibra. É nesta etapa que se produz a verdadeira tonalidade. Para finalizar, novos enxágues com água quente e fria. Os corantes à cuba são os mais antigos e os que apresentam o maior índice de solidez em geral. O corante mais conhecido nesta classe é o índigo. O tingimento é normalmente feito por impregnação.

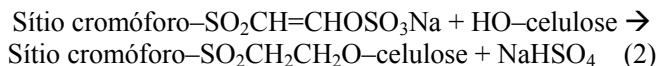
Corantes ao enxofre, apresentam o enxofre na forma dissulfídrica. São insolúveis em água e aplicados após terem sido reduzidos com hidrossulfito de sódio. Após a montagem são oxidados, normalmente com dicromato de potássio, convertendo-se em corantes insolúveis originais. Estes corantes são frequentemente utilizados para tonalidades escuras como castanho, azul marinho ou preto, em que há necessidade de grandes concentrações de corantes, devido ao seu baixo custo. Mas a solidez é inferior à dos corantes à cuba. É importante salientar que existe uma tendência mundial a não mais se usar corantes ao enxofre. Eles estão sendo substituídos pelos “sulfurosos ecológicos” – livres ou pobres em sulfetos – que são reduzidos por hidrocarbonetos como a glicose e oxidados por peróxido de hidrogênio (Aguiar e Schönberger, 1995; Alcântara e Daltin, 1996; CEPIS, 1999).

Corantes reativos, são solúveis em água e reagem com fibras celulósicas, lã ou seda, formando uma ligação covalente. É a mais importante classe de corantes utilizados atualmente. Apresentam solidez superior à maioria dos corantes e permitem a obtenção de todos os tons, inclusive os mais brilhantes. A reação do corante com a celulose dá-se em meio alcalino. Nessas condições, também ocorre a reação entre o corante e a própria água, formando-se o corante hidrolisado que, tendo perdido o grupo reativo, comporta-se como um corante direto, conduzindo a uma fraca solidez. Por isso o agente alcalino não deve ser introduzido na fase inicial do tingimento; só após o corante ter

penetrado na fibra, em presença de um eletrólito como o sulfato de sódio, é que se adiciona o agente alcalino. Um exemplo de corante reativo é a linha remazol da Hoechst, que apresenta um grupo sulfato etilsulfônico na estrutura e, em presença de álcali, se transforma em um grupo vinilsulfônico:



O grupo sulfato aumenta a solubilidade do corante em água e o grupo vinilsulfônico é responsável pelo aumento de afinidade do corante com a fibra. Em presença de excesso de álcali e temperatura elevada (95° C), o grupamento vinilsulfônico reage com os grupos hidroxila livres da celulose, formando uma ligação éter que proporciona a alta estabilidade de cor no tecido tingido ou estampado com corantes reativos.



2.1.1.2 Pigmentos

Os pigmentos diferem dos corantes por não apresentarem afinidade física ou química com as fibras. O tingimento com pigmentos deve ser acrescido de ligantes, que são polímeros que aderem os pigmentos às fibras.

Embora possam ser utilizados em qualquer fibra, em tinturaria são utilizados apenas em algodão e mistura com o poliéster. Ainda assim, são pouco utilizados devido a problemas de toque e de solidez à fricção.

2.1.2 Geração de efluentes

Do ponto de vista ambiental, o setor têxtil tem se destacado por suas atividades consideravelmente poluidoras. Os efluentes têxteis caracterizam-se tanto pelo grande volume gerado, quanto pela alta DQO e baixa biodegradabilidade, devido ao uso intenso de diversas substâncias químicas orgânicas e inorgânicas (OLIVEIRA, 2009).

2.1.2.1 Caracterização do efluente têxtil

Pode-se afirmar que a carga poluidora do efluente têxtil seja basicamente de natureza orgânica, mas devido ao uso de pigmentos no processo de tingimento e estamparia, podem apresentar, também carga inorgânica. De acordo com o levantamento da CETESB nas águas da região metropolitana de São Paulo, 2,9% da carga dos despejos são de caráter inorgânico (considerado como o produto da vazão do despejo pela concentração de metais pesados e dos íons cianeto e fluoreto), e 11,4% são de caráter orgânico (determinado pelo produto da vazão pela concentração da matéria orgânica, expressa em DBO₅ a 20° C), provenientes da indústria têxtil. A pesquisa considerou 1250 indústrias prioritárias, das quais 12,8% eram têxteis (NIETO, 1993).

Estudos realizados na Alemanha entre as indústrias têxteis de Baden Wurttemberg, encontraram como média do efluente, DQO de 1700 mg O₂/L e DBO de 550 mg O₂/L (valor três vezes superior ao proveniente de águas residuárias comuns). A principal fonte desta carga contaminante dos efluentes têxteis provém do pré-tratamento, mais precisamente das operações de desengomagem e purga.

Para tecidos planos de algodão, por exemplo, cerca de 50% da carga contaminante expressa em DQO é produzida ao se eliminar gomas; 40% são impurezas naturais, eliminadas pelos processos de purga e alvejamento e os restantes, 10%, provêm dos produtos químicos usados nas diferentes etapas e eliminados com as lavagens (SANIN, 1997).

De modo geral, pode-se identificar os principais contaminantes como sendo agentes de engomagem e os tensoativos, presentes em praticamente todas as etapas do processamento têxtil. Juntos perfazem mais de 75% do potencial poluidor da indústria têxtil (SILVA FILHO, 1994).

Quanto aos detergentes, os mais usados são os do tipo ABS (álquil benzeno sulfonatos), nos quais as moléculas se caracterizam por ligações químicas do tipo sulfônico, em que o enxofre se acha diretamente ligado a um carbono da cadeia orgânica, altamente resistente à ação química ou biológica. Mesmo os detergentes biodegradáveis apresentam o inconveniente de possuírem fósforo na sua composição, o que favorece o processo de eutrofização (DUZZI, 1991).

Devido a sua não biodegradabilidade ou toxicidade, muitas substâncias utilizadas no processamento têxtil acarretam em altos valores de DQO e problemas em sistemas de tratamento de efluentes biológicos (PERES E ABRAHÃO, 1998).

No pré-tratamento, apesar da elevada carga orgânica, a caracterização é mais simples em função do pequeno número de produtos utilizados. Já no tingimento, a identificação e caracterização dos efluentes é mais complicada devido a diversidade, tanto dos processos de tingimento quanto da química dos corantes.

Os corantes residuais ligados aos auxiliares químicos orgânicos e inorgânicos são responsáveis pela cor, sólidos dissolvidos e também elevam os valores de DQO e DBO nos efluentes têxteis. Assim, a caracterização destes efluentes depende também do corante utilizado, da fibra e do método de tingimento.

Lucca Neto (1995), relata que a maioria dos corantes não é considerada tóxica por ingestão. A toxicidade oral é maior que 5000 mg/kg, ou seja, um adulto médio deveria ingerir de 1 a 1,5 kg de corante para que este tivesse efeito letal. Com raras exceções e em altos níveis de exposição, podem ser tóxicos aos peixes. Também afirma que a maioria dos corantes não são bioacumulativos em sistemas naturais ou em tecidos dos organismos. Contudo, alguns corantes que entram no corpo humano podem ser metabolizados transformando-se em agentes cancerígenos, de acordo com estudos do Instituto Nacional do Câncer, EPA e ETAD (Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers). Entre estes corantes estão o Direct Blue 1, Vat Yellow 4, Direct Black 38, DirectBrown 95, Acid Yellow 114 e Direct Blue 15.

Os eletrólitos e os ácidos e álcalis usados no tingimento contribuem para os teores de sólidos totais, sendo baixos os níveis de SST e de, moderados a altos os níveis de SDT. Isto é bastante evidenciado em tingimentos com corantes reativos, onde são utilizadas altas concentrações de sais e pH entre 12 e 12,5.

Os metais pesados podem ser provenientes da própria molécula do corante, como o cromo no caso de corantes ácidos ou cobre nos corantes diretos, ou serem originários de outros materiais utilizados no processo de tingimento, como o mercúrio presente em vários reagentes químicos ou o cromo proveniente do dicromato de potássio utilizado na oxidação de corantes ao enxofre. Além disso, podem fazer parte constitutiva de produtos como os bronzes metálicos utilizados em estamperia que são derivados de cobre e zinco ou ainda se apresentarem como impurezas do dióxido de titânio (TiO_2) utilizado em pigmentos.

De acordo com Kermer (1995), os corantes de complexos metálicos são formados por ligações químicas entre o metal e a molécula orgânica do corante. O metal é uma parte indispensável da

molécula, pois é ele que determina a fixação da cor. Durante o tingimento, ele penetra no material têxtil, formando ligações estáveis.

Os principais metais pesados ligados a corantes são o cobre (Cu), cromo (Cr), cobalto (Co) e níquel (Ni) em quantidades compreendidas entre 2 a 5% (SANIN, 1997).

2.2 TRATAMENTO CONVENCIONAL

Os processos mais comuns, empregados para tratamento de efluentes têxteis, são os lodos ativados (biológicos) e precipitação/coagulação (físico-químicos). No entanto, estudos realizados têm mostrado que os corantes reativos, devido a sua complexa estrutura química, são resistentes à degradação biológica, dificultando a remoção de cor dos efluentes (PAGGA, 1986).

Os processos físico-químicos, como coagulação/floculação, adsorção com carvão ativado e membranas, têm sido desenvolvidos para remover a cor em efluentes têxteis, entretanto, essas tecnologias somente transferem o corante de fase, não resolvendo essencialmente o problema (GIORGIOU, 2002).

Devido às limitações das tecnologias convencionais para descoloração de efluentes têxteis com corantes reativos, tem se buscado tecnologias efetivas, técnica e economicamente, para a resolução do impasse ambiental. Deste modo, a utilização de processos oxidativos avançados (POAs), dentre elas a eletrólise, tem se tornado uma alternativa potencial para reduzir a cor desses efluentes, que geralmente está relacionada à presença de substâncias recalcitrantes (ARAUJO, 2006).

2.3 O PROCESSO DE ELETRÓLISE

Muitos dos processos utilizados em estações de tratamento de efluentes envolvem a adição de agentes coagulantes e floculantes, como, por exemplo, polieletrólitos e eletrólitos como polímeros, sais de ferro e de alumínio. Tratamentos com polímeros podem causar impactos devido à toxicidade de algumas das espécies químicas usadas, podendo, mesmo em baixas concentrações, romper o equilíbrio do meio ambiente em relação à biota do corpo receptor.

Os coagulantes à base de sulfatos elevam a concentração desse íon no efluente final, podendo alterar a qualidade da água do corpo receptor. Excesso de sulfato no leito dos rios poderá precipitar o cálcio

presente no sedimento e na água ou participar de processos de oxidação-redução na geração de sulfetos em condições anaeróbias. (CRESPILHO & RESENDE, 2004).

Dessa forma, muitos pesquisadores estão desenvolvendo tratamentos com reatores eletroquímicos para a descontaminação de diversos tipos de efluentes industriais. Esse processo consiste na eletrofloculação, no qual um reator eletroquímico é o centro das reações de coagulação.

A eletrofloculação é também chamada de eletrocoagulação ou eletroflotação e neste trabalho será chamada apenas de eletrólise.

2.3.1 Aspectos históricos da eletrólise

Segundo Silva (2002), o processo eletrolítico tem suas raízes fundadas na descoberta da eletroquímica com Alexandre Volta, no século XVIII. Silva (2002) ainda relata que:

Em 1800, Nicholson e Carlisle descobrem a eletrólise da água e, em 1805, Grotthus propõe o mecanismo do salto protônico para condução elétrica em soluções ácidas.

Em 1834, Michael Faraday enunciou as leis quantitativas da eletrólise.

Em 1884, o químico, matemático e físico sueco jovem doutorando, Svante August Arrhenius, enunciou a Teoria da Dissociação Eletrolítica. A teoria de Arrhenius permitiu a descoberta de que, em meio aquoso, os íons transportam a corrente elétrica, sendo esta a base do que mais tarde foi denominado de processo eletrolítico.

Em 1887, Eugene Hermite patenteou na Inglaterra e na França o processo de tratamento de esgotos associado com água salgada (mar).

De acordo com Wiendl (1985), no ano de 1889, os ingleses, William Webster e Leeds registraram a patente e construíram, em Londres, uma estação de tratamento eletrolítico de esgotos. O processo Webster, como ficou conhecido, foi utilizado em 1908, na estação de tratamento de esgotos de Santa Mônica, na Califórnia, com capacidade para atender a uma população de 34.000 habitantes. No ano seguinte, J. T. Harris patenteou um processo eletrolítico com eletrodos de ferro e alumínio.

Em 1909, o Rio de Janeiro sediou o IV Congresso Médico Latino Americano, no qual Francisco Saturnino de Brito abordou o tratamento eletrolítico de esgotos, mostrando a necessidade de se aprofundar os estudos (Wiendl, 1985).

Em 1932, segundo Wiendl (1985), o processo Webster foi utilizado no rio Niers e na estação de tratamento de esgotos de Rhein (Alemanha), alcançando eficiência de remoção da ordem de 60% de DBO.

Durante a década de 1930 do século passado, os processos eletrolíticos foram sendo gradativamente substituídos pelos processos biológicos. Isso se deu, provavelmente, em razão das restrições de energia inerentes à época, e ao crescente desenvolvimento dos processos de tratamento biológico dos efluentes, iniciados com o advento do tanque Imhof (tratamento anaeróbico), ficando assim a tecnologia eletrolítica relegada ao segundo plano.

Em 1962, uma estação eletrolítica piloto em Nápoles (Itália), alcançou a eficiência de 66% de remoção de DBO (WIENDL, 1985).

De acordo com Silva (2002), Das Gupta, em 1979, utilizando eletrodos de fibra de carbono no seu processo eletrolítico, obteve remoções de mais de 90% de cor e 60% de DQO e DBO, além de reduzir a toxicidade do efluente.

De acordo com Leitão & Pires (1991), nos anos 80, a eletrofloculação foi adotada em alguns municípios paulistas e no Hospital das Clínicas da UNICAMP.

2.3.2 Mecanismos eletroquímicos

A eletrofloculação é um processo que envolve a geração de coagulantes *in situ* pela dissolução de íons metálicos, geralmente ferro e/ou alumínio a partir, respectivamente, de eletrodos de ferro e/ou alumínio, pela ação de corrente elétrica aplicada a esses eletrodos. A geração de íons metálicos ocorre no anodo, enquanto o gás hidrogênio é produzido no catodo.

De acordo com Silva (2002), em função da complexidade dos fenômenos envolvidos nos processos eletrolíticos de tratamento de efluentes, ocorrem três estágios sucessivos de operação:

- Formação de um agente coagulante através da oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício (Fe ou Al), ocasionando a neutralização das cargas superficiais, a desestabilização das partículas coloidais e a quebra de emulsões (eletrocoagulação);
- Aglutinação das partículas desestabilizadas pelos hidróxidos de ferro e alumínio, que são coagulantes naturais favorecendo a formação e o crescimento dos flocos (eletrofloculação);

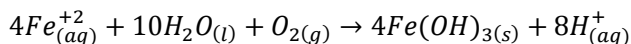
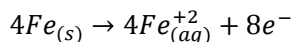
- Geração de microbolhas de oxigênio (O_2) no anodo e de hidrogênio (H_2) no catodo, que sobem à superfície, colidindo e sendo adsorvidas pelos flocos, carreando por arraste as partículas e impurezas em suspensão no meio e promovendo dessa forma a clarificação do efluente (eletroflotação).

Segundo Mollah et al. (2001), o mecanismo da eletrólise é altamente dependente da química do meio aquoso, especialmente a condutividade. Além disso, outras características, tais como pH, tamanho da partícula e concentrações dos constituintes influenciam também o processo. Conseqüentemente, a seleção apropriada dos materiais é muito importante, e os mais comuns são o alumínio e o ferro, pois possuem custo reduzido, são eficazes e prontamente disponíveis.

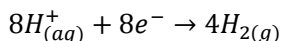
Neste estudo, o eletrodo empregado é constituído de ferro, e as reações prováveis são mostradas abaixo:

MECANISMO 01:

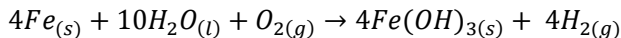
Anodo:



Cátodo:

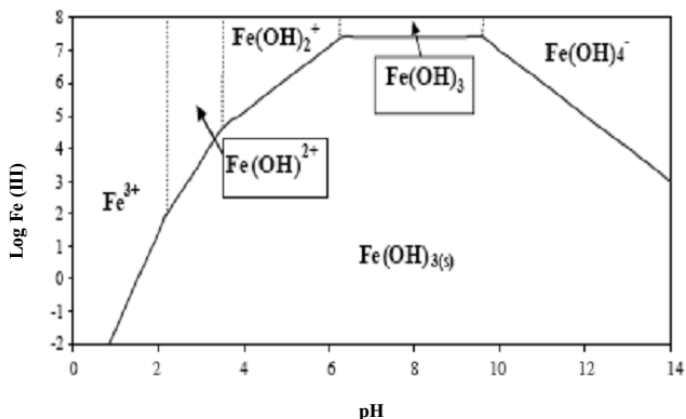


Reação Global:



A figura 1 mostra as condições de pH que favorecem a formação dos complexos de ferro que podem adsorver poluentes ou co-precipitarem, assim, ajudando a melhorar a qualidade da água (BARRERA-DIAZ et al, 2003).

Figura 1- Log da concentração Fe (III) em função do pH.

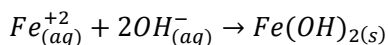
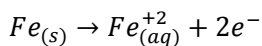


(Fonte: BARRERA-DIAZ et al, 2003).

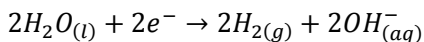
Note que, neste caso (figura 1), a linha reta representa o equilíbrio de solubilidade de Fe(OH)_{3(s)} e a linha pontilhada representa os limites de predominância entre espécies químicas solúveis.

MECANISMO 02:

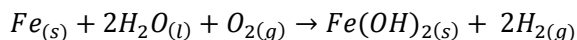
Anodo:



Cátodo:

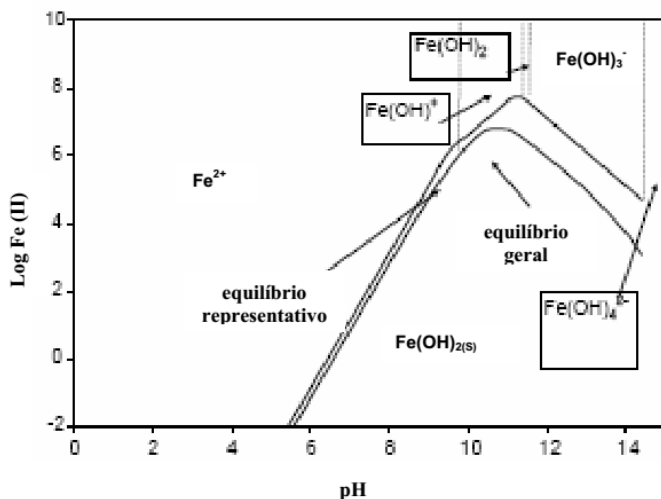


Reação Global:



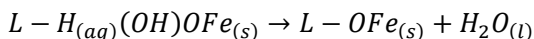
Na figura 2, a linha reta representa o equilíbrio de solubilidade de Fe(OH)_{2(s)} e a linha pontilhada representa os limites de predominância entre espécies químicas solúveis. (BARRERA-DIAZ et al, 2003).

Figura 2 - Log da concentração (II) em função do pH.



(Fonte: BARRERA-DIAZ et al, 2003).

Ainda segundo Mollah et al (2010), as partículas de Fe(OH)_n formam uma suspensão gelatinosa que pode remover os poluentes do efluente por complexação ou atração eletrostática, seguida de coagulação. A forma mais estável de compostos férricos é o composto α-FeO(OH), o qual pode formar complexos em que o poluente age como um ligante (L), de acordo com a equação:



2.3.2.1 Controle do pH e a constituição do eletrodo

Os principais parâmetros que influenciam a especificidade da eletrólise de coagulação são, o pH e a concentração de íons metálicos (CANIZARES, 2009).

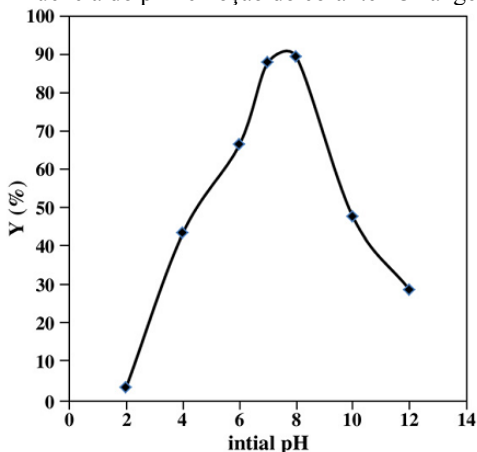
Os metais mais comumente utilizados na confecção do eletrodo são o alumínio e o ferro, devido a diversos fatores, como a formação de coloides, custo de substituição, baixa reatividade, baixa toxicidade, dentre outros. A reação eletrolítica do processo de electrocoagulação consiste basicamente na dissolução do ânodo metálico e oxidação da água no cátodo, que na presença de ânions cloreto, podem oxidá-lo para Cl_{2(g)}. Todas as reações são altamente dependentes do pH. Os cátions

eletrogerados podem reagir com os ânions hidroxilas, formadas no cátodo. O Al(III) pode evoluir gradualmente para formações monoméricas solúveis até oxi-hidróxidos que polimerizam em formas insolúveis ($\text{Al(OH)}_{3(s)}$) na faixa de pH de 6 a 8. O mesmo ocorre para eletrodos de ferro, com exceção que a espécie hidróxido insolúvel ($\text{Fe(OH)}_{3(s)}$) ocorre na faixa de pH de 5 a 10.

Para eletrodos de Al, Chafi et al. (2011) evidenciam claramente uma região ideal de pH, entre 7 e 8, que maximizou eficácia da descoloração acima de 80%. A análise da especiação do alumínio mostra que, sua forma insolúvel ($\text{Al(OH)}_{3(s)}$), foi predominante nesta gama de pH.

O pH também varia durante eletrocoagulação; como era de se esperar, aumentado, quando o valor inicial é menor do que 6, e reduzindo, quando o pH inicial é maior do que 8 (dados não apresentados). Este comportamento é típico da eletrocoagulação com eletrodos de alumínio, que exibem um efeito tampão na solução.

Figura 3 - Influência do pH remoção do corante "Orange II".

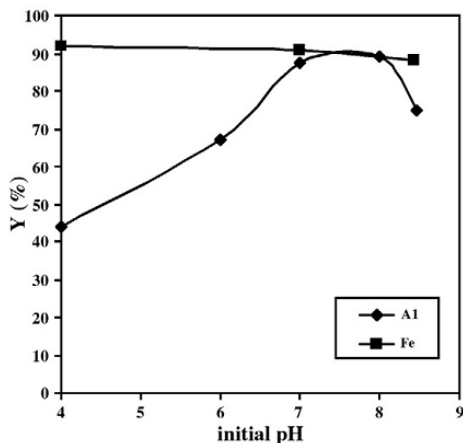


Fonte: Adaptado de Chafi et al, 2011.

O mesmo comportamento não é observado para eletrodos de ferro, que tendem sempre a aumentar o pH até o valor limite de 10, quando ocorre a formação de Fe(IV). Isto se mostra um inconveniente, pois poderá exigir um tratamento adicional para correção dos valores de pH no efluente final.

No entanto, Chafi et al. (2011), mostram que a eficiência na remoção do corante é sempre maior com ferro.

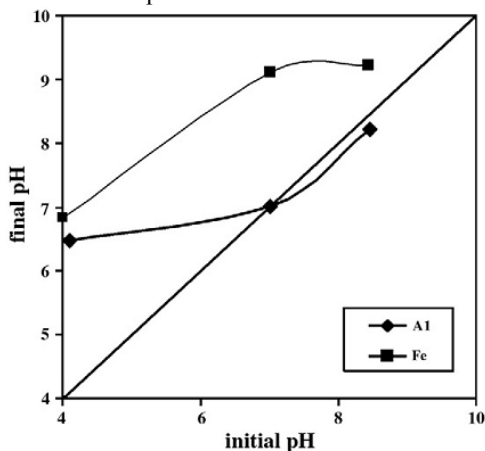
Figura 4 - Remoção da cor em função do pH inicial.



Fonte: Adaptado de Chafi et al (2011).

A variação do pH da solução final em função do pH inicial também foi avaliada e é apresentada na figura abaixo:

Figura 5- Influência do pH inicial com eletrodos de Fe e Al.



Fonte: Adaptado de Chafi et al (2011).

Quanto a constituição dos eletrodos, concluem (CHAFI et al, 2011) que situam-se na mesma ordem de grandeza quanto a eficiência na remoção do corante —orange II'' (93,4% e 98,1%), os eletrodos de Al e Fe (respectivamente).

Também demonstram que o pH é o parâmetro chave para na eletrocoagulação, e que os eletrodos de Fe são menos dependentes das condições iniciais, tornando o processo mais robusto.

2.3.2.2 Redução da demanda de oxigênio

A demanda química de oxigênio (DQO) é uma medida da quantidade de oxigênio utilizado na oxidação química da matéria inorgânica e orgânica, presente em águas residuais. Apesar da DQO não ser um composto específico, tem sido amplamente utilizada por agências reguladoras em todo o mundo para avaliar a eficiência global da planta de tratamento. Ela também é um indicador do grau de poluição no efluente e do potencial impacto ambiental da descarga destas águas residuais em corpos de água.

A DQO é determinada usando um forte oxidante, em condições normalizadas.

Moreno-Casillas et al. (2007) avaliaram os níveis de DQO através de um reator de eletrofloculação Kasselco® onde propõem 4 situações:

- 1) Quando a DQO aumenta: A DQO aumenta quando compostos, geralmente ácidos, reagem com Fe(II) e formam compostos insolúveis, que permanecem na solução. Este tipo de reação é mais pronunciado na presença de sequestrantes, tais como EDTA;
- 2) Quando não há remoção de DQO: Compostos que não reagem com Fe(II) ou Fe(III) não são removidos por eletrocoagulação. Este é o caso para glucose, lactose, álcool isopropílico, fenol, sacarose e compostos semelhantes. Uma pequena quantidade pode ser adsorvida ou absorvida na floculação e ser removida incidentalmente;
- 3) Quando há remoção parcial da DQO: Oxalato de sódio e outros sais orgânicos são outro caso. Na eletrofloculação, uma vez que os íons Fe(II) e Fe(III) são mais ácidos que os íons Na⁺, os íons hidroxila preferem ficar associados ao ferro para formação dos hidróxidos correspondentes, de modo que uma percentagem muito baixa dos íons acetato e similares serão removidos. Os ácidos cítrico, salicílico, tartárico e oxálico tendem a reagir com Fe(II) para formar compostos insolúveis, e com Fe(III) para formação de compostos solúveis. Todos estes são removidos parcialmente, e a eficiência da dependerá do pH final.

- 4) Quando a DQO é altamente removida: Os compostos que reagem com Fe(II) ou Fe(III) para formar compostos insolúveis são completamente removidos.

Também demonstram que, sólidos suspensos presentes em pequenas quantidades, como coliformes fecais, turbidez, óleos e graxas e emulsões como leite, não são problemas para a eletrocoagulação, e são facilmente removidos.

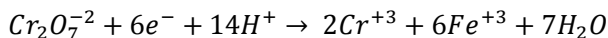
Moreno-Casillas et al. (2007) concluem que o mecanismo de remoção da DQO é congruente com os diagramas de Pourbaix, e que este mecanismo explica a causa da grande variabilidade da remoção de DQO.

2.3.2.3 Remoção de metais

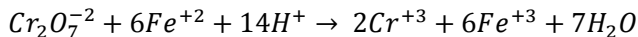
Os efluentes da indústria têxtil podem apresentar metais em sua composição, advindos de resíduos existentes nos insumos e também de ligantes metálicos existentes em alguns pigmentos ou corantes.

Sanin (1997) cita cromo, cobalto, cobre e níquel como os principais metais existentes nas águas residuárias da indústria têxtil.

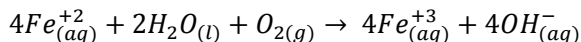
A remoção de Cr(VI) foi avaliada por Aber *et al.* (2011), para eletrodos de ferro e alumínio. As correspondentes semi-reações propostas por Aber *et al.* (2011) são a redução da água e a redução eletroquímica direta do metal:



Além disso, a várias outras reações ocorrem. O Fe(II) que é produzido no ânodo reduz o Cr(VI) a Cr(III):



Se oxigênio é formado no ânodo, é capaz de oxidar o Fe(II) dissolvido para Fe(III):



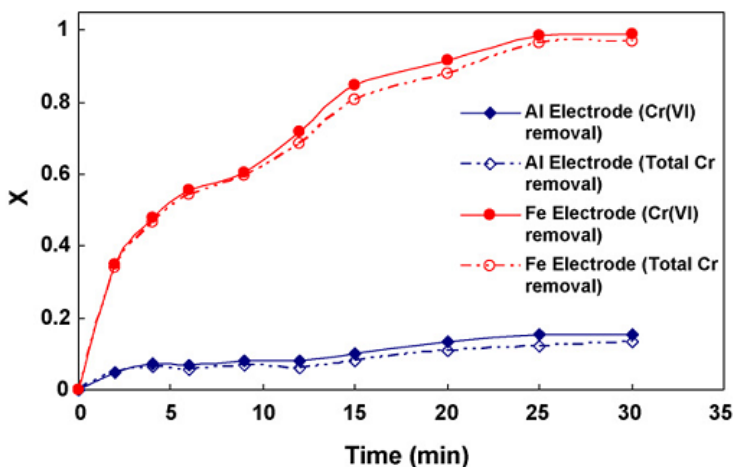
Subsequentemente, os íons hidróxido formados no cátodo aumentam o pH da solução e podem provocar a precipitação do Cr(III) e os cátions, liberados no ânodo, na forma de seus hidróxidos correspondentes.

Com isso percebe-se que a redução do Cr(VI) pode ser ter dois caminhos: i) redução eletroquímica na superfície do cátodo; ii) redução eletroquímica produzida pelos íons de Fe(II) produzidos no ânodo.

No caso de eletrodos de alumínio, é sabido que seus íons produzidos no ânodo não podem reduzir o Cr(VI) a Cr(III), assim conclui-se que a redução dos Cr(VI) a partir dos íons Fe(II) é um passo importante no caminho da redução do cromo pelo processo de eletrocoagulação.

Aber *et al.* (2009) concluem que a eletrocoagulação, utilizando-se ânodo de ferro, remove acima de 97% do cromo total das soluções poluentes. Também concluem que no intervalo de pH de 5 a 8, a maioria do Cr(VI) é precipitada na forma de hidróxido, o que justifica a remoção de total de cromo.

Figura 6 – Efeito do material do eletrodo na remoção de cromo.



Fonte: adaptado de Aber *et al.* (2009).

Heidmann e Calmano (2008) avaliaram a remoção de zinco, cobre, níquel, prata e cromo pelo processo de eletrocoagulação com eletrodos de alumínio. Verificaram que, as taxas de remoção de zinco, cobre e níquel são reduzidas na presença de outros metais, devido a competição pelos íons OH^- produzidos no cátodo. Concluem que a remoção de zinco, cobre, níquel e prata é feita por redução direta na superfície do cátodo, onde coprecipitam na forma de hidróxido do metal correspondente, juntamente com o alumínio.

Balasubramanian *et al.* (2009), realizaram experimentos para remover arsênio por eletrocoagulação, cobrindo ampla gama de condições de funcionamento. O percentual de remoção do arsênio mostra influência significativa com carga aplicada e o pH da solução inicial. A eletrocoagulação foi modelada usando modelos de adsorção e segue o modelo de isotermas de Langmuir de forma satisfatória.

Gomes *et al.* (2007) mostram que a eficiência de remoção de arsênio é maior que 99,6%, utilizando-se eletrodos de ferro, e não excede 97,8% utilizando-se eletrodos de alumínio. Também propõem a combinação de eletrodos Fe-Al, onde a remoção do arsênio varia de 78,9 a 99,6%, dependendo das concentrações iniciais (1,42 a 1230 ppm).

2.3.2.4 Remoção de nitrogênio e fósforo

O nitrogênio está presente em diversas formas nas águas residuárias, tal como amônia, nitrito, nitrato, ou amoníaco. Em condições alcalinas ou ácidas o nitrogênio se apresenta nas formas de amônio ionizado ou amônia, respectivamente, e ambas as formas esgotam o oxigênio dissolvido dos corpos receptores do efluente (MAHVI *et al.*, 2011).

A amônia tem efeito tóxico sobre a vida aquática e também incentiva a eutrofização no corpo receptor (D. OBAJA *et al.*, 2003).

Já o fósforo é um dos nutrientes básicos que promovem a proliferação de algas em rios, lagos, áreas costeiras e estuários, o que leva a eutrofização e provoca o esgotamento de oxigênio pela decomposição destas algas.

Os principais compostos de fósforo nas águas residuárias são geralmente os ortofosfatos (S. IRDEMEZ *et al.*, 2006).

Comumente, fosfato e nitrogênio amoniacal estão presentes simultaneamente nos efluentes. Em altas concentrações estes compostos devem ser tratados corretamente antes do descarte no ambiente.

Vários métodos têm sido utilizados para remoção de fosfatos das águas residuárias, incluindo o tratamento biológico, adsorção, precipitação química, troca iônica, eletrodialise e filtração por membrana (BETKAS *et al.*, 2004).

Técnicas complementares são necessárias devido baixa eficiência (30%) dos sistemas biológicos na remoção de fosfatos (BETKAS *et al.*, 2004).

A precipitação química apresenta grande eficiência, no entanto possui grandes desvantagens, como custos operacionais e de capital

elevado, alta produção de lodo volumoso, mão de obra, e aplicação de compostos químicos coagulantes em condições alcalinas (D. OBAJA *et al*, 2003).

O nitrogênio pode ser tratado através da remoção do nitrogênio biológico (BNR – Biological Nitrogen Removal), mas este processo é ineficaz em altas concentrações, pois, a amônia presente, inibe o processo (CHIMENOS, *et al*, 2003).

Nos últimos anos tem havido um interesse crescente na aplicação de tecnologias eletroquímicas para tratamento de águas residuárias para remoção de compostos orgânicos e metais pesados (VASUDEVAN, 2009). A eletrocoagulação tem sido usada com sucesso na remoção de fosfato de efluentes de águas residuais (S. IRDEMEZ, 2006). Além disso, a remoção de amoníaco da água residual foi muito satisfatória através de um processo de eletro-oxidação (LI, 2009).

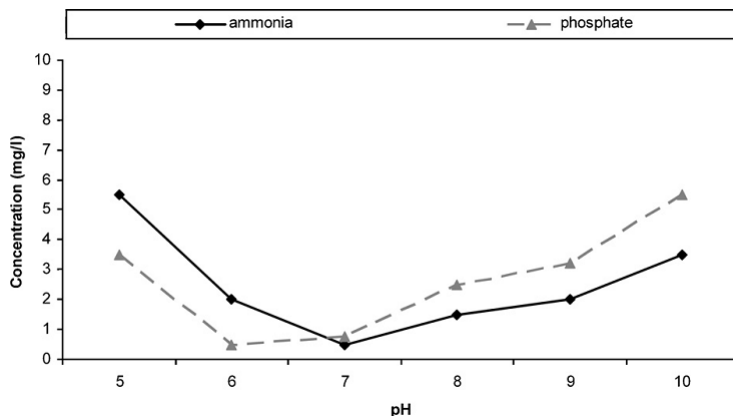
Com base nestes estudos, verifica-se que a remoção de fosforo e nitrogênio pode ser alcançada através de eletrocoagulação ou eletro-oxidação.

A remoção de fosfato atinge a máxima eficiência com pH próximo a neutralidade com densidade de corrente de $3A/m^2$ e tempo de detenção de 20 min. Tempos superiores não são operacionalmente interessantes.

Para as condições descritas acima, Mahvi *et al*. conseguiram uma eficiência de remoção acima a 85% com uma concentração inicial de 100 mg/l de fosfato, em pH 7. Para um tempo de residência de 60 min, a remoção situa-se em torno de 90%, nas mesmas condições.

Para a amônia, também obtiveram a máxima eficiência em pH próximo a neutralidade, mas em contraste com o fosfato, um alto tempo de residência é necessário. Para 20 min, a remoção em pH 6 foi em torno de 55% e para 60 min em torno de 95%. Também ressalta a alta influência do pH das condições do influente na remoção de fosfato e amônia, demonstrados na figura abaixo.

Figura 7 – Efeito do pH na remoção de fosfato e amônia.



Fonte: adaptado de MAHVI et al. (2011).

Mahvi *et al.* concluem que, o reator eletrolítico, é capaz de remover tanto de fosfato quanto amônia, que acreditam ser dois dos poluentes mais importantes presentes em águas residuais. O desempenho do reator foi ótimo em um pH neutro. O aumento da densidade de corrente e tempo de detenção tiveram impactos positivos sobre o desempenho geral do reator. Além disso, verificaram que o reator apresentava alto desempenho, mesmo quando altas concentrações de fosfato e de amoníaco estavam presentes no efluente.

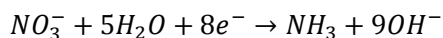
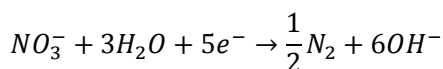
Lacasa *et al.* (2011) compararam a remoção de nitrato via coagulação e eletrocoagulação e chegaram as seguintes conclusões:

- 1) A eletrocoagulação é uma tecnologia eficaz na remoção de nitratos de águas residuárias. A adsorção do nitrato no crescimento dos precipitados de hidróxido do íon metálico parece ser o principal mecanismo por trás da grande eficiência observada;
- 2) Para a mesma dose de reagentes, a mesma quantidade de nitrato foi removida, utilizando-se ânodos de alumínio ou ferro. Ambas as isotermas de adsorção preveem a adsorção do íon nitrato na coagulação, como mecanismo primário. No entanto o potencial *zeta*, em termos de carga superficial, é diferente para os eletrodos de ferro e alumínio, o que pode ser explicado pelas diferentes especialidades dos dois tipos de coagulantes;
- 3) Pequena quantidade de íons amônio são produzidos durante a eletrocoagulação com íons de alumínio. Estes íons são

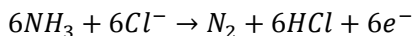
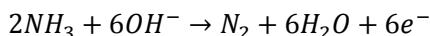
adsorvidos durante o crescimento dos flocos e completamente removidos;

- 4) A densidade de corrente não afeta a eficiência na remoção de nitratos, mas afeta os custos operacionais;
- 5) A coagulação não pode competir com a eletrocoagulação na remoção de nitratos. O aumento significativo da condutividade parece ser a causa desta situação, o que pode ser explicado pelo aumento da competição entre os ânions de adsorção no crescimento dos precipitados de hidróxidos metálicos, e por uma redução nas camadas duplas de partículas precipitadas.

Raju *et al.* (2008) propõem o mecanismo diferente para remoção de nitrogênio utilizando-se eletrodos de grafite:



Na presença de íons Cl^- e OH^- a reação direta e indireta da oxidação da amônia pode ser representada como:



2.3.2.5 Remoção de cor

As principais técnicas para descoloração de rejeitos envolvem processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação, floculação, etc. Os corantes têxteis são produzidos para resistir à exposição ao suor, sabão, água, luz ou agentes oxidantes. Esta alta estabilidade torna-os menos receptivos à biodegradação que, potencialmente, é o processo mais barato de degradação. O tratamento biológico é o mais utilizado pela indústria têxtil. Este método baseia-se na degradação do corante pela ação enzimática de microorganismos através de processos bioquímicos (PASCHOAL e TREMILIOSI-FILHO, 2005).

A técnica fotoquímica, empregando a radiação UV, não se mostrou eficiente na degradação do índigo. Adicionalmente, o efeito isolado do peróxido de hidrogênio para tratamento deste corante foi

desprezível. Entretanto, um tratamento combinado UV/H₂O₂ decompôs o índigo (GALINDO et al., 2001).

Pulsos de laser também apresentaram a capacidade de remover a cor do índigo em águas residuais (DASCALU et al., 2000).

Pesquisas realizadas, utilizando eletrodo recoberto por filme de diamante dopado com boro, mostraram a grande eficiência deste material na degradação dos corantes *sandocril* (amarelo, azul, verde e vermelho) e *sandolam* (alaranjado). Uma possível fragmentação e um rearranjo das moléculas foram propostos como um resultado do tratamento eletroquímico (DÁVILA et al., 2000)

Já Szpyrkowicz (2001) e colaboradores aplicaram a oxidação eletroquímica para um efluente contendo uma mistura de corantes ácidos e reativos e obtiveram, por meio desta, uma remoção da coloração do efluente final em torno de 90%.

Bertazzoli e Pelegrini (2002) mostraram que, após 1 h de tratamento eletroquímico combinado, 90% do corante havia sido degradado. Por outro lado, a degradação fotocatalítica eletroquimicamente assistida, sobre anodo do tipo dimensionalmente estável, Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, reduziu o teor do corante *azul reativo 19* da ordem de 50%, após 2 h de tratamento. A degradação fotoeletroquímica dos corantes laranja-brilhante de *remazol* e *laranja 16*, sobre ânodos de Ti/TiO₂, mostrou-se altamente eficiente, descolorindo a solução e provocando significativa desmineralização dos orgânicos depois do tratamento.

Em geral, apesar de efetivas, as técnicas de adsorção são lentas, não-econômicas e aplicáveis apenas em pequena escala. Por outro lado, apesar da nanofiltração e da osmose reversa serem empregadas em grandes volumes de efluentes, de modo rápido e satisfatório, apresentam alto custo e a limpeza das membranas é problemática (GUARATINI e ZANONI, 2000).

A oxidação com oxidantes clorados pode formar produtos tóxicos, ou não-biodegradáveis. O uso de ozônio pode ser eficiente, porque age rapidamente nos centros nucleofílicos do corante, destruindo sua estrutura ressonante responsável pela cor, porém apresenta alto custo (CIARDELLI e RANIERI, 2001).

Os processos oxidativos avançados, baseados na geração do radical reativo •OH, podem promover a degradação de corantes em poucos minutos, sendo, um método potencialmente, interessante (VINODGOPAL et al., 1989).

Para corantes como o índigo e outros semelhantes, que apresentam-se na forma de moléculas altamente estáveis, insolúveis em meio aquoso e recalcitrantes, sua floculação deverá envolver uma etapa de pré-tratamento, usando-se coagulantes/floculantes como, alumínio, sulfato ferroso ou polieletrólitos. A desvantagem deste método está na formação de grandes quantidades de lodo, cuja posterior degradação apresenta sérios problemas (MANU e CHAUDHARI, 2003).

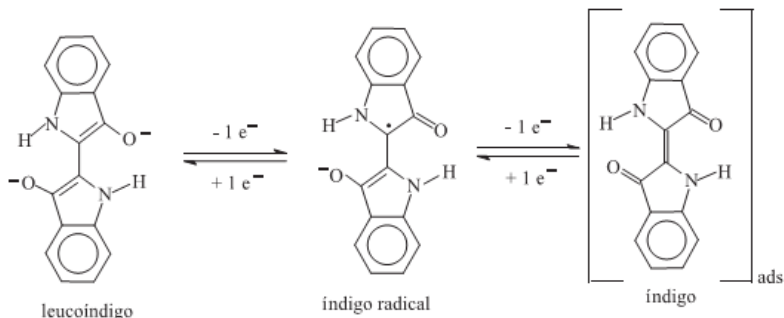
Entretanto, na eletroflotação não há necessidade da etapa de adição de floculantes. Adicionalmente, a formação do lodo residual indesejável pode ser evitada. Trata-se de um processo eletroquímico baseado na geração de bolhas de gás (geralmente, O_2 ou H_2), as quais substituem os aditivos floculantes. O processo consiste, ao todo, em quatro etapas: (1) geração de pequenas bolhas de gás; (2) contato entre as bolhas e as partículas em suspensão; (3) adsorção das pequenas bolhas de gás na superfície das partículas e (4) ascensão do conjunto partículas/bolhas para a superfície. Então, toda a matéria em suspensão é eletroflotada, provocando o clareamento do líquido tratado. Na superfície, forma-se uma camada de espuma que contém as partículas flotadas que são facilmente removidas.

Ciardelli e Ranieri (2001) mostraram que a eletrofloculação pode ser um método promissor no processo de reciclagem da água, uma vez que combina a oxidação parcial do poluente, por via eletrolítica, com a precipitação físico-química ou eletroquímica do lodo. No caso específico de efluentes contendo o índigo blue, este método, em princípio, poderá adequar-se perfeitamente, uma vez que combina a etapa de eletrooxidação, em que o leucoíndigo (solúvel) se transformará no corante índigo blue, que é insolúvel, e este se precipitará como partícula emulsificada.

A partir de um ponto de vista puramente eletroquímico, o sistema leucoíndigo/ânion índigo radical pode ser oxidado ao índigo blue. Entretanto, este processo de oxidação não é simples, devendo envolver etapa de bloqueio superficial (adsorção e deposição) pelo corante insolúvel que se formará (PASCHOAL e TREMILOSI-FILHO, 2005).

O Esquema abaixo ilustra um possível mecanismo da reação que ocorre durante o processo de oxidação eletroquímica do leucoíndigo ao corante índigo via ânion índigo radical, o que possibilita a recuperação do corante após o processo de tingimento, conforme concluem Paschoal e Tremiliosi-Filho (2005).

Figura 8 – Mecanismos de eletroxidação do leucoíndigo a índigo.



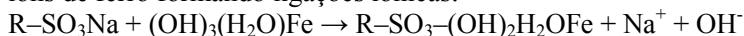
Fonte: PASCHOAL e TREMILOSI-FILHO, 2005.

A adoção da rota de eletrofloculação, aqui proposta, cria subsídios para recuperação do corante índigo blue, presente no efluente liberado na manufatura do jeans. Este método de recuperação pode ser realizado na própria indústria, antes do descarte do efluente nos mananciais. Considerando que o efluente industrial é composto de corante e amido, sendo este último facilmente biodegradável, a eletrofloculação poderia ser usada como uma etapa posterior ao tratamento biológico de degradação do amido, como um caminho para recuperação do corante.

Os corantes reativos, por sua vez, são solúveis em água e reagem com algumas fibras têxteis, formando uma ligação do tipo covalente. É a mais importante classe de corantes utilizada hoje em dia, e pode ser usado em fibras celulósicas, em seda ou lã. São corantes que contêm um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e, também, com grupos amino das poliamidas. Os principais tipos de corantes reativos contêm a função *azo* e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos.

Sengil e Öozacar (2009) avaliaram a remoção de cor (RB5) de uma solução, e os resultados demonstram a superioridade dos eletrodos de ferro, comparados aos de alumínio. O mecanismo do processo eletroquímico em sistemas aquosos é bastante complexo. No entanto, o processo de remoção da cor, pode envolver a molécula corante por adsorção tanto por atração eletrostática quanto por retenção física. Na superfície de complexação, presume-se que a molécula de corante pode

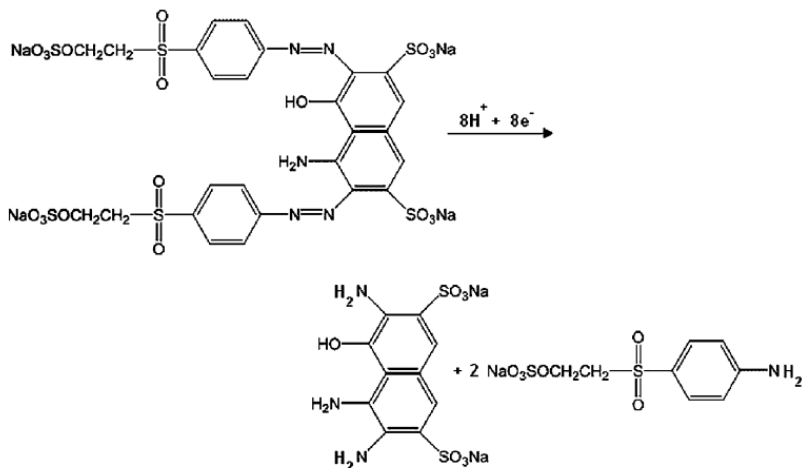
atuar como um ligante. Além disso, o corante pode complexar-se com os íons de ferro formando ligações iônicas:



De acordo com a equação acima, o pH da solução aumenta durante o processo, o que de fato é observado.

Outro mecanismo proposto é a redução do corante, na produção de gás hidrogênio:

Figura 9 - Mecanismo de redução do corante "reative black 5"



Fonte: SENGIL e ÖZACAR, 2009.

Sengil e Özacar (2001) concluem que a descoloração do corante reativo usando ânodo de ferro foi afetada pelo pH inicial, a densidade de corrente, a quantidade de NaCl e a concentração inicial de corante. A eficiência de remoção de cor para RB5 foi de 98,8%, quando o ferro foi utilizado como ânodo de sacrifício, nas condições do pH inicial 5, e concentração inicial de corante de 100 mg/L. A densidade de corrente 4,575 mA/cm², a concentração de sal de 3,000 mg/L, temperatura 20° C, e distância entre os elétrodos de 2,5 cm. Verificou-se que o tempo de eletrólise adequada para a remoção de cor entre estas soluções de corantes foi de 5 min para RB5. Também observaram que o modelo cinético é de primeira ordem, segundo os dados experimentais.

Diversos outros trabalhos demonstram a efetividade da eletrocoagulação como um eficiente meio de remoção de corantes,

dentre eles: Wang et al. (2003); Daneshvar et al. (2006); Kobya et al. (2006); Gomes et al. (2007); Khataee et al (2009); Phalakorkule et al. (2010) e Chou et al. (2011) destacam-se.

2.3.2.6 Remoção de sólidos

Uma importante contribuição da DBO das águas residuárias é devido à presença de sólidos em suspensão, que em sistemas biológicos convencionais geralmente são removidos pela adição de coagulantes químicos com eficiência variando de 80 a 90%. A maior desvantagem deste tipo de processo para remoção dos SST são os custos operacionais e o aumento nos níveis de sólidos dissolvidos - SDT (BUKHARI, 2008).

Principal mecanismo envolvido é a neutralização de cargas pelos íons ferrosos, que posteriormente oxidam-se a íons férricos, menos solúveis e arrastam consigo os sólidos suspensos. O mecanismo de remoção de turbidez também verifica-se ser devido a neutralização das cargas. Contudo, Bukhari (2008) observa que com o aumento da densidade de corrente, uma outra via tende a ser relevante, onde a remoção de SST e turbidez já não é dependente somente da concentração de íons de metálicos liberados, explicados pela presença de íons cloreto, que em densidades de corrente maiores podem reduzir-se para formação do cloro gás, que aumenta a velocidade de oxidação dos íons ferrosos para férrico.

2.3.2.8 Remoção de óleos e graxas

A presença de óleos e graxas nos efluentes industriais pode afetar diretamente a vida marinha, pois estes tendem a formar um filme na camada superficial impossibilitando a aeração (MENEZES et al., 2012).

A eletrocoagulação/flotação em ensaios realizados por Meneses et al. (2011) conseguiu uma remoção média 99,23% dos óleos e graxas presentes no efluente bruto, derivado do processamento do biodiesel, mostrando-se uma técnica bastante eficiente.

Chavalparit e Ongwandee (2009) trataram o efluente do biodiesel com a eletrocoagulação e verificaram que um aumento no tempo de reação conduziu a um aumento na remoção de poluentes e, com a utilização de um pH no valor de 6, obtiveram uma remoção de óleos e graxas de 97,83%. Siles et al. (2010) trataram o efluente do biodiesel em um processo combinado de eletrocoagulação e posterior tratamento anaeróbio. Utilizaram a eletrocoagulação para reduzir o teor de óleo do

efluente, visto que grandes quantidades de óleo inibem o processo de digestão anaeróbico, e obtiveram uma remoção de 45% de DQO com a etapa de eletrocoagulação, o que favoreceu o tratamento biológico posterior.

Uma das maiores vantagens da eletroflotação é a remoção de óleos e graxas (CHEN et al, 2000).

Esse fato ocorre devido à facilidade de coagulação e flotação das moléculas de óleos e graxas (MENESES et al., 2011).

Un et al (2008) através do estudo do tratamento das águas residuárias oleosas avaliam a eletrocoagulação como uma tecnologia candidata, de baixo custo, baixa manutenção, para tratamento de águas residuárias. Em seu trabalho utilizando-se eletrodos de Ti/RuO₂ concluem que a eletro-oxidação é um método bastante atraente

2.3.3 Vantagens e desvantagens da eletrocoagulação

2.3.3.1 Vantagens

- Requer equipamentos de fácil operação, em que a corrente e o potencial aplicado, podem ser medidos e controlados de maneira automatizada;
- Pode ser instalada em regiões centrais ou densamente povoadas, já que não gera odores e vetores;
- —Saniza” o efluente, tendo em vista o poder oxidativo dos radicais OH liberados no processo;
- Trata efluentes tóxicos para os meios biológicos e, pode ser utilizada para tratar todos os tipos de efluentes;
- Há controle maior na liberação do agente coagulante, em comparação com os processos físico-químicos convencionais;
- Os flocos formados são mais estáveis, sendo mais facilmente removíveis;
- Remove as partículas coloidais menores, pois o campo elétrico aplicado promove mais rapidamente o contato entre elas; facilitando a coagulação;
- Limita o uso de substâncias químicas, minimizando, conseqüentemente, o impacto negativo causado pelo excesso de xenobióticos lançados no ambiente, fato que acontece quando a coagulação química empregando polieletrólitos é utilizada no tratamento de efluentes;

- As bolhas de gás produzidas durante a eletrólise podem levar o contaminante ao topo do reator, onde pode ser concentrado e removido mais facilmente, por raspagem ou sucção;
- A célula eletrolítica é eletricamente controlada, não necessitando de dispositivos adicionais, o que requer menos manutenção;
- Uma das maiores vantagens da eletrofloculação é a remoção de óleos e graxas de águas oleosas ou micro emulsões.

2.3.3.2 Desvantagens

- Os eletrodos precisam ser substituídos regularmente;
- O consumo de energia elétrica pode ser dispendioso em algumas regiões;
- Requer alta condutividade do efluente;
- Requer rígido controle do pH de entrada;
- Os retificadores elétricos são de grande complexidade.

2.3.4 Comparação entre o processo eletrolítico e lodo ativado

De acordo com Silva (2002), a comparação entre os processos de tratamento eletrolítico e de lodos ativados nos permite estabelecer um paralelo das respectivas relações custo \times benefício.

A tabela 1 mostra uma síntese das informações relevantes sobre os dois processos utilizados em tratamento de esgotos sanitários.

Em termos de consumo de energia e do tempo de retenção hidráulica do processo eletrolítico, o investimento mostra-se significativamente menor que a média associada ao processo de lodos ativados e suas variantes.

A toxicidade provocada por metais pesados e outras substâncias no processo de lodos ativados pode tornar o processo inoperante. No processo eletrolítico, pode ser considerado irrelevante, já que a base de funcionamento do processo é de caráter eletroquímico.

O pH ótimo de operação dos processos de lodos ativados situa-se em torno da neutralidade, podendo variar, entretanto, de 5 a 9, sendo que as variações bruscas podem causar danos ao lodo e, conseqüentemente, ao processo. No processo eletrolítico, o pH pode variar entre 4 e 10, alterando apenas o consumo de energia, ajustando-se facilmente a mudanças bruscas.

Em função de seu pequeno tempo de retenção hidráulica, o processo eletrolítico demanda o uso de áreas menores e reatores compactos, inclusive com características de mobilidade para atendimento a diversas áreas se a planta geradora dos despejos funcionarem por batelada, o que lhe confere grande flexibilidade;

Com relação à salinidade, os processos de lodos ativados, baseados na degradação feita por microrganismos, podem ser afetados por correntes de efluente de alta salinidade, enquanto que no processo eletrolítico a salinidade elevada aumenta a condutividade do efluente, melhorando a eficiência do processo;

Quanto à geração de lodo úmido, constata-se que o tratamento eletrolítico gera cerca de 33% do lodo gerado do processo de lodos ativados;

A remoção de nitrogênio total e de fosfatos no processo de lodos ativados é significativamente inferior à do processo eletrolítico;

Com relação à remoção de DBO e DQO, o processo de lodos ativados, em geral, tem maior eficiência de remoção.

Tabela 1 - Comparação entre processo eletrolítico e lodos ativados.

Fatores	Eletrolítico	Lodos ativados (média)
Investimento (%)	70	100
Consumo de energia (kWh/m ³)	0,15	0,40
Tempo no reator (h)	0,5	7,5
Toxidez (sensibilidade)	Pouco sensível	Muito sensível
Sensibilidade a variações de pH	Baixa	Alta
Flexibilidade (localização/tipo do efluente)	Alta	Baixa
Salinidade elevada	Melhora eficiência	Muito sensível
Temperatura	Suporta flutuação	Faixa estreita
Vol. Lodo úmido	33	100
Remoção de Nitrogênio total (%)	65	40
Remoção de fosfatos (%)	99,7	45
Remoção DBO (%)	80	90
Remoção DQO (%)	80	90

Adaptação de Leitão e Pires (1991), Ramalho (1991), Von Sperling (1996) e Wiendl (1985).

2.4 JUSTIFICATIVAS DO SISTEMA ADOTADO

A indústria têxtil em Santa Catarina é precursora do surgimento de várias cidades. Algumas são centenárias e estão instaladas em áreas, que hoje, são densamente povoadas.

Algumas empresas instaladas em Brusque possuem rede de tubulação onde encaminham os efluentes para uma empresa especializada, externa. Com a recente crise no setor têxtil, muitas

indústrias reduziram drasticamente a produção e algumas, deixaram de operar. Esta situação elevou os custos operacionais relativos do tratamento de efluentes a níveis financeiramente comprometedores.

A indústria também encontra-se instalada em área urbana, densamente habitada onde um tratamento do tipo lodo biológico poderia trazer transtornos à população, como a geração de vetores, odores e insetos, e não seria aprovado pelo órgão ambiental, além da necessidade de grande investimento inicial e tempo de maturação do sistema até sua eficiente operacionalização.

Como impeditivo, tratamentos inteiramente físico-químicos demandariam grande custo operacional, além de não garantirem a remoção da cor e a redução da demanda de oxigênio a níveis que atendam a legislação ambiental vigente.

Buscando uma alternativa para tratamento do seu efluente, a empresa protocolou junto ao órgão ambiental do estado, estudos de viabilidade para um sistema de tratamento, até então, inédito para o setor têxtil da região. Após as análises do estudo de viabilidade técnica, financeira e ambiental, a empresa optou pela adoção do sistema de eletrocoagulação ou eletrólise.

Na indústria, já era existente um tanque de equalização com capacidade de 573 m³ além de uma peneira raspadora para remoção de sólidos grosseiros e toda infraestrutura de canalizações e tubulações para direcionamento do efluente tratado até o corpo receptor (Rio Itajaí-mirim), a cerca de 1,5 km de distância da ETE.

A alternativa encontrada foi o uso da eletrólise através da técnica de eletrofloculação com eletrodos de ferro, para o tratamento dos efluentes, e sua eficiência e avaliação tornaram-se o objeto deste estudo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para verificar a eficiência na remoção de poluentes e os mecanismos envolvidos no sistema de tratamento instalado, procedeu-se, com o monitoramento dos parâmetros especificados pelo órgão ambiental, através de análises em laboratório terceirizado.

A fim de obter um panorama geral do sistema, devido a minimização de variações pontuais características do efluente têxtil, as amostras foram coletadas em dias e horários alternados, obtendo-se amostras que cobrindo a faixa de 6 dias sequenciais, de hora em hora, totalizando 144 amostras de entrada e saída dos efluentes. Para cada conjunto de 24 amostras horárias, os dados foram compilados em uma amostra, chamada An , onde n , representa um dia da semana, de segunda ($n=1$) a sábado ($n=2$).

Foram selecionados alguns parâmetros para análises nas simulações de bancada com base na maior representatividade do processo e melhor custo/benefício, correlacionando-se os dados obtidos pelas análises efetuadas pelo laboratório externo. Após definido o parâmetro de melhor correlação, procedeu-se com ensaios de bancada, simulando as condições operacionais da ETE e variando as condições operacionais: tempo, temperatura e pH.

Os resultados obtidos das simulações de bancada foram comparados com os dados da ETE a fim de obter-se dos melhores ajustes operacionais e as conclusões do estudo.

3.1 PARÂMETROS DE PROJETO E CONTROLE EXISTENTES

A ETE instalada na indústria compreende as seguintes etapas, sendo que para o efluente tem-se:

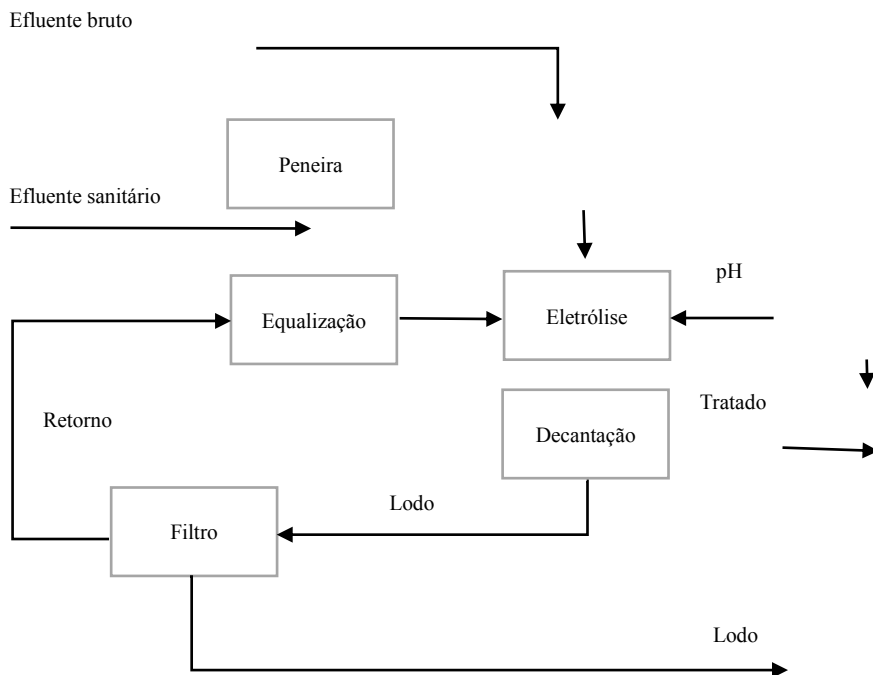
- Tanque de recalque;
- Peneira raspadora
- Equalização;
- Ajuste de pH
- Eletrólise/Eletrofloculação;
- Ajuste de pH
- Decantação;
- Descarte.

Também há geração de sólidos através das descargas de fundo das células eletrolíticas, de acúmulos no decantador e no tanque de equalização, além do lodo propriamente dito.

O lodo gerado no sistema segue para as seguintes operações:

- Tanque de recalque;
- Filtro rotativo;
- Destinação final para aterro industrial.

Figura 10 - Diagrama de blocos da ETE.



O processo ocorre de forma contínua, e nesta configuração são utilizadas quatro células eletrolíticas com eletrodos de ferro e de dimensões 1,0 x 0,8 m x 3 mm (A x L x P). As placas dos eletrodos são espaçadas em 2,5 cm.

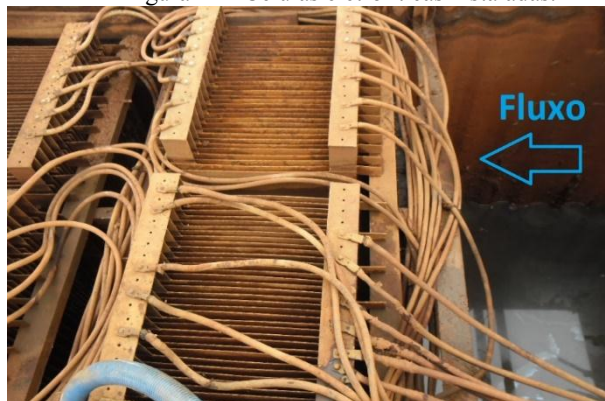
A diferença de potencial – DDP aplicada é de 3 a 5 V com corrente variando conforme a condutividade, na média em 1.500 A por

cada célula, que equivale a uma potência máxima de 7,5 kW para uma DDP de 5 V.

O efluente é eletrofloculado em pH 12 com intuito de aumentar a condutividade elétrica, que já é significativa (1200 mS/cm), e desta forma evita-se que seja necessário a adição de salmoura.

O tempo de detenção hidráulica nas células é de 4,25 min e o fluxo é paralelo à disposição das placas dos eletrodos, que são dispostos dois a dois, como mostrado na figura abaixo.

Figura 11 - Células eletrolíticas instaladas.



A correção do pH para a neutralidade é efetuada após a eletrólise com adição de ácido sulfúrico 98% (comercial).

Os sólidos são removidos por decantação e o lodo gerado apresenta-se de aspecto fluido, com excesso de umidade, são necessárias intervenções periódicas (bimestrais) para remoção de material sedimentado em todos os tanques utilizados, gerando um custo elevado, além de paradas programadas na produção.

3.2 PARÂMETROS DE MONITORAMENTO

O método de monitoramento consistiu em análises periódicas dos parâmetros de controle ambiental estabelecidos, além de alguns relevantes para o processo.

Para as análises em laboratório externo, os parâmetros monitorados foram: pH, ST, STV, STF, DBO, DQO, Turbidez, Cor, Alumínio, Ferro, Zinco, Cobre, Surfactantes, Óleos e graxas minerais e totais, Cromo, Nitrogênio total, Fósforo. *E. coli*, Salmonela, coliformes

fecais e totais. Os patógenos foram considerados já que os efluentes sanitários, após passarem por um sistema fossa/filtro, também são direcionados para estação, junto ao tanque de recalque.

3.3 ANÁLISES EM LABORATÓRIO ESPECIALIZADO

A demanda de oxigênio foi analisada através da DQO e DBO, com metodologia de amostragem de acordo com o SMWW (Standart Methods for the Examination Of Water and Wastewater – 22 th Edition), método 1060 B e C. A análise de DBO foi efetuada conforme método SMWW 5210D e DQO através de colorímetro 800 Hach.

Os demais parâmetros e métodos são mostrados na tabela abaixo:

Tabela 2- Equipamentos utilizados nas análises terceirizadas.

Parâmetros	Equipamento	Marca	nº Certificado
Alumínio	ICP-OES	Vetec	2033426
Cromo total	ICP-OES	Vetec	2033426
Zinco	ICP-OES	Vetec	2033426
Cobre	ICP-OES	Vetec	2033426
Ferro	ICP-OES	Vetec	2033426
Fósforo total	Espectrofotometro DR 5000 Hach ESP03	Vetec	LO-0943-13
Coliformes termotolerantes	Estufa microbiológica	Fluka	EF/04-EF/10
Coliformes totais	Estufa microbiológica	Difco	EF/04-EF/10
Escherichia coli	Estufa microbiológica	Hach	EF/04-EF/10
DBO	DBO Track	Hach	44688
DQO	DQO Digestor-reator	Hach	LV12423
Fenol	Espectrofotometro DR 5000 Hach ESP03	Hach/Vetec	LO-0943-13
Nitrogênio Total	DQO Digestor-reator	Vetec	LV12423
pH	pHmetro 13	Visomes	LV 41206
Oxigênio dissolvido	Oxímetro	Não há	OD05
Surfactantes aniônicos	Espectrofotometro DR 3900 Hach ESP06	Vetec	LO-0838-13
Cor aparente	Espectrofotometro DR 5000 Hach ESP03	Espectro Hach	LO-0943-13
OG M	Extração Sohlex	Vetec	não há
OG V	Extração Sohlex	Não há	não há
Salmonella	Subcontratado	Subcontratado	Subcontratado
Sólidos Totais	Balança/banho maria/muffa	Não há	4722-14-T1286- LV412014

3.3 CORRELAÇÃO DA DQO COM PARÂMETROS ANALÍTICOS

A fim caracterizar o efluente, os principais parâmetros de monitoramento foram correlacionados com a DQO, através dos resultados das análises efetuadas pelo laboratório externo.

Foram criadas matrizes de correlação para os parâmetros de entrada, e para a eficiência de remoção (% de remoção), que são apresentadas abaixo.

Tabela 3 - Correlação dos parâmetros de entrada pelo método Pearson product-moment (Action®).

	DQO	DBO	Cor	P	N	Surf.	Ól.e.G.	ST	STV	STF	O e G M.	Alumínio	Ferro
DQO	1												
DBO	0,84532	1											
Cor	0,71187	0,44840	1										
P	0,76067	0,51533	0,76849	1									
N	0,58635	0,74223	0,07746	0,50758	1								
Surfactantes	0,44830	0,21660	0,81514	0,45413	0,00037	1							
Óleos e Graxas	0,57062	0,41094	0,32235	0,00013	0,08631	0,23437	1						
Sólidos totais	0,49255	0,53237	0,43350	0,19792	0,43238	0,74380	0,30829	1					
STV	0,75349	0,72988	0,64514	0,41262	0,46611	0,75637	0,51047	0,93127	1				
STF	0,44649	0,49557	0,39573	0,16254	0,42195	0,73285	0,27349	0,99843	0,90942	1			
Óleos e G. min.	0,40396	0,16321	0,19142	0,10927	0,26443	0,52674	0,47065	0,70457	0,63471	0,70676	1		
Alumínio	0,26067	0,23067	0,31222	0,29691	0,08545	0,36786	0,75059	0,01682	0,08753	0,03264	0,8359	1	
Ferro	0,18545	0,24604	0,63568	0,39640	0,17424	0,33844	0,11012	0,03682	0,13085	0,06214	0,58911	-0,60414	1

Tabela 4 - Correlação dos parâmetros de eficiência pelo método Pearson product-moment (Action®).

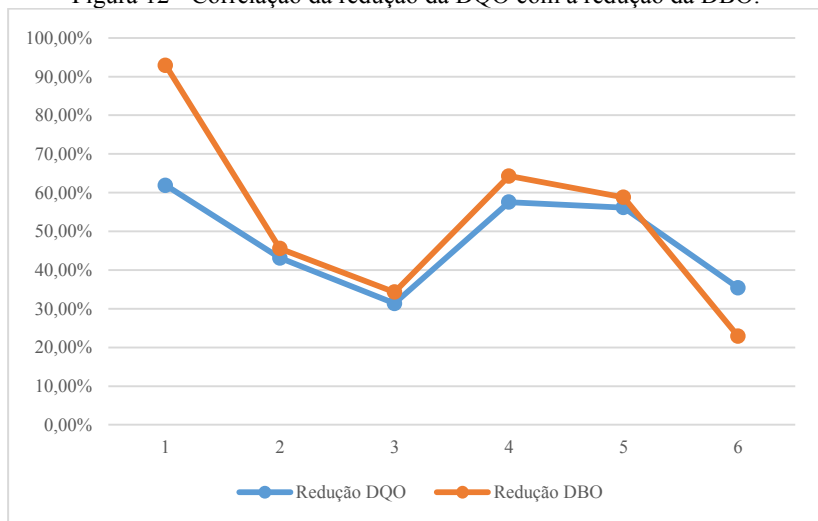
	Redução DQO		Redução DBO		Redução Cor		Redução P		Redução N		Surfactantes		Óleos e graxas totais		STV		STF		Óleos e G. min.		Alumínio		Ferro		
	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução	Redução
Redução DQO	1																								
Redução DBO	0,91223	1																							
Redução Cor	0,76588	0,59638	1																						
Redução P	-0,16305	-0,39661	-0,16849	1																					
Redução N	0,47890	0,30578	-0,00903	0,21050	1																				
Surfactantes	0,27780	0,27320	0,54375	-0,04355	-0,51234	1																			
Óleos e graxas	0,58626	0,30158	0,49576	-0,06884	0,73280	-0,24551	1																		
Sólidos totais	-0,32187	-0,61121	-0,00672	0,42355	-0,03024	0,25503	0,20018	1																	
STV	0,50729	0,16611	0,49920	0,13104	0,60659	0,09965	0,87866	0,56215	1																
STF	-0,37903	-0,65012	-0,04794	0,42063	-0,08729	0,26299	0,13411	0,99747	0,50296	1															
Óleos e G. min.	-0,09326	0,02333	0,00378	-0,79638	-0,20656	0,18845	0,10109	0,16654	0,15135	0,17354	1														
Alumínio	0,21707	-0,03396	-0,15200	0,67403	0,83405	-0,31464	0,47817	0,33150	0,57187	0,29054	0,44980	1													
Ferro	-0,10887	0,08947	-0,22083	-0,10190	-0,35758	0,63209	0,58041	0,10518	0,24288	0,13693	0,34338	0,15884	1												

Cinza - Sem correlação Vermelho - Pouca correlação Laranja - Correlação média Azul - Forte correlação Verde - Muito forte correlação

3.3.1 Correlação DQO/DBO

A correlação DQO/DBO, considerada muito forte, com $\rho > 0,90$ (CALLEGARI-JACQUES, 2003), tanto para entrada, quanto para a eficiência de remoção.

Figura 12 - Correlação da redução da DQO com a redução da DBO.



Sendo a DBO um dos principais parâmetros de controle ambiental, e sua correlação com a DQO muito forte, procedeu-se com ensaios de bancada para esta última, devido a maior simplicidade e praticidade, além de menor tempo para obtenção dos resultados.

3.5 ANÁLISES EFETUADAS NA INDÚSTRIA

Para os ensaios na indústria, utilizou-se um fotômetro pHotoFlex WTW portátil, com comprimentos de onda de 436, 517, 557, 594, 610 e 690 nm e 100 procedimentos analítico pré-programados, juntamente com o termo reator WTW CR 2200.

O reagente específico utilizado para DQO foi o WTW C4/25, com faixa de 25 a 1500 mg/L O₂.

Figura 13 - Fotômetro e reator térmico utilizados para DQO.



Os ensaios para a quantidade de sólidos totais e dissolvidos foram efetuados através da evaporação do efluente em estufa, com temperatura controlada de 65°C, e a massa medida por balança analítica Shimadzu AUX220.

Para massa dos eletrodos, uma balança comercial com escala digital até 5 kg e precisão $\pm 0,1$ g da marca Wiso.

O pH foi medido através do equipamento Analon PM 608 Plus e para a temperatura, foi utilizado um termômetro com bulbo de mercúrio, graduado na escala Célsius de -10 a 110°.

Figura 14 - Ajuste do pH da solução.



A condutividade do efluente foi medida indiretamente através da resistividade entre duas pontas de prova distantes 1 cm através de multímetro Minipa ET-2042.

Para as simulações de bancada, o efluente foi coletado em dias e horários alternados a fim de cobrir qualquer condição de operação devido à grande variabilidade, diretamente do tanque de equalização, compreendendo 08 amostras em duplicata, com um dia e duas horas de diferença em cada coleta. A temperatura foi medida na hora da coleta e mantida, para algumas análises, por uma chapa de aquecimento elétrica.

O volume coletado por amostragem (2 L) foi submetido a série de ensaios como segue: DQO, pH, condutividade, temperatura, sólidos dissolvidos e sólidos totais.

A eletrólise foi efetuada com eletrodos de ferro, com área de contato de $0,129 \text{ m}^2$, tensão inicial de 12 V e corrente variável, conforme a condutividade do efluente, na faixa de 4,5 A. A eletrólise ocorreu por 15 min, sendo coletada uma amostra de 50 mL a 5 min através de uma pipeta volumétrica e outra, ao final do tempo de reação (15 min).

Ao início e final de cada batelada eletrolítica, os eletrodos foram submetidos a uma pesagem para conferir a quantidade de ferro consumida e, conseqüente, incremento na quantidade de sólidos totais do efluente. As amostras foram submetidas a ensaios de DQO, pH, condutividade, temperatura, sólidos dissolvidos e sólidos totais.

O eletrodo foi lavado, seco e sua massa determinada no início e fim de cada ensaio. Após cada período de tempo, o efluente tratado foi submetido a rápida agitação manual por 15 s e deixado em repouso por 30 min para separação dos sólidos.

Figura 15 - Célula eletrolítica de bancada.



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PANORAMA GERAL DO SISTEMA

Os valores obtidos pelas séries de análises efetuadas pelo laboratório externo foram tabelados e a média aritmética dos parâmetros de entrada e saída são mostradas abaixo. O efluente bruto foi coletado no tanque de equalização e o efluente tratado foi coletado em um caixa de passagem existente logo após a célula eletrolítica, afim de caracterizar a quantidade de sólidos presentes.

Tabela 3 - Valores médios obtidos pelo laboratório externo

Parâmetros	Entrada	Saída	Remoção	% Rem.
Alumínio (mg/L)	3,12	1,96	1,16	37,18%
Colif. Fecais (UFC/100mL)	nd	nd	nd	nd
Colif. Totais (UFC/100mL)	155,83	<1	154,83	99,36%
Cor (Pt Co)	3.422,67	1.510,33	1.912,34	55,87%
Cromo (mg/L)	0,02	0,01	0,01	50,00%
DBO (mg/L O2)	236,27	106,33	129,94	55,00%
DQO (mg/L O2)	825,83	419,50	406,33	49,20%
<i>E. Coli</i>	0,83	nd	nd	nd
Fenol (mg/L)	0,02	0,01	0,01	50,00%
Ferro Total (mg/L)	24,73	27,22	-2,49	-10,07%
Fósforo (mg/L P)	5,62	0,54	5,08	90,39%
Nitrogênio (mg/L N)	57,65	22,72	34,93	60,59%
Óleos e G. (mg/L)	19,22	11,25	7,97	41,47%
Óleos e G. Minerais (mg/L)	10,12	6,14	3,99	39,38%
pH	11,05	6,06	4,99	45,16%
Salmonela (PA/170 mL)	nd	nd	nd	nd
Sólidos totais (mg/L)	3.612,67	6.701,69	-3.089,02	-85,51%
STF (mg/L)	2.956,00	6.340,67	-3.384,67	-114,50%
STV (mg/L)	656,67	361,00	295,67	45,03%
Surfactantes (mg/L)	2,69	2,55	0,14	5,20%
Zinco (mg/L)	2,78	1,96	0,82	29,50%

4.1.2 Metais

Os metais analisados pelo laboratório externo consistem em: alumínio, cromo total, ferro total e zinco, e os resultados são apresentados abaixo.

Para alumínio tem-se:

Tabela 4 - Remoção de alumínio.

Análise	Entrada*	Saída*	Redução*	% Redução
A1	0,37	0,14	0,23	62,16%
A2	13,97	10,97	3,00	21,47%
A3	0,44	0,25	0,19	43,18%
A4	0,84	0,55	0,29	34,52%
A5	1,63	0,06	1,57	96,32%
A6	1,47	0,06	1,41	95,92%
Média:	3,12	2,01	1,12	58,93%

Observa-se uma alteração nos valores referente a análise A2, a qual não foi identificada.

O alumínio atende a legislação ambiental e o processo, mesmo nas condições de operação não ideais, mostrou-se bastante eficaz na remoção deste metal. Também pode-se atribuir a remoção do alumínio devido ao alto pH inicial, que formaria o hidróxido correspondente, e este, ter sido removido através do processo físico.

Para cromo tem-se:

Tabela 5 - Remoção de cromo.

Análise	Entrada*	Saída**	Redução*	% Redução
A1	0,02	<0,01	<0,01	<50%
A2	0,02	<0,01	<0,01	<50%
A3	<0,01	<0,01	--	--
A4	0,02	<0,01	<0,01	<50%
A5	0,04	<0,01	0,03	<75%
A6	0,03	<0,01	0,02	<67%
Média:	0,02	<0,01	<0,01	<58%%

Os níveis de cromo total apresentados no efluente bruto encontram-se no limiar do método de detecção, não sendo detectados na saída do efluente. Uma análise do efluente a jusante e a montante da eletrólise demonstra que o metal é completamente removido, ou, no mínimo, sua concentração fica abaixo de 0,01 mg/L, o que é perfeitamente adequado ambientalmente já que os limites para águas residuárias são de 5,0 mg/L pela legislação Catarinense.

Os dados obtidos são compatíveis com os de Aber *et al.* (2009), que alcançaram 97% de remoção do cromo total através da eletrocoagulação, utilizando-se ânodo de ferro.

4.1.3 Nitrogênio e fósforo

Considerados de grande impacto sobre o corpo receptor devido ao fornecimento de nutrientes e consequente proliferação de algas que causam a eutrofização e esgotamento dos níveis de oxigênio dissolvido, o nitrogênio e o fósforo são de difícil remoção em estações baseadas em lodos ativados, e de alto custo operacional para estações de floculação/precipitação.

Através da eletrólise, tem-se resultados excelentes, com custo relativamente reduzido e sem a necessidade de polimento ou acabamento final, como demonstram os resultados abaixo.

Tabela 6 - Remoção de nitrogênio em mg/L de N.

Análise	Entrada*	Saída**	Redução*	% Redução
A1	44,13	9,38	34,75	78,74%
A2	58,50	51,15	7,35	12,56%
A3	15,28	15,83	-0,55	-3,60%
A4	42,14	26,91	15,23	36,14%
A5	65,72	13,05	52,67	80,14%
A6	120,10	19,98	100,12	83,36%
Média:	57,65	22,72	34,93	47,89%

Para fósforo:

Tabela 7 - Remoção de fósforo em mg/L de P.

Análise	Entrada*	Saída**	Redução*	% Redução
A1	4,96	0,97	3,99	80,44%
A2	3,42	0,65	2,77	80,99%
A3	3,62	0,32	3,30	91,16%
A4	3,82	0,43	3,39	88,74%
A5	10,75	0,21	10,54	98,05%
A6	7,14	0,65	6,49	90,90%
Média:	5,62	0,54	5,08	88,38%

4.1.4 Cor

Um dos principais impactos visuais do fluente têxtil, indicativo de um sistema de tratamento ineficiente é sua cor. Apesar da legislação brasileira não regulamentar os níveis seguros ou adequados deste parâmetro, pode ser interpretado como uma indicação da ineficiência do sistema de tratamento.

Verifica-se, nas simulações de bancada, que a cor é completamente removida, mas na ETE, algumas inconformidades são apresentadas, conforme pode-se observar nas análises A3 e A6 da tabela 10:

Tabela 8 - Remoção de cor (Pt Co).

Análise	Entrada*	Saída**	Redução*	% Redução
A1	4.670,00	2.530,00	2140,00	45,82%
A2	1.435,00	500,00	935,00	65,16%
A3	646,00	636,00	10,00	1,55%
A4	3.770,00	421,00	3349,00	88,83%
A5	8.100,00	3.020,00	5080,00	62,72%
A6	1.915,00	1.955,00	-40,00	-2,09%
Média:	3422,67	1510,33	1912,33	43,66%

Uma explicação para este fato pode ser dada aos procedimentos operacionais da estação, que estavam sendo ajustados e, no momento das coletas, a ETE poderia estar operando de forma não regular. Ressalta-se que nestas situações o efluente é recirculado no tanque de

equalização, não sendo lançado no ambiente, evitando qualquer tipo de dano.

4.1.5 Sólidos

A grande dificuldade do sistema atualmente instalado, consiste na remoção de sólidos, que são forçados a decantar, quando tendem a flotar. Intervenções periódicas no sistema são necessárias a fim de remover os sólidos depositados nos containers, e estas, são dispendiosas financeiramente, além de requererem uma parada trimestral do processo produtivo para a operação.

A tabela 11 apresenta uma análise dos sólidos totais presentes no efluente para a entrada (equalizador) e saída, logo após os decantadores e antes da passagem pelos filtros. Verifica-se que o nível de sólidos ainda é grande o que sobrecarrega o sistema de filtração requerendo intervenções constantes dos operadores.

Tabela 9 - Análises de ST na entrada e saída do efluente (mg/L).

Análise	Entrada*	Saída**	Redução*	% Redução
A1	3.624,00	4.914,14	-1290,14	-35,60%
A2	3.444,00	3.370,00	74,00	2,15%
A3	1.042,00	1.024,00	18,00	1,73%
A4	5.566,00	3.160,00	2406,00	43,23%
A5	3.890,00	3.776,00	114,00	2,93%
A6	4.110,00	2.366,00	1744,00	42,43%
Média:	3612,67	3101,69	510,98	9,48%

O incremento na quantidade de sólidos é facilmente explicado pelo processo eletrolítico, que conforme equação de Faraday pode prever a quantidade de ferro ionizada através da corrente elétrica utilizada, mas observa-se que as análises apresentam valores muito diferentes e grandes variações tanto para entrada quanto para saída.

É esperado é que o nível de sólidos totais aumente, após a célula eletrolítica, já que há desgaste dos eletrodos. Os sólidos totais fixos, constituídos de sais solúveis tendem a diminuir devido a precipitação pela formação dos hidróxidos correspondentes ou então pela oxidação eletrolítica, e consequente formação de óxidos estáveis.

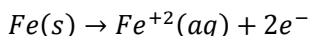
No processo atualmente instalado, há grande dificuldade para remoção dos sólidos, como também há acúmulo em diversas operações unitárias do sistema. A retirada periódica dos sólidos deve ser feita por sucção, já que o sistema instalado não dispõe de descarga de fundo e os tanques não possuem fundo cônico. Uma alteração da etapa de remoção de sólidos através da instalação de flutuadores com microbolhas e filtro de areia para polimento final está sendo instalada a fim de corrigir esta inadequação.

O incremento de sólidos pode ser dimensionado pela equação de Faraday abaixo:

$$Q = i \times t$$

$$Q = 1.500,0A \times (4,25min \times \frac{60s}{1min}) = 382.500,0C$$

Pela estequiometria para a oxidação do ferro a Fe^{+3} , tem-se:



Sendo a carga de cada mol de elétron 96.486,0 C:

$$\frac{56g Fe}{2 mol e^{-} \times (96.486,0C)} \times 382.500,0C = 111,00g$$

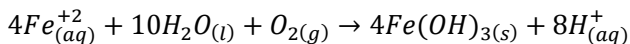
O resultado equivale a geração de 1.567,1 g de Fe^{+2} /h por célula (111,0 g/4,25min x 60min), como temos 4 células o valor incrementado de íons ferroso é de: 6.628,4 g Fe^{+2} /h.

Em termos de concentração tem-se:

$$C(Fe_{(aq)}^{+2}) = \frac{\dot{m}}{Q}$$

$$C(Fe_{(aq)}^{+2}) = \frac{6.628,4 \frac{g}{h}}{70 \frac{m^3}{h}} = 89,55 \frac{g}{m^3} \text{ ou } 89,55mg/L$$

Como o resultado final no incremento de sólidos é o hidróxido de férrico, o incremento de sólidos no sistema será (admitido mecanismo 01 do item 2.3.2):



$$C[Fe(OH)_{3(s)}] = \frac{107 \frac{g}{mol} Fe(OH)_3}{56 \frac{g}{mol} Fe^{+2}} \times 89,55 \frac{mg}{L} = 171,11 \text{ mg/L}$$

Os resultados laboratoriais mostram um incremento médio de 3.089,02 mg/L de sólidos (tabela 5), mas devido as grandes variações apresentadas nesses dados, não é possível estabelecer um comparativo.

Pode-se ainda, admitindo ser a efetividade do sistema devida somente à presença do agente floculante, estabelecer-se um comparativo com a dosagem de floculante comumente utilizada para estações físico-químicas convencionais. A literatura (SILVA, 2007 e DURAN, 2014) trabalham com ensaios de 800 a 1.100 mg/L de cloreto férrico como agente floculante, o que equivale a 278,3 a 382,6 mg/L de Fe^{+2} , assim pode-se dizer que a estação, se comparada a uma ETE físico-química convencional, opera com apenas com cerca de 60% da quantidade mínima de floculante necessária, ou então, que há deficiência de floculante neste processo.

4.1.6 Surfactantes

Pelas análises, verifica-se a baixa eficiência na remoção de surfactantes não fosforados, ao contrário, verifica-se um incremento na maioria dos resultados.

Tabela 10 - Remoção de surfactantes (mg/L).

Análise	Entrada*	Saída**	Redução*	% Redução
A1	2,80	3,14	-0,34	-12,14%
A2	1,21	1,34	-0,13	-10,74%
A3	0,73	0,65	0,08	10,96%
A4	5,00	2,21	2,79	55,80%
A5	4,70	5,55	-0,85	-18,09%
A6	1,72	2,40	-0,68	-39,53%
Média:	2,69	2,55	0,15	-2,29%

Uma explicação para este fato decorre de que é adicionado hidróxido de sódio e cloreto férrico ao sistema. O hidróxido pode saponificar alguns compostos orgânicos enquanto que o cloreto de

férrico é proveniente de efluente recuperado da indústria galvânica, com altos teores de desengraxantes e também de zinco, o que explicaria os resultados para este último.

4.1.7 Óleos e graxas

Uma das maiores eficiências, conforme literatura, dos sistemas eletrolíticos, é a remoção de óleos e graxas e soluções altamente emulsificadas. No processo instalado verifica-se que a eficiência está tendendo para seu máximo, mas ocorreram inconformidades operacionais. Neste caso também se considera que o cloreto férrico utilizado como auxiliar esteja contaminado com óleos e graxas.

Tabela 11 - Remoção de óleos e graxas totais (mg/L).

Análise	Entrada*	Saída**	Redução*	% Redução
A1	20,67	11,00	9,67	46,78%
A2	38,00	24,40	13,60	35,79%
A3	5,34	20,95	-15,61	-292,32%
A4	19,33	7,60	11,73	60,68%
A5	26,00	3,00	23,00	88,46%
A6	6,00	0,50	5,50	91,67%
Média:	19,22	11,24	7,98	5,18%

Tabela 12 - Remoção de óleos e graxas minerais (mg/L).

Análise	Entrada*	Saída**	Redução*	% Redução
A1	2,00	0,50	1,50	75,00%
A2	14,40	1,60	12,80	88,89%
A3	3,33	3,00	0,33	9,91%
A4	18,00	3,00	15,00	83,33%
A5	13,00	26,21	-13,21	-101,62%
A6	10,00	2,50	7,50	75,00%
Média:	10,12	6,14	3,99	38,42%

4.2 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS INICIAIS

Através da correlação dos parâmetros analíticos do efluente, e da eficiência do sistema de tratamento, observa-se que ajustes nos parâmetros iniciais podem elevar a eficiência da ETE.

Durante a operação do sistema, verifica-se que o controle de pH de entrada não é muito preciso; o efluente entra nas células eletrolíticas com alta temperatura (45°C); O tempo de residência (4,25 min), é menor que o tempo de projeto (15 min); Os sólidos gerados tendem a flotar, mas são forçados a decantarem pela quebra dos flocos; Os tanques não possuem formato adequado para descarga de fundo e o lodo gerado sai com excesso de umidade.

A caracterização do efluente bruto em bancada (ensaios B) apresenta os seguintes resultados para o efluente bruto:

Tabela 13 - Dados do efluente bruto em ensaio de bancada.

Parâmetros	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
pH	11,2	11,5	12,0	11,4	11,1	11,0	10,6	11,2
Temp. (°C)	42,0	48,0	48,0	48,0	38,0	45,0	46,0	45,0
DQO (mg/L)	1.450,0	1.400,0	1.300,0	1.200,0	1.180,0	1.320,0	1.450,0	1.236,0
Cond. (mS/cm)	1.200,0	1.260,0	1.400,0	1.250,0	1.204,0	1.200,0	1.190,0	1.250,0
ST (mg/L)	3.010,0	3.150,0	3.230,0	3.121,0	2.987,0	3.065,0	3.113,0	3.096,0
STV (mg/L)	150,0	189,0	32,0	169,0	167,0	110,0	163,0	148,0
STF (mg/L)	2.860,0	2.961,0	3.198,0	2.952,0	2.820,0	2.955,0	2.950,0	2.948,0

Os valores médios correspondentes são:

Tabela 14 - Caracterização média do efluente bruto em bancada.

Parâmetros	Média
pH	11,25
Temp. (°C)	45,00
DQO (mg/L)	1.328,57
Cond. (mS/cm)	1.243,43
STF (mg/L)	2.956,57
ST (mg/L)	3.096,57
STV (mg/L)	140,00

Como parâmetro de eficiência, utilizou-se a remoção de DQO, onde foram ajustados os fatores: tempo de eletrólise; temperatura inicial; pH inicial, resultando num planejamento fatorial tipo 2^3 , sendo necessários no mínimo 8 ensaios. O experimento foi executado em duplicata e os valores médios submetidos ao teste t com nível de confiança de 95% (8 graus de liberdade).

Os limites inferiores e superiores dos fatores testados são:

Tabela 15 - Limites inferiores e superiores da matriz de planejamento.

Fatores		Lim. Inf.	Lim. Sup.
1	Temp. (°C)	30	45
2	pH	7	11,2
3	Tempo (min)	5	15

Tabela 16 - Matriz dos resultados dos ensaios de bancada (série C).

Ensaio	Temper. (°C)	pH	Tempo (min)	DQO in (mg/L)	DQO fim (mg/L)	Remoção (mg/L)	% Rem.
C1	30	7,0	5	1.450,0	696,0	754,0	52,0
C2	45	7,0	5	1.400,0	602,0	798,0	57,0
C3	30	11,2	5	1.300,0	715,0	585,0	45,0
C4	45	11,2	5	1.200,0	612,0	588,0	49,0
C5	30	7,0	15	1.180,0	318,6	861,4	73,0
C6	45	7,0	15	1.320,0	343,2	976,8	74,0
C7	30	11,2	15	1.450,0	507,5	942,5	65,0
C8	45	11,2	15	1.236,0	395,5	840,5	68,0

Tabela 17 - Matriz dos resultados dos ensaios de bancada (série D).

Ensaio	Temper. (°C)	pH	Tempo (min)	DQO in (mg/L)	DQO fim (mg/L)	Remoção (mg/L)	% Rem.
D1	30	7,0	5	1.450,0	884,5	565,5	39,0
D2	45	7,0	5	1.400,0	756,0	644,0	46,0
D3	30	11,2	5	1.300,0	806,0	494,0	38,0
D4	45	11,2	5	1.200,0	768,0	432,0	36,0
D5	30	7,0	15	1.180,0	295,0	885,0	75,0
D6	45	7,0	15	1.320,0	409,2	910,8	69,0
D7	30	11,2	15	1.450,0	565,5	884,5	61,0
D8	45	11,2	15	1.236,0	432,6	803,4	65,0

A matriz de planejamento (matriz de contraste) é apresentada abaixo:

Tabela 18 - Matriz de planejamento dos ensaios (rem. DQO média).

Média	1	2	3	12	13	23	123	Rem. DQO
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	45,5
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	51,5
1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	41,5
1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	42,5
1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	74,0
1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	71,5
1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	63,0
1	1	1	1	1	1	1	1	66,5

Tabela 19 - Efeito dos fatores nos resultados dos ensaios de bancada.

Fator/Interação	Efeito
1	2,00
2	-7,25
3	23,50
12	0,25
13	-1,50
23	-0,75
123	2,75

4.2.1 Efeito da temperatura inicial

A temperatura inicial média do efluente equalizado é de 45 °C. Inicialmente houve a preocupação de que a temperatura pudesse influenciar o processo de tratamento, mas conforme tabela 21 verifica-se que seu efeito é mínimo para uma variação de 15 °C (ΔT).

Ainda para o efeito da temperatura, conforme tabela 21, o efeito de -7,25 situa-se fora do limite de confiabilidade de 95% pelo teste t (+16,67), portanto foi desconsiderado, assim como a interação deste fator com pH (+0,25) e com o tempo (-0,75).

Era esperado que a temperatura pudesse ser relevante por alterar a condutividade do efluente e a cinética da reação, mas este fenômeno não foi observado na bancada para uma variação de 15 °C. Também se observou que após a eletrólise em bancada, ocorria um incremento da temperatura da solução em torno de 10 °C, efeito não observado na ETE.

4.2.2 Efeito do pH de entrada

O pH, como já citado na literatura (CHAFI et al., 2011), é um fator chave para a eficiência da eletrólise. Seu efeito é pronunciado e deve ser levado em conta.

O efeito na remoção de DQO é inversamente proporcional ao incremento do pH, ou seja, quanto mais alcalino for o meio, a partir da neutralidade, menor a remoção de DQO (tabela 21).

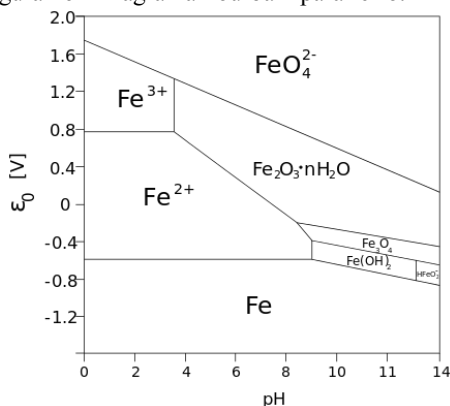
A influência do pH na redução da DQO é consequentemente sentida todos os parâmetros relacionados.

Durante os ensaios também foi observado que o efluente eletrolisado em pH alcalino (>11) forma sólidos decantáveis ao invés de flotáveis.

Outra observação importante é que, efetuando-se a eletrólise em pH neutro, o efluente final apresenta-se de coloração translúcida enquanto que em pH alcalino (>11), a coloração passa por breve período de tom lilás e depois fica levemente esverdeada e persistente, mesmo após o ajuste do pH para a neutralidade.

Uma explicação para este fato pode ser dada pela análise do diagrama de Pourbaix para o ferro, onde em condições alcalinas verifica-se a existência do íon FeO_4^{2-} que complexa e pode formar compostos com coloração estável.

Figura 16 - Diagrama Pourbaix para ferro.

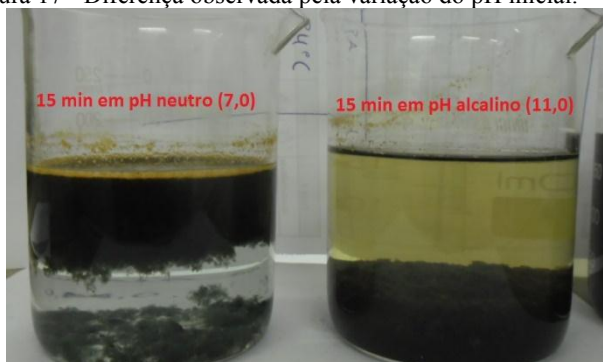


Fonte: OGUNDELE e WHITE, 1986.

Não foi possível a verificação da presença do íon ferrato (FeO_4^{2-}), mas o forte caráter oxidante do reator eletrolítico pode sugerir sua existência.

O pH de entrada nos reatores eletrolíticos da ETE, deverá ser ajustado para a neutralidade para melhor eficiência, e os sólidos deverão ser removidos por flutuadores ao invés de decantadores.

Figura 17 - Diferença observada pela variação do pH inicial.



4.2.3 Efeito do tempo de residência

O tempo de residência no reator eletrolítico foi considerado ótimo para 15 min. No projeto da ETE, este tempo foi projetado inicialmente para operar com 15 min, mas atualmente opera apenas com 4,25 min.

Os ensaios de bancada demonstram que o tempo de residência de 15 min consegue remover praticamente toda coloração visível do efluente e há um incremento significativo na redução da DQO.

Figura 18 - Comparação em diferentes tempos de reação.

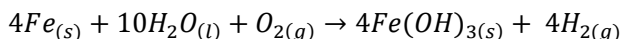


Para maximizar a eficiência do processo, é necessária a instalação de mais três reatores eletrolíticos a fim de garantir um tempo de residência de 15 min.

O incremento no tempo de reação também aumenta a quantidade de sólidos gerada, consequência da maior geração de floculante (hidróxido férrico) pelo desgaste dos eletrodos.

Para a ETE, o incremento na quantidade de sólido não apresenta constância, o que inviabiliza uma análise estatística.

O consumo dos eletrodos, para os ensaios de bancada, demonstra concordância com a equação de Faraday. Já o incremento de sólidos totais observado, é mais acentuado que a massa de ferro consumida nos eletrodos. A explicação é a incorporação da massa do oxigênio atmosférico e da água na reação de oxidação do ferro II.

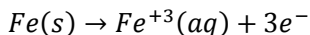


Pela estequiometria observa-se que o consumo (consequente incremento de massa na solução) de 56 g ferro dos eletrodos, gera 107 g de hidróxido férrico.

$$Q = i x t$$

$$Q = 4,5A x 900s = 4.050 C$$

Pela estequiometria para a oxidação do ferro a Fe^{+3} , tem-se:



Sendo a carga de cada mol de elétron 96.486,0 C:

$$\frac{56g Fe}{3 mol e^{-} x (96.486,0C)} x 4.050,0C = 0,78g$$

Logo, o incremento de sólidos esperado na solução é de:

$$m(sól. extra) = \frac{107 g Fe(OH)_3}{56 g Fe} x 0,78 g = 1,49 g \text{ (15 min e 4,5A)}$$

Experimentalmente, foram encontrados valores mais acentuados, tanto para o consumo quanto para os sólidos totais:

Tabela 20 – ST (mg/L) nas amostras brutas e tratadas em bancada.

Ensaio	ST in	ST out	Incremento experimental	Incremento teórico	Diferença %
C1	3.010,00	3.545,00	535,00	496,67	7,72
C2	3.150,00	3.667,33	517,33	496,67	4,16
C3	3.230,00	3.756,67	526,67	496,67	6,04
C4	3.121,00	3.646,00	525,00	496,67	5,70
C5	2.987,00	4.628,00	1.641,00	1.490,00	10,13
C6	3.065,00	4.601,00	1.536,00	1.490,00	3,09
C7	3.113,00	4.818,00	1.705,00	1.490,00	14,43
C8	3.096,00	4.785,00	1.689,00	1.490,00	13,36

Tabela 21 - Consumo de eletrodo nos ensaios de bancada (mg).

Ensaio	Consumo experimental	Consumo teórico	Diferença %
C1	421,00	260,00	61,92
C2	392,00	260,00	50,77
C3	390,00	260,00	50,00
C4	403,00	260,00	55,00
C5	1.002,00	780,00	28,46
C6	865,00	780,00	10,90
C7	932,00	780,00	19,49
C8	930,00	780,00	19,23

O incremento nos valores de sólidos poderia ser explicado pela adsorção de sais solúveis aos flocos, mas os resultados obtidos na tabela 22 são para sólidos totais, que já considera os sais solúveis.

Ainda é sugerido que os reatores eletrolíticos devam ser projetados para fluxo ascendente, com velocidade suficientemente grande para evitar a decantação dos sólidos, e com volume que permita o tempo de residência necessário.

Figura 19 - Substituição dos eletrodos, no detalhe, entupimento.



O sistema de desidratação do lodo, existente na ETE, deverá ser redimensionado, já que o atualmente instalado (decanter centrífugo) está dimensionado para operar com uma vazão de 5 m³/h, enquanto que o a vazão real é de 11 m³/h.

5 CONCLUSÃO

O estudo demonstra que a variação da temperatura tem pouca influência no processo de eletrofloculação, já o tempo de reação é diretamente proporcional a eficiência desejada, sendo que após 15 min, para o efluente têxtil, não há ganhos qualitativos.

O fator determinante parece ser o controle do pH inicial, que possibilitam desde a formação de compostos oxidantes diversos como os íons ferratos e alterações no tipo de lodo gerado, com tendências a decantação ou a flotação.

O tratamento de efluentes por eletrólise ou eletrofloculação apresenta bons resultados para remoção de fósforo, nitrogênio metais, óleos e graxas, fenóis, patógenos e cor.

A remoção de patógenos pode ser atribuída a oxidação causada pelos radicais *OH , formados durante a eletrólise, ou como previsto pelo diagrama de Pourbaix, pela rápida existência do íon ferrato, poderoso oxidante, ambos com poder de oxidação superior ao do cloro. Também deve ser considerada a aglutinação destes, junto aos flocos de hidróxido de ferro.

Através das análises de monitoramento, constata-se uma baixa eficiência na remoção de surfactantes ou até seu incremento inexplicável aliados aos resultados para óleos e graxas.

A abrangência do método, como indicado nos laudos não é restrita apenas a efluentes têxteis, e poderia operar com excelência no tratamento de onde por meios biológicos ou físico-químicos tradicionais, são impossibilitados, seja pelas características químicas, seja pela restrição de custos operacionais.

O processo de tratamento de efluentes, via eletrólise, pode ser muito interessante também, para tratamento de efluentes sanitários devido ao seu poder sanitizante, por não gerar odores e exigir um sistema compacto e de fácil operação.

Ambientalmente, verifica-se que este tipo de sistema não sofre restrições quanto a sua instalação em regiões residenciais ou densamente habitadas, e que, a possibilidade de produzir-se águas de reuso é muito viável.

O sistema instalado na indústria, estudo deste trabalho, apesar de possuir algumas operações unitárias subdimensionadas, anteriores e posteriores ao sistema eletrolítico, é extremamente funcional e seu verdadeiro potencial poderá ser demonstrado após a execução das recomendações efetuadas.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificar o mecanismo de formação dos sólidos decantáveis em pH alcalino e flotáveis em pH neutro;
- Aplicação em tratamento de efluentes sanitários, como meio de esterilização, dispensando cloradores ou sanitização adicional;
- Investigar as interações que ocorrem (ou não) com surfactantes aniônicos não fosforados;

REFERÊNCIAS

ABER, S.; AMANI-GHADIM, A. R.; MIRZAJANI, V. Removal of Cr(VI) from polluted solutions by electrocoagulation: modeling of experimental results using artificial neural network. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.171, p.484–490, 2009.

ANDRADE, F. de. **Remoção de cor de efluentes têxteis com tratamento de lodos ativados e um polieletrólito orgânico**. 2003. 106 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

ANDRADE, L. S.; LUÍS AUGUSTO M. RUOTOLO L. A. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.; INIESTA, J.; GARCÍA-GARCIA, V.; MONTIEL, V. On the performance of Fe and Fe, F doped Ti–Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater. **Chemosphere**. [S. l.] v.66, p.2035-2043, 2007.

ANDRADE, R. C. B. de; SOUZA, M. F. L. de; COUTO, E. da C. G. Influência de efluentes têxteis e alimentícios sobre o metabolismo e propriedades físicas e químicas do rio Piauitinga (Sergipe). **Quím. Nova**. [S. l.], v.21, n.4, p.424–427, 1998.

ANGELIS, D. F. de; CORSO, C. R.; BIDOIA, E. D.; MORAES, P. B.; DOMINGOS, R. N.; ROCHA-FILHO, R. C. Eletrolise de resíduos poluidores: I - efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. **Quím. Nova**. [S. l.], v.21, n.1, p.20–24, 1998.

AOUDJ, S.; KHELIFA, A.; DROUCHE, N.; HECINI, M.; HAMITOUCHE, H. Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry. **Chemical Engineering and Processing**. [S. l.] v.49, p.1176-1182, 2010.

AOUNI, A.; FERSI, C.; ALI, M. B. S.; DHAHBI, M. Treatment of textile wastewater by a hybrid electrocoagulation/nanofiltration process. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.168, p.868–874, 2009.

AQUINO NETO, S. de; MAGRI, T. C.; SILVA, G. M. da; ANDRADE, A. R. de. Tratamento de resíduos de corante por eletrofloculação: um experimento para cursos de graduação em química. **Quím. Nova.** [S. l.], v.34, n.8, p.1468–1471, 2011.

ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Quím. Nova.** [S. l.] v.29, n.1, p.11–14, 2006.

ARROYO, M. G.; PÉREZ-HERRANZ, V.; MONTAÑÉS, M. T.; GARCÍA-ANTÓN, J.; GUINÓN, J. L. Effect of pH and chloride concentration on the removal of hexavalent chromium in a batch electrocoagulation reactor. **Journal of Hazardous Materials.** [S. l.] v.169, p.1127-1133, 2009.

ARSLAN-ALATON, I.; KABDASLI, I.; VARDAR, B.; TÜNAY, O. Electrocoagulation of simulated reactive dyebath effluent with aluminum and stainless steel electrodes. **Journal of Hazardous Materials.** [S. l.] v.164, p.1586-1594, 2009.

BALASUBRAMANIAN, N.; KOJIMA, T.; SRINIVASAKANNAN, C. Arsenic removal through electrocoagulation: kinetic and statistical modeling. **Chemical Engineering Journal** [S. l.] v.155, p.76–82, 2009.

BARBOSA, I. M.; TERAN, F. J. C. Eletrocoagulação-flotação aplicada ao tratamento de efluentes gerados na indústria de reciclagem de plásticos. **Holos Environment.** [S. l.], v.9, n.1, p.93–112, 2009.

BAYRAMOĞLU, M.; EYVAZ, M.; KOBYA, M. Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation economical evaluation. **Chemical Engineering Journal** [S. l.] v.128, p.155-161, 2007.

BAYRAMOĞLU, M.; KOBYA, M.; CAN, O. T.; SOZBIR, M. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. **Separation and Purification Technology.** [S. l.] v.37, p.117-125, 2004.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Quím. Nova.** [S. l.], v.25, n.3, p.470–476, 2002.

BRITO, J. F. de; FERREIRA, L. de O.; SILVA, J. P. da; RAMALHO, T. C. Treatment for purification water of biodiesel using electroflocculation. **Quím. Nova.** [S. l.] v.35, n.4, p.728-732, 2012.

BRUNELLI, T. F. T.; GUARALDO, T. T.; PASCHOAL, F. M. M.; ZANONI, M. V. B. Degradação fotoeletroquímica de corantes dispersos em efluente têxtil utilizando fotoanodos de Ti/TiO₂. **Quím. Nova.** [S. l.], v.32, n.1, p.67–71, 2009.

BUKHARI, A. A. Investigation of the electro-coagulation treatment process for the removal of total suspended solids and turbidity from municipal wastewater. **Bioresource Technology.** [S. l.] v.99, p.914-921, 2008.

CAN, O. T.; KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. **Chemosphere.** [S. l.] v.62, 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.** [S. l.] v.163, p.158-164, 2009.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. de J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Quím. Nova.** [S. l.], v.29, n.5, p.983–989, 2006.

CERQUEIRA, A. A. **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis.** 2006. 111 p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CHAFI, M.; GOURICH, B.; ESSADKI, A. H.; VIAL, C.; FABREGAT, A. Comparison of electrocoagulation using iron and aluminium electrodes with chemical coagulation for the removal of a highly soluble acid dye. **Desalination.** [S. l.] v.281, p.285-292, 2011.
CHAVALPARIT, O. ONGWANDEE, M. **J. Environ. Sci.** v.21, p.1491, 2009.

CHEN, X.; CHEN, C.; YUE, P. I. **Sep Purif. Technol.** v.19, p.65,

2000.

CHOU, W.; WANG, C.; CHANG, C. Comparison of removal of Acid Orange 7 by electrooxidation using various anode materials. **Desalination**. [S. l.] v.266, p.201-207, 2011.

COUTO JUNIOR, O. M.; STRÖHER, A. P.; DE BARROS, M. A. S. D.; PEREIRA, N. C. Caracterização e otimização do tratamento de efluente têxtil por coagulação-floculação, utilizando coagulante natural tanino. **Ciências Exatas e Naturais**. [S. l.] v.14, n.1, 2012.

DALVAND, A.; GHOLAMI, M.; JONEIDI, A.; MAHMOODI, N. M. Dye removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of textile wastewater as a clean process. **Clean – Soil, Air, Water**. [S. l.] v.39, n.7, p.665-672, 2011.

DANESHVAR, N.; KHATAEE, A. R.; DJAFARZADEH, N. The use of artificial neural networks (ANN) for modeling of decolorization of textile dye solution containing C. I. Basic Yellow 28 by electrocoagulation process. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.B137, p.1788-1795, 2006.

DANESHVAR, N.; OLADEGARAGOZE, A.; DJAFARZADEH, N. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.B129, p.116–122, 2006.

DASCALU, T.; ACOSTA-ORTIZ, S. E.; MORALES, M. O.; COPEAN, J.; **Opt. Lasers Eng.** v.34, p.179, 2000.

DÁVILA-JIMÉNEZ, M. M.; ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P.; GUTIÉRREZ-GONZÁLES, A.; PELÁEZ-CID, A. A.; **J. Chromatography**.v.889, p.253, 2000.

DURAN, KARLA DE ALMEIDA. Estudo da viabilidade técnica e econômica de troca de Poli Cloreto de Alumínio por Cloreto Férrico no processo de coagulação do tratamento primário de efluente líquido em indústria de produtos lácteos. 2014. 31 p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal de Alfenas, Poços de Calda, 2014.

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

ERTUGAY, N.; ACAR, F. N. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: kinetic study. **Arabian Journal of Chemistry**. [S. l.] 2013.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; FORNARI, M. M. T.; MÓDENES, A. N.; PALÁCIO, S. M.; SILVA JR., F. G. da; SZYMANSKI, N.; KROUMOV, A. D.; TRIGUEROS, D. E. G. Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. **Chemical Engineering Journal** [S. l.] v.151, p.59-65, 2009.

EYVAZ, M.; KIRLAROGLU, M.; AKTAS, T. S.; YUKSEL, E. The effects of alternating current electrocoagulation on dye removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal** [S. l.] v.153, p.16-22, 2009.

FAN, L.; ZHOU, Y.; YANG, W.; CHEN, G.; YANG, F. Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model. **Dyes and Pigments**. [S. l.] v.76, p.440-446, 2008.

FENG, C.; SUGIURA, N.; SHIMADA, S.; MAEKAWA, T. Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.B103, p.65-78, 2003.

FREITAS, K. R. de. **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil**. 2002. 151 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A.; J. **Photochem. Photobiol**, v.141, p.47, 2001.

GOMES, J. A. G.; DAIDA, P.; KESMEZ, M.; WEIR, M.; MORENO, H.; PARGA, J. R.; IRWIN, G.; MCWHINNEY, H.; GRADY, T.;

PETERSON, E.; COCKE, D. L. Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al–Fe electrode system and characterization of products. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.B139, p.220-231, 2007.

H. CHENIK, H.; ELHAFDI, M.; DASSAA, A.; ESSADKI, A. H.; AZZI, M. Removal of real textile dyes by electrocoagulation/electroflotation in a pilot external-loop airlift reactor. **Journal of Water Resource and Protection**. [S. l.] v.5, p.1000-1006, 2013.

HANAY, Ö.; HASAR, H. Effect of anions on removing Cu²⁺, Mn²⁺ and Zn²⁺ in electrocoagulation process using aluminum electrodes. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.189, p.572-576, 2011.

HEIDMANN, I.; CALMANO, W. Removal of Zn(II), Cu(II), Ni(II), Ag(I) and Cr(VI) present in aqueous solutions by aluminium electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.152, p.934-941, 2008.

KAMIDA, H. M.; DURRANT, L. R.; MONTEIRO, R. T. R.; ARMAS, E. D. de. Biodegradação de efluente têxtil por *Pleurotus sajor-caju*. **Quím. Nova**. [S. l.], v.28, n.4, p.629–632, 2005.

KHATAEE, A. R.; VATANPOUR, V.; AMANI GHADIM, A. R. Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: a comparative study. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.161, p.1225-1233, 2009.

KOBYA, M.; BAYRAMOGLU, M.; EYVAZ, M. Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.148, p.311-318, 2007.

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; CAN, O. T.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.B132, p.183-188, 2006.

KÖRBAHTI, B. K.; TANYOLAÇ, A. Continuous electrochemical treatment of simulated industrial textile wastewater from industrial

components in a tubular reactor. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.170, p.771-778, 2009.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. de; DURAN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quím. Nova**. [S. l.], v.25, n.1, p.78-82, 2002.

LACASA, E.; CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; FERNÁNDEZ, F. J.; RODRIGO, M. A. Removal of nitrates from ground water by electrocoagulation. **Chemical Engineering Journal** [S. l.] v.171, p.1012-1017, 2011.

LINARES-HERNÁNDEZ, I.; BARRERA-DÍAZ, C.; BILYEU, B.; JUÁREZ-GARCÍAARAJAS, P.; CAMPOS-MEDINA, E. A combined electrocoagulation-electrooxidation treatment for industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.175, p.688-694, 2010.

LINARES-HERNÁNDEZ, I.; BARRERA-DÍAZ, C.; ROA-MORALES G.; BILYEU, B.; UREÑA-NÚÑEZ, F. Influence of the anodic material on electrocoagulation performance. **Chemical Engineering Journal** [S. l.] v.148, p.95-105, 2009.

MAHVI, A. H.; EBRAHIMI, S. J. A.; MESDAGHINIA, A.; GHARIBI, H.; SOWLAT, M. H. Performance evaluation of a continuous bipolar electrocoagulation/electrooxidation-electroflotation (ECEO-EF) reactor designed for simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater effluent. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.192, p.1267-1274, 2011.

MENESES, J. M. de; VASCONCELOS, R. de F.; FERNANDES, T. de F.; ARAUJO, G. T. de. Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais. **Quím. Nova**. [S. l.], v.35, n.2, p.235-240, 2011.

MERZOUK, B.; GOURICH, B.; SEKKI, A.; MADANI, K.; VIAL, C.; BARKAOUI, M. Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process. **Chemical Engineering Journal** [S. l.] v.149, p.207-214, 2009.

MERZOUK, B.; YAKOUBI, M.; ZONGO, I.; LECLERC, J.; PATERNOTTE, G.; PONTVIANNE, S.; LAPICQUE, F. Effect of

modification of textile wastewater composition on electrocoagulation efficiency. **Desalination**. [S. l.] v.275, p.181-186, 2011.

MOISÉS, T.; PATRICIA, B.; BARRERA-DÍAZ, C. E.; GABRIELA, R.; NATIVIDAD-RANGEL, R. Treatment of industrial effluents by a continuous system: electrocoagulation – activated sludge. **Bioresource Technology**. [S. l.] v.101, p.7761-7766, 2010.

MORENO-CASILLAS, H. A.; COCKE, D. L.; GOMES, J. A. G.; MORKOVSKY, P.; PARGA, J. R.; PETERSON, E. Electrocoagulation mechanism for COD removal. **Separation and Purification Technology**. [S. l.] v.56, p.204-211, 2007.

NIGAM, P.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHAN, R. Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. **Process Biochemistry**. Grã Bretanha, v.31, n.5, p.435-442, 1996.

OGUNDELE, G. I.; WHITE, W. W. Some Observations on the Corrosion of Carbon Steel in Sour Gas Environments: Effects of H₂S/CO₂/ CH₄/ C₃H₈ Mixtures. **Corrosion-NACE**. v. 42, n. 7, p. 398-408. 1986.

OLIVEIRA, D. M.; LEO, M. M. D. Avaliação da biodegradabilidade de efluentes têxteis do beneficiamento secundário de malhas de poliéster tratados com reagente de Fenton. **Quím. Nova**. [S. l.], v.32, n.9, p.2282–2286, 2009.

PASCHOAL, F. M. M.; TREMILIOSI-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. **Quím. Nova**. [S. l.], v.28, n.5, p.766–772, 2005.

PHALAKORNKULE, C.; POLGUMHANG, S.; TONGDAUNG, W.; KARAKAT, B.; NUYUT, T. Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent. **Journal of Environmental Management**. [S. l.] v.91, p.918-926, 2010.

PHALAKORNKULE, C.; SUKKASEM, P.; MUTCHIMSATTHA, C. Hydrogen recovery from the electrocoagulation treatment of dye-

containing wastewater. **International Journal of Hydrogen Energy**. [S. l.] v.35, p.10934-10943, 2010.

PIYA-AREETHAM, P.; SHENCHUNTHICHAJ, K.; HUNSOM, M. Application of electrooxidation process for treating concentrated wastewater from distillery industry with a voluminous electrode. **Water Research**. [S. l.] v.40, p.2857-2864, 2006.

QUADROS, S. S. de. **Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecidos de algodão**. 2005. 110 p. Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2005.

RAGHU, S.; LEE, C.; CHELLAMMAL, S.; PALANICHAMY, S.; BASHA, C. A. Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents— a comparative approach. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.171, p.748-754, 2009.

RAJU, G. B.; KARUPPIAH, M. T.; LATHA, S. S.; PARVATHY, S.; PRABHAKAR, S. Treatment of wastewater from synthetic textile industry by electrocoagulation–electrooxidation. **Chemical Engineering Journal** [S. l.] v.144, p.51–58, 2008.

RAJU, G. B.; KARUPPIAH, M. T.; LATHA, S. S.; PRIYA, D. L.; PARVATHY, S.; PRABHAKAR, S. Electrochemical pretreatment of textile effluents and effect of electrode materials on the removal of organics. **Desalination**. [S. l.] v.249, p.167-174, 2009.

SALVADOR, T.; MARCOLINO JR., L. H.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos Fenton, foto-Fenton e eletro-Fenton. **Quím. Nova**. [S. l.], v.35, n.5, p.932–938, 2012.

SECUA, M. S.; CAGNON, B.; OLIVEIR, T. F.; CHEDEVILLE, O.; FAUDUET, H. Removal of acid dye from aqueous solutions by electrocoagulation/GAC adsorption coupling: kinetics and electrical operating costs. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. [S. l.] v.43, p.767-775, 2012.

SENGIL, I. A.; ÖZACAR, M. The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.161, p.1369–1376, 2009.

SILES, J. A.; MARTÍN, M. A.; CHICA, A. F.; MARTIN, A. **Bioresour. Technol.** v.101, p.6315, 2010.

SILVA, K. K. de O. S. **Caracterização do efluente líquido no processo de beneficiamento do índigo têxtil**. 2007. 156 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SONG, S.; HE, Z.; QIU, J.; XU, L.; CHEN, J. Ozone assisted electrocoagulation for decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution: an investigation of the effect of operational parameters. **Separation and Purification Technology**. [S. l.] v.55, p.238-245, 2007.

TCHAMANGO, S.; NANSEU-NJIKI, C. P.; NGAMENI, E.; HADJIEV, D.; DARCHEN, A. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. **Science of the Total Environment**. [S. l.] v.408, p.947-952, 2010.

THAKUR, C.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Electrochemical treatment of a distillery wastewater: parametric and residue disposal study. **Chemical Engineering Journal** [S. l.] v.148, p.496-505, 2009.

UN, U. T.; ALTAY, U.; KOPARAL, A. S.; OGUTVEREN, U. B. Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation. **Chemical Engineering Journal** [S. l.] v.139, p.445-452, 2008.

UN, U. T.; AYTAC, E. Electrocoagulation in a packed bed reactor-complete treatment of color and cod from real textile wastewater. **Journal of Environmental Management**. [S. l.] v.123, p.113–119, 2013.

URTIAGA, A.; RUEDA, A.; ANGLADA, A.; ORTIZ, I. Integrated treatment of landfill leachates including electrooxidation at pilot plant scale. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.166, p.1530-1534, 2009.

WANG, A.; QU, J.; LIU, H.; GE, J. Degradation of azo dye Acid Red 14 in aqueous solution by electro kinetic and electrooxidation process. **Chemosphere**. [S. l.] v.55, p.1189-1196, 2004.

ZAIED, M.; BELLAKHAL, N. Electrocoagulation treatment of black liquor from paper industry. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.163, p.995-1000, 2009.

ZANELLA, G.; SCHARF, M.; VIEIRA, G. A.; PERALTA-ZAMORA, P. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processos foto-Fenton e avaliação da potencialidade de reuso. **Quím. Nova**. [S. l.], v.33, n.5, p.1039–1043, 2010.

ZHANG, X. D.; HAO, J. D.; LI, W. S.; JIN, H. J.; YANG, J.; HUANG, Q. M.; LU, D. S.; XU, H. K. Synergistic effect in treatment of C.I. Acid Red 2 by electrocoagulation and electrooxidation. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.170, p.883–887, 2009.

ZHAO, X.; ZHANG, B.; LIU, H.; QU, J. Removal of arsenite by simultaneous electro-oxidation and electro-coagulation process. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.184, p.472-476, 2010.

ZIDANE, F.; DROGUI, P.; LEKHLIF, B.; BENSAID, J.; BLAIS, J.; BELCADI, S.; EL KACEMI, K. Decolourization of dye-containing effluent using mineral coagulants produced by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.155, p.153-163, 2008.

ZODI, S.; POTIER, O.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J. Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: effect of operating parameters on the sludge settling characteristics. **Separation and Purification Technology**. [S. l.] v.69, p.29-36, 2009.

ZONGO, I.; MAIGA, A. H.; WÉTHÉ, J.; VALENTIN, G.; LECLERC, J.; PATERNOTTE, G.; LAPICQUE, F. Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: compared variations of COD levels, turbidity and absorbance. **Journal of Hazardous Materials**. [S. l.] v.169, p.70-76, 2009.