



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL-SANEAMENTO AMBIENTAL**

LIANA GEISA CONRADO MAIA

**ESTUDO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO
APLICADO AO POLIMENTO DE EFLUENTE DOMÉSTICO**

**FORTALEZA
2014**

LIANA GEISA CONRADO MAIA

**ESTUDO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO
APLICADO AO POLIMENTO DE EFLUENTE DOMÉSTICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração: Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Horst Frischkorn.

**FORTALEZA
2014**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

M187e Maia, Liana Geisa Conrado.
Estudo do processo de eletrocoagulação/flocação aplicado ao polimento de efluente doméstico / Liana Geisa Conrado Maia. – 2014.
95 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2014.

Área de Concentração: Saneamento Ambiental.
Orientação: Prof. Dr. Horst Frischkorn.
Coorientação: Prof. Dr. Ronaldo Stefanutti.

1. Saneamento. 2. Lagoas de estabilização. 3. Planejamento experimental. 4. Correntes alternadas. I. Título.

LIANA GEISA CONRADO MAIA

**ESTUDO DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO
APLICADO AO POLIMENTO DE EFLUENTE DOMÉSTICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração: Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Aprovada em 11/07/2014.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Horst Frischkorn (Orientador)
Universidade Federal do Ceará - UFC

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

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

Prof. Dr. Bruno Coraucci Filho
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
(Examinador Externo)

Dedico este trabalho a meus pais, Godofredo Guimarães Maia e Lucy Mary Conrado de Carvalho Maia pelos ensinamentos dados, à minha irmã Eulália, pelo apoio,a meu companheiro de todas as horas, Marcelo, pelo amor, carinho e compreensão incondicional, presentes em cada dia desta caminhada ea meus bens mais preciosos, Carolina e Cecília, pelo simples fato de existirem.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo gostaria de agradecer a Deus pela possibilidade de finalizar mais este trabalho dando-me a oportunidade de trabalhar e crescer no meio profissional.

À Universidade Federal do Ceará, ao Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) e ao Departamento de Química Analítica e Físico-Química, pela infra-estrutura e oportunidade que possibilitou a realização desta obra.

Ao Professor Dr.Horst Frischkorn pela disponibilidade em orientar este trabalho.

Ao Professor Dr. Ronaldo Stefanutti pela disponibilidade em co-orientar este trabalho.

Ao Professor Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento, pelo apoio, confiança e por fazer parte da banca examinadora.

Ao Professor Dr. Bruno Coraucci Filho pela disponibilidade em participar da banca examinadora.

Ao amigo Eliezer Abdala pela construção do equipamento para a realização do trabalho, ensinamentos e ajuda incondicional durante todo o andamento deste trabalho.

Ao professor André Bezerra dos Santos pelo fornecimento da estrutura e espaço físico (LABOSAN) para realização das análises físico-químicas.

A todos os companheiros do Laboratório de Saneamento (LABOSAN), do Laboratório de Análises de Traços (LAT) e do Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LPOA), em especial ao André Gadelha pela realização das análises de íons metálicos e Ari Clesius pelo auxílio na análise estatística dos dados.

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

Enfim, a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para o bom desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho propôs uma alternativa de polimento de efluentes sanitários por meio da técnica de elektrocoagulação/flocação. O trabalho investigou a aplicação desta tecnologia com dois conjuntos de eletrodos, alumínio e aço carbono, no polimento do efluente da lagoa de estabilização da estação de tratamento de efluentes do Conjunto Nova Metrópole, localizada na cidade de Caucaia, Ceará. Os estudos de aplicação da técnica para tratamento de efluentes foram feitos em nível de bancada. Com o objetivo de avaliar a viabilidade técnico-econômica da implantação do polimento eletrolítico do efluente de lagoas de estabilização, foram conduzidos testes em células eletrolíticas de 4,0 L operando em batelada, variando-se algumas configurações, tais como pH, velocidade de agitação e concentração de eletrólito. Com base na eficiência de redução de DQO foram determinadas as configurações ótimas para o conjunto de eletrodos onde houve maior remoção de matéria orgânica durante os ensaios, a partir do delineamento experimental Box-Behnken. Observou-se que as configurações ótimas para os eletrodos de aço carbono foram 7,91 de pH inicial, 210 rpm de velocidade de agitação e 0,5049 mg/L de NaCl de concentração de eletrólito e 10 minutos de tempo de reação. Nestas condições foram obtidas remoções de DQO de 69,20%, de DBO de 89,29 % e ainda fósforo total e coliformes totais de 100%, adequando o efluente ao lançamento em corpo receptor.

PALAVRAS CHAVE: tratamento de efluente, lagoa de estabilização, planejamento experimental, corrente alternada.

ABSTRACT

This paper proposed a wastewater polishing alternative by electrocoagulation / flocculation technique. The study investigated the application of this technology with two sets of electrodes, aluminum and carbon steel, polish the effluent from the treatment plant of Nova Metrópole, located in Caucaia, Ceará. The technique of application for wastewater treatment studies were carried out in bench level. In order to assess the technical and economic feasibility of the implementation of electrolytic polishing of wastewater stabilization ponds, tests were conducted in 4,0 L of electrolytic cells operating in batch, varying some settings, such as pH, stirring speed and the concentration of electrolyte. Based on COD reduction efficiency were determined the optimal settings for the set of electrodes where there was a greater removal of organic matter during the tests, from the Box-Behnken experimental design. It was noted that the optimal settings for the carbon steel electrodes were the initial pH 7,91, 210 rpm stirring speed and 0,5049 mg/L de NaCl electrolyte concentration, and 10 minutes reaction time. Under these conditions COD removals were obtained from 69,20% of BOD 89,29% and total phosphorus and total coliforms 100%, adjusting the effluent to launch in receiving body.

Key-words: Electrocoagulation, wastewater, wastewater treatment, stabilization pond.

Sumário

| | |
|--|----|
| RESUMO..... | 7 |
| ABSTRACT | 8 |
| ÍNDICE DE FIGURAS | 11 |
| ÍNDICE DE TABELAS..... | 14 |
| 1. INTRODUÇÃO | 16 |
| 2. OBJETIVOS | 17 |
| 2.1. Objetivo geral | 17 |
| 2.2. Objetivos Específicos | 17 |
| 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 18 |
| 3.1. Esgoto Doméstico | 18 |
| 3.2. Tratamento Eletrolítico..... | 20 |
| 3.3. Eletroflocação | 23 |
| 3.4. Material dos eletrodos | 25 |
| 3.5. Espécies químicas em solução | 25 |
| 3.5.1. Reações Químicas em presença de alumínio | 27 |
| 3.5.2. Reações Químicas em presença de ferro | 30 |
| 3.6. Parâmetros operacionais do processo eletroquímico | 32 |
| 3.6.1. pH..... | 33 |
| 3.6.2. Concentração de Eletrólito | 33 |
| 3.6.3. Agitação..... | 34 |
| 3.7. Aplicações do processo eletroquímico | 34 |
| 3.8. Planejamento Experimental..... | 38 |
| 4. MATERIAL E MÉTODOS | 42 |
| 4.1. Sistema Experimental..... | 42 |
| 4.2. Delineamento Experimental..... | 45 |

| | | |
|--------|--|----|
| 4.3. | Procedimento Experimental..... | 47 |
| 4.3.1. | Coleta e preservação das amostras | 48 |
| 4.3.2. | Ensaios de Eletrocoagulação/flocação | 49 |
| 4.3.3. | Análises e Determinações | 50 |
| 4.4. | Identificação das condições ótimas de operação | 50 |
| 4.5. | Caracterização do efluente..... | 50 |
| 4.5.1. | Determinação de Íons Metálicos | 51 |
| 4.6. | Análise do resíduo gerado..... | 52 |
| 4.7. | Consumo energético em reator eletrolítico | 52 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 53 |
| 5.1. | Caracterização do efluente..... | 53 |
| 5.2. | Determinação do tempo de tratamento | 54 |
| 5.3. | Ensaios de Eletrocoagulação/flocação | 56 |
| 5.1. | Consumo Energético | 69 |
| 5.2. | Determinação da região ótima para condições operacionais por análise de superfície de resposta | 72 |
| 5.3. | Condições ótimas de operação do reator | 75 |
| 6. | CONCLUSÕES | 81 |
| | SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 81 |
| | REFERÊNCIAS..... | 82 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 3.1– Representação esquemática de um processo eletrolítico convencional. | 22 |
| Figura 3.2 – Diagrama esquemático de uma célula de eletrocoagulação de dois eletrodos em escala de bancada..... | 26 |
| Figura 3.3 – Diagrama de Pourbaix do sistema Al-H ₂ O a 25°C. | 29 |
| Figura 3.4 - Diagrama de Pourbaix para o ferro..... | 32 |
| Figura 3.5 – Planejamento Box-Behnken para 3 variáveis..... | 39 |
| Figura 4.1 – Diagrama experimental do reator de eletrocoagulação/flocação utilizado na pesquisa | 43 |
| Figura 4.2 – Reator eletrolítico em escala de laboratório | 43 |
| Figura 4.3 – Conjunto de eletrodos utilizados nos ensaios, separados por abraçadeiras plásticas, (a) alumínio e (b) aço carbono..... | 44 |
| Figura 4.4 – Equipamentos utilizados para (a) fonte de tensão Hayama; (b) medidor de consumo de energia e (c) multímetro digital para corrente elétrica..... | 44 |
| Figura 4.5 - (a) visão aérea da lagoa de estabilização da ETE Conjunto Nova Metrópole, cidade de Caucaia-Ceará, (b) local do afluente pela lagoa de estabilização,(c) local das coletas, vertedouro da lagoa de estabilização..... | 49 |
| Figura 5.1 – Concentração final de DQO no efluente tratado por eletrocoagulação/flocação, no decorrer de 60 minutos. | 55 |
| Figura 5.2– Valores de Turbidez final no efluente tratado por eletrocoagulação/flocação, no decorrer de 60 minutos. | 56 |
| Figura 5.3 – Linhas de um campo elétrico uniforme entre placas planas..... | 58 |
| Figura 5.4 – Imagem do reator em funcionamento para tratamento por eletrocoagulação/flocação. Ensaio realizado com concentração de eletrólito de 0,5 mg/L; pH inicial de 7,0; Velocidade de Agitação de 200 rpm, para os eletrodos de aço carbono (a) e os eletrodos de alumínio (b). | 59 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.5 – Variação da Temperatura durante os 40 minutos de tratamento, para eletrodos de aço carbono..... | 59 |
| Figura 5.6– Variação da temperatura durante os 40 minutos de tratamento, para eletrodos de alumínio..... | 60 |
| Figura 5.7 – Variação do pH durante os 40 minutos de processo de eletrocoagulação/flocação, para os eletrodos de aço carbono..... | 61 |
| Figura 5.8 – Variação do pH durante os 40 minutos de processo de eletrocoagulação/flocação, para eletrodos de alumínio..... | 62 |
| Figura 5.9 – Variação da Condutividade Elétrica durante os 40 minutos de processo de eletrocoagulação/flocação, para os eletrodos de aço carbono..... | 63 |
| Figura 5.10 – Variação da Condutividade Elétrica durante os 40 minutos de processo de eletrocoagulação/flocação, para os eletrodos de alumínio..... | 63 |
| Figura 5.11 – Variação do ORP (Potencial de Oxidação-Redução) durante os 40 minutos do processo de eletrocoagulação/flocação, para os eletrodos de aço carbono..... | 64 |
| Figura 5.12 – Variação do ORP (Potencial de Oxidação-Redução) durante os 40 minutos de processo de eletrocoagulação/flocação, para os eletrodos de alumínio. | |
| | 65 |
| Figura 5.13– Turbidez remanescente durante os 40 minutos de processo de eletrocoagulação/flocação, para os eletrodos de aço carbono..... | 66 |
| Figura 5.14 – Turbidez remanescente durante os 40 minutos de processo de eletrocoagulação/flocação, para os eletrodos de alumínio..... | 66 |
| Figura 5.15 – Degradação de DQO para (a) Eletrodos de Aço Carbono e (b) Eletrodos de Alumínio, nas condições do Ensaio 1: concentração de eletrólito de 0,5 mg/L; pH inicial de 7,0; Velocidade de Agitação de 200 rpm. | 69 |
| Figura 5.16 – Gráfico do consumo energético em 10 minutos de funcionamento do processo de eletrocoagulação/flocação para os eletrodos de aço carbono e eletrodos de alumínio..... | 72 |
| Figura 5.17 - Análise de resíduos para a resposta concentração final de DQO..... | 73 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.18 – (a) Superfície de resposta DQO x Concentração de Eletrólito x pH inicial; (b) Contorno da superfície de resposta redução de DQO | 74 |
| Figura 5.19 – (a) Superfície de resposta DQO x Velocidade de Agitação x Concentração de Eletrólito; (b) Contorno da superfície de resposta redução de DQO | 74 |
| Figura 5.20 – (a) Superfície de resposta DQO x Velocidade de Agitação x pH; (b) Contorno da superfície de resposta DQO x Velocidade de Agitação x pH..... | 75 |
| Figura 5.21 – (a) Eletrodos de Aço Carbono utilizado nos experimentos; (b) Visão aproximada da superfície dos eletrodos de Aço Carbono..... | 79 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 4.1 - Fatores codificados e seus níveis no planejamento fatorial Box-Behnken | 46 |
| Tabela 4.2 - Planejamento fatorial Box-Behnken | 47 |
| Tabela 4.3 - Variáveis monitoradas e métodos analíticos utilizados no ensaio..... | 51 |
| Tabela 5.1– Resultados analíticos dos parâmetros do efluente bruto, na saída da lagoa de estabilização, no dia 18/02/2014. | 54 |
| Tabela 5.2 - Parâmetros do modelo de degradação de cinética de primeira ordem (SFO) da DQO nos ensaios a partir do planejamento fatorial Box-Behnken, para os eletrodos de aço carbono..... | 67 |
| Tabela 5.3 - Parâmetros do modelo de degradação de cinética de primeira ordem (SFO) da DQO nos ensaios a partir do planejamento fatorial Box-Behnken, para os eletrodos de alumínio..... | 68 |
| Tabela 5.4 – Consumo e custo energético de cada ensaio de eletrocoagulação/flocação durante os 10 minutos de tratamento para os eletrodos de Aço carbono. | 70 |
| Tabela 5.5 – Consumo e custo energético de cada ensaio de eletrocoagulação/flocação durante os 10 minutos de tratamento para os eletrodos de Alumínio. | 71 |
| Tabela 5.6 – Valores médios, mínimos e máximos do consumo de energético dos experimentos, para eletrodos de aço carbono e alumínio..... | 72 |
| Tabela 5.7– Valores ótimos dos parâmetros independentes para eletrodo de aço carbono. | 76 |
| Tabela 5.8 – Caracterização do efluente bruto e tratado, nas condições de operação otimizadas: Concentração de eletrólito de 0,5049 mg/L; pH inicial de 7,91 e Velocidade de agitação de 210 rpm, para os eletrodos de aço carbono. | 77 |
| Tabela 5.9 – Consumo e custo energético do ensaio de eletrocoagulação/flocação para o tempo de reação e condições ótimas de operação para o conjunto de eletrodos de Aço Carbono..... | 80 |

LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

| | |
|---------------------------------|---|
| A | Amper |
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| Al | Alumínio |
| A/m ² | Amper por metro quadrado |
| DBO | Demandâ Bioquímica de Oxigênio |
| DEHA | Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental |
| DQO | Demandâ Química de Oxigênio |
| EC | Eletrocoagulação |
| ECF | Eletrocoagulação/flocação |
| EF | Eletroflocação |
| ETE | Estação de Tratamento de Esgoto |
| Fe | Ferro |
| kWh/m ³ | kiloWatt hora por metro cúbico |
| LABOSAN | Laboratório de Saneamento |
| LAT | Laboratório de Análise de Traços |
| min | Minuto |
| N | Nitrogênio |
| NMP | Número Mais Provável |
| N-NH ₄ ⁺ | Nitrogênio amoniacal |
| N-NO ₂ ²⁻ | Nitrogênio nítrico |
| N-NO ₃ ²⁻ | Nitrogênio nitrato |
| NTU | Unidades Nefelométricas de Turbidez |
| OD | Oxigênio Dissolvido |
| ORP | Potencial de Óxido-Redução |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| P | Fósforo |
| P-PO ₄ ³⁻ | Ortosfato |
| SEMACE | Superintendência Estadual do Meio Ambiente |
| SFO | Cinética de Primeira Ordem |
| SST | Sólidos Suspensos Totais |
| T | Temperatura |
| TD ₅₀ | Tempo de Meia-Vida |
| UFC | Universidade Federal do Ceará |

1. INTRODUÇÃO

A grande deficiência de saneamento básico em várias regiões brasileiras, em especial de esgotamento sanitário, expõe um grande número de pessoas a riscos diretos e indiretos de contato com água contaminada. O volume de esgotos sanitários lançado no solo ou em corpos d'água, em estado bruto ou insuficientemente tratado, carreia expressiva carga de organismos patogênicos excretados por indivíduos ao meio ambiente.

O interesse na desinfecção dos efluentes sanitários é cada vez maior dada a crescente deterioração das fontes de abastecimento de água para uso humano. A desinfecção dos esgotos deve ser considerada quando se pretende reduzir os riscos de transmissão de doenças infectocontagiosas. Nesse sentido, os requisitos de qualidade de uma água devem ser avaliados em função dos usos previstos para a mesma (LAPOLLI *et al.*, 2005).

O tratamento de esgotos em nível adequado constitui condição essencial para mitigar o efeito do lançamento de dejetos em corpos receptores, evitando o comprometimento de um possível manancial de abastecimento de água para consumo humano. Nesse contexto, o tratamento por lagoas de estabilização vem sendo amplamente empregado em nosso país desde a década de 1970 por sua simplicidade, uma vez que não se observa a necessidade de equipamentos caros e tampouco de pessoal especializado, sendo muito adequado onde o clima é favorável e os recursos são escassos (von SPERLING, 2009).

A tecnologia eletrolítica é capaz de oxidar ou reduzir íons metálicos, íons cianeto, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos e seus derivados. Neste processo, elétrons são providos diretamente ao material tratado, eliminando a necessidade da adição de substâncias redutoras ou oxidantes potencialmente tóxicas. Sua utilização tem larga importância, pois reduz a toxicidade dos efluentes através da transformação de substâncias persistentes em substâncias facilmente biodegradáveis. Dessa forma, o tratamento eletrolítico permite o aumento da eficiência do tratamento biológico convencional.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Investigar a eficiência da técnica de eletrocoagulação/flocação no polimento de efluente de lagoa de estabilização.

2.2. Objetivos Específicos

1. Avaliar a remoção de nutrientes após a aplicação da eletrocoagulação/flocação (ECF) no polimento de efluente de lagoa de estabilização utilizando eletrodos de aço carbono;
2. Avaliar a remoção de coliformes após a aplicação da eletrocoagulação/flocação (ECF) no polimento de efluente de lagoa de estabilização utilizando eletrodos de aço carbono;
3. Avaliar a aplicação da eletrocoagulação/flocação (ECF) no polimento de efluente de lagoa de estabilização utilizando eletrodos de alumínio;
4. Otimizar o processo da eletrocoagulação/flocação (ECF) no polimento de efluente de lagoa de estabilização.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Esgoto Doméstico

O cenário brasileiro referente ao tratamento de esgoto doméstico, ainda se mostra precário e insuficiente em várias regiões do país. A busca constante por melhorias nesses processos de tratamento visam evitar a degradação do meio ambiente e a manutenção da saúde pública.

O esgoto sanitário doméstico é composto por grande quantidade de água, da ordem de 99,9%, contudo é um veículo de patógenos causadores de diversas doenças, como: *Salmonella*, *Shigella*, o vírus da hepatite, *Entamoebahistolytica*, *Giardialamblia*, *Escherichia coli* e *Cryptosporidium* (MORGAN e VESILIND, 2011).

Das tecnologias para tratamento de esgotos, as lagoas de estabilização são uma alternativa viável para o Brasil devido ao seu baixo custo de implementação e manutenção. Outras vantagens em se utilizar esses sistemas são as condições climáticas favoráveis.

Nas lagoas de estabilização o tratamento ocorre através de processos naturais mediante fenômenos bioquímicos, biológicos e físicos regulados por uma ampla diversidade de seres vivos, os quais são responsáveis pelas transformações da matéria orgânica e dos nutrientes. As lagoas de estabilização são sistemas sensíveis às condições climáticas, sendo a temperatura, a insolação e a intensidade de luz solar, os principais fatores determinantes do sucesso do tratamento nessas unidades, pois regulam a atividade das algas e das bactérias envolvidas no processo.

Comparadas aos sistemas convencionais de tratamento secundário de esgotos, tais como: lodos ativados e filtros biológicos. As lagoas de estabilização, se configuradas de forma apropriada, adequam-se à paisagem natural e produzem efluentes com excelentes condições sanitárias, refletidas nas baixas densidades de coliformes fecais e vírus. A redução do material orgânico carbonáceo dos esgotos também é considerada satisfatória. Entretanto, apesar da boa qualidade microbiológica alcançada, estas não mostram ser tão efetivas na redução dos nutrientes (nitrogênio e fósforo) e dos sólidos em suspensão (BENTO, 2005).

Existem vários sistemas de lagoas de estabilização, dentre eles estão: lagoas facultativas, lagoas anaeróbias seguidas por lagoas facultativas, lagoas aeradas facultativas, lagoas aeradas de mistura completa seguidas por lagoas de decantação e lagoas de maturação (Von SPERLING, 2009).

As lagoas facultativas são concepções de tratamento para os quais são encaminhados esgotos brutos ou pré-tratados visando a estabilização bioquímica da matéria orgânica afluentes, por meio do metabolismo de organismos aeróbios, que se utilizam do oxigênio produzido pelas algas, que ali proliferam, devido à manutenção de condições ambientais favoráveis e de organismos anaeróbios que proliferam na camada de lodo e se depositam no fundo. As lagoas facultativas também podem ser definidas como um corpo de água lento, construído pelo homem e destinadas a armazenar resíduos líquidos de natureza orgânica, esgoto sanitário bruto e sedimentado, despejos industriais orgânicos e oxidáveis ou efluentes oxidados. Seu tratamento é feito por processos naturais: físicos, biológicos e bioquímicos, denominados autodepuração ou estabilização (UEHARA, 1989).

O esgoto afluentes entra em uma extremidade da lagoa e sai na extremidade oposta. Ao longo desse percurso, que demora vários dias, uma série de mecanismos contribui para a purificação dos esgotos (VON SPERLING, 2009).

De acordo com Monteiro *et al.* (2013) os sistemas de lagoas de estabilização, apesar de apresentarem efluentes de boa qualidade, ainda deixam resíduos de matéria orgânica, sólidos em suspensão, nutrientes e outros poluentes, sendo necessário um tratamento adicional a fim de atender a padrões mais exigentes da legislação e ainda possibilitar o reuso da água para diferentes objetivos.

Claro *et al.* (2010) afirmaram que o processo eletrolítico é uma tecnologia complementar promissora para melhorar a qualidade do efluente de lagoas de estabilização, pois avaliaram parâmetros microbiológicos e físico-químicos antes e após a aplicação de um processo eletrolítico para os efluentes de uma lagoa de estabilização, na presença ou ausência de "sal" constataram que após 20 minutos de eletrólise houve uma redução de coliformes totais, bactérias heterotróficas e *Escherichia coli*.

Lapolli *et al.* (2005) afirmaram que na maioria das estações de tratamento de esgotos sanitários do Brasil inexistem processos de desinfecção e, quando

existem, dá-se comumente por meio de cloração do efluente produzido no tratamento secundário. Muitos métodos de desinfecção têm sido estudados visando atingir os padrões de qualidade sustentáveis para minimizar o impacto causado pelos efluentes no meio ambiente, Gonçalves (2003) cita o ozônio (O_3), o ácido paracético (APA), a radiação ultravioleta (UV), radiações ionizantes (como a gama) e sistemas naturais (disposição em solo, banhados naturais ou artificiais, e lagoas de maturação).

Com o objetivo de suprimir limitações e inconvenientes oriundos dos processos convencionais de tratamento, pesquisadores têm ao longo das últimas décadas, desenvolvido métodos e técnicas alternativas e complementares para tratamento de efluentes. Entre estas tecnologias, está o tratamento eletrolítico.

3.2. Tratamento Eletrolítico

O termo tratamento eletrolítico retrata diversos processos que ocorrem no interior de uma célula eletrolítica, tais como, floculação, flotação, oxidação, cloração, precipitação, eletrólise, clarificação, separação iônica, ozonização, desinfecção dentre outros.

As primeiras tentativas de utilização da eletricidade na depuração de esgotos sanitários urbanos remontam ao fim do século XIX (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

D. Angelis *et al.* (1998) afirmaram que o uso da eletrólise para o tratamento de efluentes, foi mencionado pela primeira vez em 1887 quando Eugene Hermite patenteou um processo eletroquímico. O processo consistia na eletrólise da mistura de água com o esgoto puro gerando cloro no ânodo, que atuava como agente oxidante e bactericida. No cátodo o hidróxido de magnésio funcionava como agente floculante.

Vários estudos sobre os processos eletroquímicos aplicados ao tratamento de efluentes aquosos estão sendo desenvolvidos, mostrando-se uma alternativa promissora aos métodos tradicionais. Algumas vantagens do tratamento eletroquímico são: facilidade de operação e automação, utilização do elétron como reagente, uso do catalisador na forma de revestimento de eletrodos metálicos e formação de espécies reativas na superfície do eletrodo (FORNAZARI *et al.*,

2009). Além de permitir a produção de compostos desinfetantes “*in situ*”, eliminam os problemas com estocagem e transporte de produtos químicos perigosos como o cloro (RIBEIRO *et al.*, 2004; CLARO *et al.*, 2010).

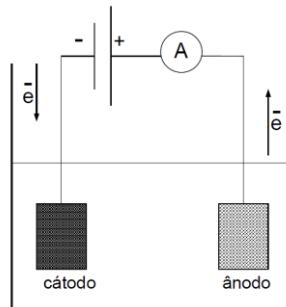
Ainda como vantagens do uso dos processos eletrolíticos pode-se citar a não formação de odores fortes, desobrigação de adição de produtos químicos durante o tratamento, tempos curtos de detenção hidráulica do efluente e a fácil automatização. Outras vantagens, são comentadas por Feng *et al.* (2003), como a simplicidade de operação e desempenho confiável para uma ampla variedade de compostos tóxicos. Por outro lado, a atividade catalítica, e consequentemente a eficiência da degradação, é dependente do tipo de material que constitui o eletrodo, sua estrutura morfológica e natureza de seus constituintes. Juttner *et al.* (2000) e D. Angelis *et al.* (1998), descrevem os processos eletrolíticos como “processos limpos”, ou seja, sem geração de lodos, de grande compatibilidade ambiental onde o principal reagente é o elétron.

Khandegar e Saroha (2013) afirmaram que os processos de tratamento biológico convencionais comumente usados são demorados, precisando de grande área operacional e não são eficazes para alguns elementos tóxicos presentes nos efluentes. Técnicas de oxidação avançada são geralmente usados na obtenção de água com alto grau de pureza. A técnica de coagulação química é lenta e gera grande quantidade de lodo. A eletrocoagulação tem atraído recentemente a atenção como uma técnica potencial para o tratamento de efluentes, devido à sua versatilidade e compatibilidade ambiental, tornando-se assim uma técnica promissora para tratamento de diversos tipos de efluente.

Ticianelli *et al.* (2005) explicaram que para ocorrer eletrólise é necessário que dois eletrodos, ou condutores eletrônicos, devidamente espaçados, conforme mostrado na Figura 3.1, estejam mergulhados em um eletrólito, ou condutor iônico, contido em um recipiente chamado célula unitária. Estes eletrodos são ligados aos pólos de uma fonte de corrente contínua onde ao pólo positivo, liga-se o ânodo, e ao negativo, o cátodo. Ao se aplicar uma tensão entre os eletrodos, forma-se um campo elétrico entre eles. O campo elétrico gerado irá permitir a oxidação, no ânodo, ou redução, no cátodo, de íons metálicos, cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, sendo que o eletrólito participa

fundamentalmente no transporte de cargas elétricas geradas (TICIANELLI *et al*, 2005).

Figura 3.1– Representação esquemática de um processo eletrolíticoconvencional.



Fonte: MONEGO (2007).

Entre dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica, submetidos a uma diferença de potencial, reações eletroquímicas de oxidação e redução começam a ocorrer no ânodo e no cátodo, respectivamente. Tais reações podem ser governadas por fenômenos associados a eletrólise, que, por sua vez, dependem da diferença de potencial aplicada (SILVA e MAINIER, 2005). Por meio de leis estabelecidas por Faraday (CRESPILO & REZENDE (2004), o consumo de elétrons é associado a quantidade total de substâncias reagentes.

Mohammad e Muttucumaru (2009) afirmaram que através do processo de eletrólise, agentes coagulantes, tais como hidróxidos de metais são produzidos. O agente de coagulação se combina com os poluentes para formar grandes flocos. À medida que as bolhas sobem para a parte superior do tanque, aderem às partículas em suspensão na água e são arrastados à superfície. De fato, uma estrutura conceitual do processo global de eletrocoagulação/flocação (ECF) está ligada à geração de coagulante, à agregação de poluentes e à remoção de poluentes por flotação e decantação, quando foi aplicada eficazmente aos vários processos de tratamento de água e de efluentes.

Mohammad e Muttucumaru (2009) afirmaram ainda que o processo eletrolítico pode ser aplicado a uma ampla variedade de sistemas de tratamento de água e esgotos, sendo eficazes na remoção de contaminantes inorgânicos e agentes patogênicos.

Holt *et al.* (2005) explicaram que a eletrocoagulação é um método eletroquímico de tratamento de água residual que consiste na liberação de agente coagulante pelo ânodo em solução. A liberação de gás ocorre com o desenvolvimento das reações eletrolíticas (geralmente na forma de bolhas de hidrogênio) no cátodo. Eletrocoagulação possui uma longa história como tecnologia de tratamento de água empregada para remover uma grande variedade de poluentes. No entanto, a eletrocoagulação ainda não foi aceita como uma tecnologia dominante de tratamento de água. A falta de uma abordagem sistemática para projeto/operação de reator de eletrocoagulação e a questão do eletrodos (particularmente passivação dos eletrodos ao longo do tempo) limitaram a sua aplicação. Conquanto recentes melhorias técnicas combinadas com a crescente necessidade de instalações de tratamento de água descentralizadas de pequena escala levaram a uma reavaliação da eletrocoagulação, iniciando com uma revisão da concepção/operação do reator de eletrocoagulação.

Vários autores consideram que a eletrocoagulação/flocação tem se mostrado uma alternativa promissora para o atendimento à legislação ambiental, além de ser versátil e competitiva para instalações em tanques que requerem grandes volumes de água a ser tratada. As unidades de eletrocoagulação/flocação são pequenas e compactas, além de requererem pouca manutenção e baixos custos operacionais menores quando comparados a outras unidades de flotação (MOLLAH, 2001; CRESPILOHO *et al.*, 2004; CERQUEIRA, 2011; CERQUEIRA e MARQUES, 2012).

3.3. Eletroflocação

Silva (2004) explicou que a eletroflocação (EF) ocorre através da passagem da corrente elétrica entre os eletrodos que devem estar submersos em meios aquosos, distribuídos paralelamente no interior do reator, desenvolvendo assim diversas reações como coagulação, flocação, oxidação e flotação dos contaminantes em suspensão.

Crespilho e Rezende (2004) afirmaram que a técnica de eletroflocação ocorre basicamente em quatro etapas sucessivas: geração eletroquímica do agente coagulante, eletrocoagulação (EC), eletroflocação (EF) e por fim, flotação das

impurezas ou eletroflotação. A primeira etapa é determinante para que a coagulação ocorra de maneira controlada e eficiente. Vários fatores devem ser considerados, como por exemplo: a condutividade da solução, a resistividade do meio, o potencial aplicado entre os eletrodos e a corrente obtida (CRESPILO e REZENDE, 2004). Outros fatores podem ainda influenciar o processo, tais como: temperatura e disposição dos eletrodos (CHEN, 2004). Nesta etapa, ocorre a formação de um agente coagulante através da oxidação eletrolítica do eletrodo, ocasionando a neutralização das cargas superficiais, a desestabilização das partículas coloidais e a quebra de emulsões (SILVA, 2002).

A eficiência de um sistema de eletrofloculação é refletida na remoção de poluentes (CHEN, 2004). Há muitos fatores que influenciam o tamanho das bolhas (gases hidrogênio e oxigênio), tais como, densidade de corrente, temperatura e curvatura da superfície do eletrodo, mas os maiores efeitos ocorrem pelo material do eletrodo e pH do meio (HOSNY, 1996).

A eletrofloculação (EF) é um diferenciado processo de tratamento de efluentes, onde um reator eletroquímico é o centro das reações de coagulação. Rodriguez *et al.* (2007) explicaram que um reator é um arranjo de placas de metal, com base em ânodos de sacrifício, que se dissolvem em água na forma de íons por meio de uma corrente elétrica.

Na eletrofloculação (EF) ocorre a aglutinação das partículas desestabilizadas pelos hidróxidos de ferro e/ou alumínio, que são coagulantes naturais favorecendo a formação e o crescimento dos flocos. Esses flocos podem ser removidos por decantação, filtração ou flotação (SILVA, 2002; MOLLAH *et al.*, 2004, CERQUEIRA e RUSSO, 2006). Na eletroflotação são geradas microbolhas de oxigênio, no ânodo, e de hidrogênio, no cátodo, 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. Ao chegar à superfície do reator, a suspensão (flotado) pode ser removida por processos convencionais, tais como: raspagem, sucção etc (CRESPILO e REZENDE, 2004). A eficiência da flotação depende do tamanho das bolhas e também da mistura das mesmas com o efluente. Geralmente, bolhas com menores tamanhos promovem maiores áreas superficiais de contato, resultando em melhor eficiência no processo de separação.

O processo eletrolítico caracteriza-se, ainda, por operar em condições normais de temperatura e pressão, em valores reduzidos de tempo de detenção hidráulica (TDH) (WIENDL, 1998).

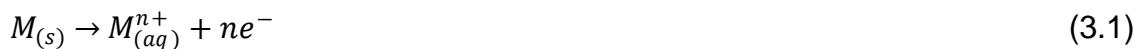
3.4. Material dos eletrodos

Em qualquer processo eletroquímico, o material do eletrodo tem efeito significativo no tratamento do efluente. Um reator de eletrocoagulação simples é composto de um ânodo e um cátodo. As placas consumíveis do metal usadas na fabricação dos eletrodos são conhecidas geralmente como “eletrodos de sacrifício” (MOLLAH *et al.*, 2004), que produzem coagulante *in situ*. O material do eletrodo usado determina o tipo de coagulante gerado (HOLT, 2002). O eletrodo de sacrifício e o cátodo podem ser compostos do mesmo ou de diferentes materiais (MOLLAH *et al.*, 2004). Os materiais mais utilizados para a eletrocoagulação são o alumínio e o ferro (CAN *et al.*, 2005; KUMAR *et al.*, 2004; CRESPILOHO e REZENDE, 2004), pois apresentam baixo custo e são facilmente encontrados no mercado, porém existem relatos de uso de outros materiais, como: Holt (2002) cita o aço inoxidável e a platina. De acordo com Panizza *et al.* (2001), alguns materiais apresentam rápida perda de atividade devido a obstrução da superfície, outros liberam íons tóxicos, como dióxido de chumbo(PbO_2) e alguns mostram ter vida útil ilimitada como dióxido de titânio (SnO_2).

3.5. Espécies químicas em solução

Segundo Mollah *et al.* (2001), o mecanismo de eletroflocação é altamente dependente da química do meio aquoso, especialmente da condutividade. Além disso, outras características, tais como: pH, tamanho de partícula e concentrações dos constituintes químicos também são importantes. Mollah *et al.* (2004) explica que quando um potencial é aplicado de uma fonte externa, o material do ânodo é oxidado, enquanto o cátodo é sujeito a redução ou a deposição redutiva de metais elementares. As reações eletroquímicas, com um metal M como ânodo, podem ser resumidas de acordo com as Equações (3.1), (3.2), (3.3) e (3.4):

No ânodo:

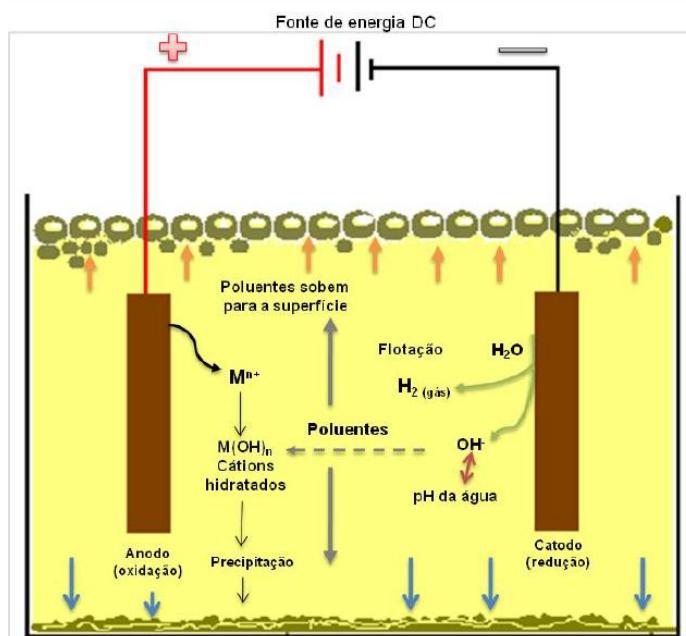


No cátodo:



A geração de íons metálicos ocorre no ânodo, enquanto a de gás hidrogênio ocorre no cátodo, como mostra a Figura 3.2.

Figura 3.2 – Diagrama esquemático de uma célula de eletrocoagulação de dois eletrodos em escala de bancada



Fonte: Adaptado de Mollah *et al.* (2004).

As reações que explicam a eletrólise dependem do pH do meio, da condutividade e tipos de sais dissolvidos, da diferença de potencial aplicada entre os eletrodos, da corrente, do tempo de retenção no reator de eletrocoagulação, da

natureza da composição presente na solução a ser tratada, do material componente dos eletrodos e do formato do reator de eletrocoagulação (MOLLAH *et al.*, 2001).

As reações gerais do alumínio e do ferro estão descritas a seguir, uma vez que estes dois metais têm sido bastante usados para clarificar águas residuais (MOLLAH *et al.*, 2001).

3.5.1. Reações Químicas em presença de alumínio

No caso de eletrodos construídos em alumínio, após a eletrólise, esse metal pode coexistir em diferentes formas na solução como mostrado nas Equações (3.5) a (3.9).

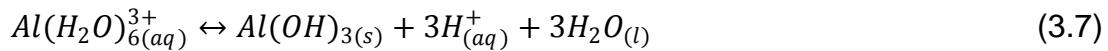
Oxidação do alumínio sólido (reação anódica):



Solvatação do cátion formado:



Formação do agente coagulante:



Em condições básicas, no ânodo:



Em pH ácido, o alumínio está praticamente no estado iônico Al^{3+} , como mostrado na Equação (3.5). Elevando o pH, o cátion Al^{3+} combina com íons OH^- formando espécies iônicas de $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ e $Al(OH)_4^-$. A solubilidade do

alumínio trivalente é praticamente zero em pH entre 6 e 7. Além disso, a solubilidade aumenta com a formação de íons Al(OH)_4^- (MOLLAH *et al.*, 2001).

Cátions Al^{3+} reagem com a água e vários ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-}) e também com matéria orgânica e sílica. O alumínio reage também com outros ânions para formar complexos inorgânicos, como complexos AlF_2^+ , AlF_2^+ , AlF_3 , AlF_4^- e AlF_5^{2-} . Os íons fosfato (PO_4^{3-}) podem reagir com o alumínio Al^{3+} e formar $\text{Al}(\text{PO}_4)$, $\text{AlH}(\text{PO}_4)^+$ e $\text{AlH}_2(\text{PO}_4)^{2+}$ em meio neutro ou ácido. O íon sulfato (SO_4^{2-}) reage com o alumínio Al^{3+} para formar $\text{Al}(\text{SO}_4)^+$ e $\text{Al}(\text{SO}_4)^{2-}$. Fluoretos e sulfatos são complexados por alumínio Al^{3+} em pH ácido, enquanto em pH alcalino, os cátions Al^{3+} praticamente não estão presentes em solução (BENNAJAH, 2007).

A água é hidrolisada em uma reação paralela, produzindo pequenas bolhas de oxigênio no ânodo e hidrogênio no cátodo. Estas bolhas são responsáveis pela flotação dos compostos particulados. A formação desses gases está representada nas Equações 3.10, 3.11 e 3.12 (CRESPILO et al., 2004).

Evolução de oxigênio no ânodo:



ou



Evolução de hidrogênio no cátodo:



De acordo com Avsar *et al.* (2007), o pH do meio tende a aumentar durante o processo eletroquímico devido à evolução de hidrogênio no cátodo (KOBYA *et al.*, 2006), de acordo com a reação 3.12.

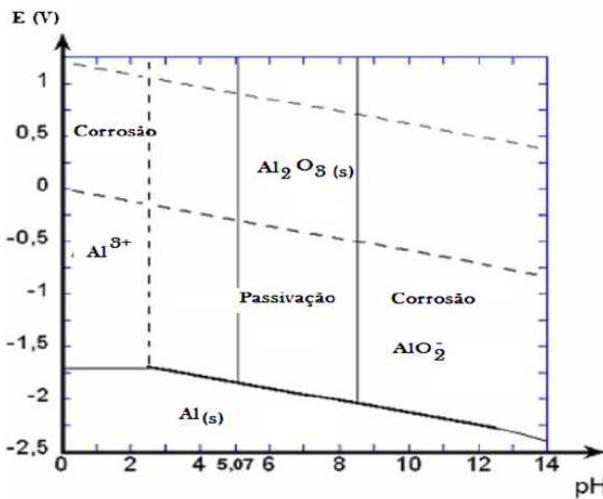
O pH do efluente após o processo pode aumentar para efluentes ácidos e decrescer para efluentes alcalinos. A formação de Al(OH)_3 próximo ao ânodo pode liberar íons H^+ , levando à diminuição do pH. Em adição, há também a evolução de oxigênio no cátodo levando a uma diminuição do pH.

Caso o efluente a ser tratado contenha íons cloreto, poder-se-á formar Cl_2 no ânodo que, na presença de água, pode formar íons hipoclorito. Esse fato pode ser considerado como uma grande vantagem da eletroflocação, uma vez que os processos de geração de cloro podem ser utilizados na desinfecção da água, como também na eliminação de odores indesejáveis. Entretanto, é necessário um monitoramento da formação dos organoclorados, os quais são compostos altamente tóxicos aos seres vivos e podem ser formados nas condições citadas (CRESPILO et al., 2004).

Outras espécies iônicas também podem estar presentes no sistema, dependendo do pH do meio, tais como Al(OH)^{2+} , $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ e Al(OH)_4^- . A presença desses complexos de alumínio em solução aquosa confere uma característica gelatinosa ao meio. Esses complexos são responsáveis por remover contaminantes, pelo fato de adsorverem-se as partículas, originando coágulos maiores, os flocos (CRESPILO; REZENDE, 2004).

Bennajah (2007) mostrou o diagrama de Pourbaix (Figura 3.3) onde se pode visualizar as regiões de estabilidade de $\text{Al}_{(s)}$, Al^{3+} e Al_2O_3 e AlO_2^- .

Figura 3.3 – Diagrama de Pourbaix do sistema Al-H₂O a 25°C.



Fonte: adaptado de BENNAJAH (2007)

Para valores de pH entre 5 e 9, nota-se a existência do fenômeno de passivação, onde alumina (Al_2O_3) forma uma camada protetora, evitando a oxidação dos eletrodos. Regiões de Al^{3+} ($\text{pH} < 5$) e de AlO_2^- ($\text{pH} > 8,3$) correspondem a oxidação do metal na forma de espécies solúveis. A região de Al

corresponde a imunidade do metal à oxidação (BENNAJAH, 2007).

O alumínio pode formar complexos com a matéria orgânica natural, como derivados do ácido húmico, proteínas, micelas e colóides. A matéria orgânica reage de forma mais intensa com o alumínio em meio ácido ($\text{pH} < 4,5$) (BENNAJAH, 2007).

3.5.2. Reações Químicas em presença de ferro

A oxidação em eletrodos de ferro em um sistema eletroquímico produz hidróxido de ferro, Fe(OH)_n , em que n pode ser 2 ou 3. (MOLLAH *et al.*, 2001; CASILLAS *et al.*, 2007).

De acordo com Rodrigues (2008), as partículas de Fe(OH)_n geradas formam uma suspensão gelatinosa que podem remover os poluentes por complexação ou atração eletrostática, seguidas de coagulação. Esse processo pode ocorrer segundo mecanismos distintos (Equações 3.14 a 3.17).

Mecanismo 1

Ânodo: oxidação do ferro e formação do hidróxido ferroso



Cátodo: redução da água e formação de hidrogênio gasoso

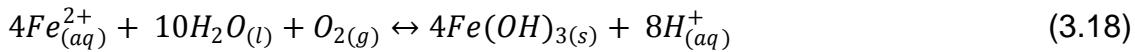


Reação global:



Mecanismo 2

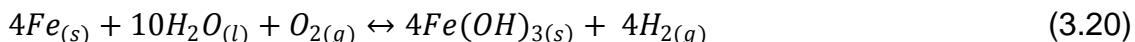
Ânodo: oxidação do ferro e formação do hidróxido férrico



Cátodo: formação de hidrogênio gasoso

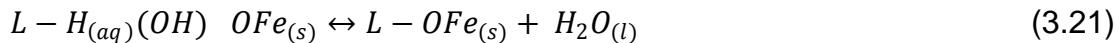


Reação global:



De maneira similar aos eletrodos de alumínio, os íons férricos gerados pela oxidação eletroquímica dos eletrodos de ferro podem formar íons monoméricos, $Fe(OH)_3$, e complexos hidroxi-poliméricos, tais como: $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Fe(H_2O)_5(OH)_2^+$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Fe_2(H_2O)_8(OH)_2^{4+}$ e $Fe_2(H_2O)_6(OH)_4^{4+}$, dependendo do pH do meio aquoso. Estes compostos hidróxidos, poli-hidróxidos e poli-hidróxidos metálicos têm uma forte afinidade por partículas dispersas, assim como contra-íons ocasionando a coagulação (MOLLAH *et al.*, 2004). A Figura 3.6 apresenta as condições do pH que favorecem a formação dos complexos de ferro ($n = 3$). 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. Na Figura 3.7, a linha reta representa o equilíbrio de solubilidade de $Fe(OH)_{2(s)}$.

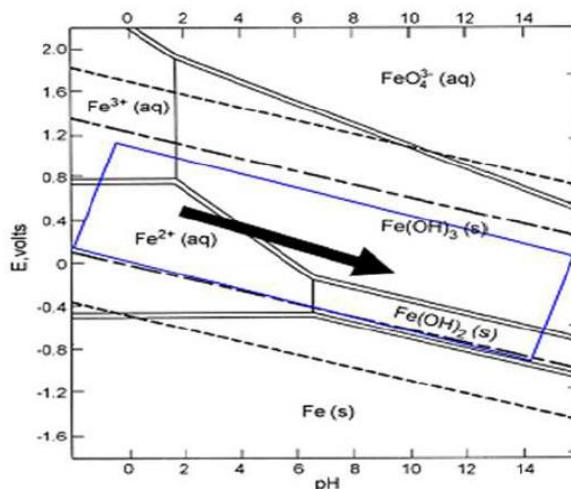
Segundo Mollah *et al.* (2001), o $Fe(OH)_{n(s)}$ formado permanece na solução aquosa como uma suspensão gelatinosa, que pode remover os poluentes das águas residuais por complexação ou por atração eletrostática, seguida de coagulação. A forma mais estável de compostos férricos é o composto $\alpha\text{-FeO(OH)}$, o qual pode formar complexos em que o poluente atua como um ligante (L), de acordo com a Equação 3.21.



Para pH entre 6 e 9, as mesmas reações ocorrem continuando a precipitação de hidróxido de ferro (III) e a precipitação de hidróxido de ferro (II) pode ocorrer e formar flocos de cor verde. Os flocos são formados devido a polimerização dos oxihidróxidos. A faixa de pH que os hidróxidos de ferro apresentam menor solubilidade está entre 7 e 8 (CASILLAS *et al.*, 2007).

Casillas *et al.* (2007) mostraram o diagrama de Pourbaix (Figura 3.4) para o ferro onde várias espécies químicas podem existir em equilíbrio de acordo com o pH do meio.

Figura 3.4 - Diagrama de Pourbaix para o ferro.



Fonte: Casillas *et al.* (2007)

3.6. Parâmetros operacionais do processo eletroquímico

Os processos de tratamento são elaborados de maneira a atingir a máxima remoção dos contaminantes ao menor custo operacional. Dessa forma é necessária a identificação dos parâmetros que influenciam o desempenho do método aplicado. No processo de eletrocoagulação destacam-se entre outros o pH, a concentração de eletrólito e a agitação.

3.6.1. pH

O desempenho do processo de eletrocoagulação é afetado pelo pH da água ou de águas residuais na eletrocoagulação (AVSAR, *et al.*, 2007), bem como a solubilidade de hidróxidos metálicos. Quando há íons cloreto presentes, a liberação de cloro também é afetada. O rendimento do tratamento depende da natureza dos poluentes, com a melhor remoção de poluentes encontrado na faixa de pH neutro, próximo de 7; no entanto, o consumo de energia é alto, devido à variação da condutividade (CHEN, 2004).

3.6.2. Concentração de Eletrólito

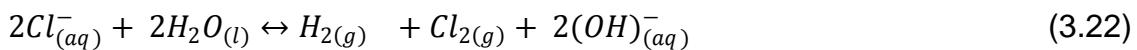
Chen (2004) afirmou que o sal (NaCl) é normalmente utilizado para aumentar a condutividade da água residuaria a ser tratada. A existência de um carbonato ou íon sulfato conduziria à precipitação de Ca^{2+} ou Mg^{2+} , que forma uma camada isolante sobre a superfície dos eletrodos. Esta camada isolante aumentaria o potencial entre os eletrodos e resultaria numa diminuição significativa da eficiência da corrente.

Otenio *et al.* (2008) afirmaram que a ação da eletrólise tem uma estreita relação com a condutividade, pois quanto maior a condutividade maior será a transmissão de corrente.

Claro *et al.* (2010) avaliaram a aplicação do processo eletroquímico em efluente de lagoa de estabilização a partir da adição de eletrólitos, constatando um aumento da condutividade e levando à mudança de escala de medida do equipamento de μS para mS .

A adição de NaCl conduz à queda no consumo de energia por causa do aumento da condutividade (CHEN, 2004; DANESHVAR *et al.*, 2006; FOCO e TERÁN, 2007). Além disso, o cloro gerado pela oxidação eletroquímica dos íons Cl^- pode ser eficaz na desinfecção das águas (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

A reação global, Equação 3.22, se refere à formação do cloro na presença de água:



3.6.3. Agitação

Mollah *et al.* (2004) afirmaram que, em fluxo contínuo, a eletroflocação e flotação, o transporte de massa pode ser mais eficiente através do aumento da turbulência ou mistura. O aumento no nível de turbulência ajuda a reduzir a passivação das placas dos eletrodos.

De acordo com Holt (2002), a agitação aumenta a homogeneidade em todo o reator sendo geralmente devido a uma fonte mecânica, como um agitador. Na eletrocoagulação, os reatores eletroquímicos produzem bolhas de gás oxigênio e hidrogênio “*in situ*”, que ajudam na agitação.

3.7. Aplicações do processo eletroquímico

A técnica de eletroflocação tem despertado bastante interesse, devido a sua simplicidade de operação e aplicação no tratamento de diversos tipos de efluentes, dentre as quais podem ser citadas:

- tratamento de esgoto sanitário (MOHAMMAD e MUTTUCUMARU, 2009; BUKHARI, 2008; CLARO *et al.*, 2010; SINOTI e SOUZA, 2005; ZHANG *et al.*, 2013),
- remoção de águas residuais de restaurantes (CHEN *et al.*, 2000) e refeitórios (XU e ZHU, 2004),
- tratamento de efluentes de lavanderias (GE *et al.*, 2004),
- tratamento de efluentes da indústria de processamento de coco (CRESPILO *et al.*, 2004),
- tratamento de efluentes da indústria de laticínios (DALLAGO *et al.*, 2012),
- tratamento de efluentes da indústria avícola (BORBA *et al.*, 2010),
- tratamento de efluentes da indústria de óleo (MOSTEFA e TIR, 2004; SANTOS *et al.*, 2006; GOBBI, 2013),
- remoção de íon fluoreto (SHEN *et al.*, 2003),
- remoção de polifenóis (CRESPILO e REZENDE, 2004),
- tratamentos de efluentes de curtumes (MURUGANANTHAN *et al.*, 2004; ISARAIN-CHÁVEZ *et al.*, 2014),

- tratamentos de efluentes têxteis (CAN *et al.*, 2005; CERQUEIRA e RUSSO, 2006; CHEN *et al.*, 2005; KIN *et al.*, 2003; KOBYA *et al.*, 2003; ZONGO *et al.*, 2013; FLECK *et al.*, 2013),
- recuperação de metais (CHEN, 2004; AJI *et al.*, 2012),
- refino de óleo vegetal (ADHOUM e MONSER, 2004; INAN *et al.*; 2004),
- recuperação de corantes (PASCHOAL e FILHO, 2005) e
- tratamento de água produzida da indústria do petróleo (UN *et al.*, 2006; WIMMER, 2007; ASSELIN *et al.*, 2008; GONZALES, 2008; e CERQUEIRA *et al.*, 2011),

A seguir discutiu-se algumas destas aplicações do processo de eletrocoagulação.

Em 2004, Chen realizou um trabalho de revisão em mais de 300 publicações que tratavam do projeto, desenvolvimento e aplicações de tecnologias eletroquímicas em água e tratamento de águas residuais. O autor observou que a eletrodeposição é eficaz na recuperação de metais pesados a partir de fluxos de águas residuais. Considera-se como sendo uma tecnologia estabelecida com possível desenvolvimento na melhoria do rendimento de espaço-tempo. Eletrocoagulação (EC) tem sido usada para a produção de água e tratamento de águas residuais utilizando-se comumente o alumínio, ferro ou os eletrodos de Al/Fe híbridos. A separação do floculado do tratamento pode ser realizada usando eletroflocação (EF). A tecnologia EF é eficaz na remoção de partículas coloidais, óleo e gordura, assim como poluentes orgânicos.

Mohammad e Muttucumaru (2009) citaram em seu trabalho uma experiência realizada na França, utilizando um sistema de eletrocoagulação e flotação acoplada a microfiltração utilizando águas residuais municipais. O estudo foi desenvolvido em fluxo contínuo com uma célula eletrolítica de 71 litros e 15 eletrodos de alumínio. Observou-se que devido à combinação da eletrocoagulação, flutuação e microfiltragem, é possível aumentar em mais de 30% o rendimento de remoção de turbidez, em mais de 20% da DQO e em mais de 65 % de Sólidos Solúveis (SS) em comparação com eletrocoagulação sozinha. Confirmado que a associação destes três processos parece ser uma boa alternativa para o tratamento devido à sua eficácia.

Salles (2008) afirmou ter conseguido a inativação de *Escherichia coli* atingindo níveis de 100 % com a aplicação de densidade de corrente elétrica de 10,4167 mA/cm² e tempo de detenção hidráulica de 13,91 minutos. E ainda ter desenvolvido um sistema experimental que inibiu um sério problema operacional na aplicação da eletrólise no saneamento (a formação de escuma a partir da desinfecção de efluente sanitário secundário, em fluxo contínuo, por um dispositivo eletroquímico).

Borba *et al.* (2010) avaliaram a eficiência do processo da Eletro-flocação (EF) utilizando eletrodos de alumínio para o tratamento de efluente de uma indústria avícola, onde estimou a eficiência do processo a partir dos parâmetros: DQO, cor, turbidez, condutividade e pH final. Em condições experimentais de pH inicial 4, tempo de eletrólise de 20 minutos e densidade de corrente de 43,9 A/m² obteve-se redução de 98,4%, 99,4% e 97,6% da DQO, cor e turbidez, respectivamente.

Bukhari (2008) utilizou água residual doméstica sem tratamento para a remoção de sólidos suspensos totais (SST), turbidez e DBO por eletrocoagulação utilizando eletrodos de aço inoxidável. A eficiência de remoção de SST e turbidez são dependentes da quantidade de ferro gerada a partir do ânodo do eletrodo usado neste estudo, quando da aplicação das correntes mais baixas de 0,05A e 0,1A. Para correntes menores, os resultados sugeriram que a supressão é consistente com a taxa de neutralização do mecanismo de coagulação. Ao aplicar correntes de 0,2 A, 0,4 A e 0,8 A, os resultados sugeriram que os íons ferrosos solúveis são convertidos para íons férricos insolúveis devido à oxidação com cloro gerado durante o processo eletroquímico em correntes mais elevadas. A maior eficiência de remoção foi de 95,4% de SST ocorrida com uma corrente de 0,8 A e o tempo de reação de 5 min. O efeito de eletrocoagulação na remoção de DBO depende da eficiência de remoção de SST.

Akyol (2012) estudou a tratabilidade de efluentes de empresa de fabricação de tintas por processo de eletrocoagulação (EC). Efeitos dos parâmetros de funcionamento para o processo de EC tal como: o material dos eletrodos (Alumínio ou Ferro), o pH inicial (2-10), a densidade da corrente (5-80 A/m²) e tempo de operação (0-50 minutos) foram avaliadas para condições ótimas de operação. As maiores eficiências de remoção de DQO e COT no efluente foram obtidos com 93%

e 88% para eletrodos ferro e 94% e 89% para eletrodos de alumínio nas condições ideais ($35\text{A}/\text{m}^2$, 15 minutos e pH 6,95).

Kobya *et al.* (2003) estudaram o tratamento de efluentes têxteis por eletrocoagulação utilizando eletrodos de ferro e de alumínio. Os autores observaram que os eletrodos de sacrifício de alumínio e ferro para tratamentos eletroquímicos são diretamente dependentes do pH. De acordo com os resultados obtidos, obteve-se que em meio ácido (PH < 6), a eficiência de remoção de DQO e turbidez são mais elevadas para o eletrodo de alumínio, enquanto em meio neutro e alcalino o eletrodo de ferro é preferível. Alta condutividade aumenta a eficiência do processo.

Quan *et al.* (2013) observaram que resíduos lixiviados de sólidos urbanos biologicamente tratados ainda contém muitos tipos de matéria orgânica biorecalcitrante, os autores propuseram uma nova estrutura de reator eletroquímico para tratar estes materiais sob condições de fluxo contínuo. De acordo com Quan *et al.* (2013), pelo processo de oxidação eletroquímica, NH_3 e cor pode ser facilmente removidos por meio do cloro/hipoclorito gerado em 20 minutos de reação do processo. Os efeitos dos principais parâmetros do processo na remoção de poluentes orgânicos foram investigados de forma sistemática. Sob condições experimentais, os parâmetros de operação ótimos foram densidade de corrente de $65\text{ mA}/\text{cm}^2$, velocidade de fluxo de $2,6\text{ cm/s}$ e concentração de íons cloreto inicial de 5000 mg/L . A DQO no lixiviado pode ser reduzida para menos de 100 mg/L , após 1h de tratamento. A redução da distância entre os eletrodos é benéfica para a remoção de DQO e consumo de energia.

Monego (2007) estudou a degradação eletrolítica dos corantes reativos, contendo o grupo azo, através da geração de cloro no meio reacional, onde foi encontrado o tempo e a corrente necessária para degradar esses compostos. A metodologia utilizada envolveu ensaios com soluções de corantes puros $0,031\text{ g/L}$ e efluentes de uma tinturaria. Os ensaios foram realizados em escala laboratorial (100 mL), tendo como ânodo uma lâmina de platina com área geométrica de $2,4\text{ cm}^2$ e o eletrodo auxiliar uma calota de aço com superfície de $11,3\text{ cm}^2$, sendo a distância entre os eletrodos de $2,3\text{ cm}$. A concentração de cloreto de sódio presente no meio foi de $1,0\text{ %}$ e a densidade de corrente $62,5\text{ mA}/\text{cm}^2$. A caracterização e o acompanhamento da perda de cor foram feitos através de espectrofotometria na região do UV-Vis. Foram realizados ensaios analíticos para determinação da DBO,

DQO, taxa de cloretos e cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons (ECD) para a determinação da presença de compostos organoclorados. Houve uma remoção completa da cor para todos os corantes reativos estudados em aproximadamente 30 min de eletrólise.

As reações eletroquímicas que degradam contaminantes orgânicos na água são as mesmas que produzem hidrogênio molecular via separação da água. Park *et al.* (2013) estudaram a produção de gás hidrogênio durante o tratamento eletroquímico de matéria orgânica e colóides presentes em efluentes domésticos. O sistema eletroquímico utilizado neste estudo consistiu de um ânodo $\text{BiO}_x\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ e dois cátodos de aço inoxidável. A geração de hidrogênio aumentou na presença de matéria orgânica do efluente. Durante a reação eletroquímica a demanda química de oxigênio e turbidez foi removida enquanto o carbono orgânico dissolvido, hidratos de carbono e as concentrações de ácidos orgânicos mantiveram-se inalteradas ou aumentaram. O aumento do teor de carbono dissolvido foi atribuído à conversão de colóides em partículas solúveis. A microfiltração em conjunto com o tratamento eletroquímico mostrou-se potencialmente eficiente para tratamento deste tipo de efluente e boa produção de hidrogênio (PARK *et al.*, 2013).

Estes estudos mostraram que a técnica de eletrocoagulação pode ser efetivamente usada para a remoção biológica de águas residuais.

3.8. Planejamento Experimental

O planejamento de experimentos baseado em princípios estatísticos proporciona aos pesquisadores a possibilidade de extrair o máximo de informação útil, a partir de um número reduzido de experimentos, atingindo os objetivos mais rapidamente e com menor custo (BARROS NETO *et al.*, 2001).

Segundo Calado e Montgomery (2003), o planejamento fatorial é a única maneira de prever interação entre os fatores.

O planejamento fatorial apresenta muitas vantagens sobre os métodos univariantes. Neste método os fatores são simultaneamente variados e não um a um, como nos métodos clássicos, permitindo observar as interações antagônicas e a sinergia envolvida nos fatores analisados.

A resposta é a variável dependente, enquanto que as variáveis que a influenciam, são as variáveis independentes, denominadas de fatores.

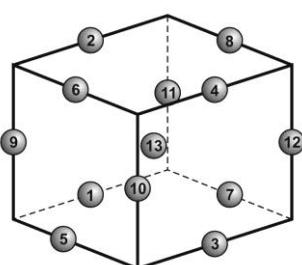
A combinação dos fatores somente pode ser avaliada empregando um planejamento fatorial, visto que um enfoque univariado, o qual é amplamente empregado na prática, não permite avaliar o conjunto dos fatores ao mesmo tempo.

O planejamento Box-Behnken foi escolhido pois trata-se de um delineamento fatorial incompleto obtido pela combinação de delineamentos fatoriais de dois níveis com delineamentos incompletos (KAMMOUNet al., 2008). Neste delineamento, as variáveis são estudadas nos níveis inferior (-1), central (0) e superior (+1). Um modelo de segundo grau é utilizado para estimar o efeito da cada variável e interações (VAIDYA et al., 2003).

Outra vantagem do Box-Behnken é que ele não contém combinações nas quais todos os fatores estão simultaneamente nos seus níveis mais altos ou mais baixos, evitando a realização de experimentos em condições extremas, evitando a ocorrência de resultados insatisfatórios (FERREIRA et al., 2007).

O planejamento Box-Behnken é descrito como uma classe de projetos de experimentos fatoriais incompletos de 3 níveis para a estimativa de coeficientes em um polinômio de segundo grau. Estes projetos satisfazem aproximadamente o critério de rotatibilidade (SOUZA, 2002; FERREIRA et al., 2007). O desenho experimental, composto por 3 fatores, 3 níveis e 16 experimentos, é constituído por um conjunto de pontos que se encontram no ponto médio de cada aresta e o ponto central replicados de um cubo multidimensional como ilustrado na Figura 3.5.

Figura 3.5 – Planejamento Box-Behnken para 3 variáveis



Fonte: Adaptado de Pereira(2002)

Esta técnica permite eficiência e economia no processo experimental e o uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos resultando em objetividade científica nas conclusões. Desta forma, é obtido um modelo matemático apropriado para descrever certo fenômeno, utilizando o mínimo possível de experimentos.

3.8.1. Otimização das condições operacionais

Otimizar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, ou seja, encontrar a região ótima na superfície definida pelas variáveis (TEÓFILO e FERREIRA, 2006). Para isso, a aplicação de planejamentos fatoriais tem sido fundamental, pois permite que a otimização seja possível com uma quantidade resumida de experimentos e tempo.

A metodologia de superfície de resposta (RSM) é uma estratégia muito utilizada para otimizar processos e baseia-se em técnicas estatísticas e matemáticas usadas para desenvolvimento, melhoramento e otimização de processos, e pode ser usada para avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas. O objetivo principal da RSM é determinar as condições ótimas de operação para um sistema ou determinar uma região que satisfaça as especificações operacionais (CHIANG *et al.*, 2007).

A RSM é composta por três fases distintas. Primeiro é necessário identificar dentre os vários fatores envolvidos no processo aqueles que de fato influenciam significativamente a resposta, pois na maioria das vezes pouco se conhece sobre o processo e geralmente as condições iniciais estão longe daquelas ideais. Isso permite eliminar os fatores irrelevantes e reduzir o número de ensaios a ser realizado posteriormente. A segunda fase, conhecida como deslocamento, consiste em ajustar os níveis dos fatores selecionados para aumentar os valores da resposta de interesse o mais próximo possível da região ótima. Isso acontece quando se alcança o ponto máximo ou mínimo das respostas, observando-se a curvatura desses valores, identificando se a região ótima está próxima ou dentro dessa nova faixa de níveis das variáveis. O deslocamento nem sempre é utilizado, pois geralmente, as condições do início do experimento estão distantes da região ótima. Na terceira fase, o objetivo é ajustar um modelo matemático aos resultados dentro

de uma região relativamente pequena em torno do ótimo. Na maioria das vezes um modelo matemático de segunda ordem é ajustado, pois a superfície de resposta exibe uma curvatura próxima do ótimo. Estabelecido o modelo matemático significativo, as condições ótimas são determinadas, ou seja, os níveis dos fatores anteriormente selecionados e importantes ao processo (MYERS e MONTGOMERY, 1995). Finalmente, o modelo matemático obtido é testado com a realização de experimentos nas condições otimizadas e os resultados determinados em análises são comparados com os valores preditos pela equação do modelo (ZHUANG *et al.*, 2006).

4. MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo apresentará o detalhamento das unidades utilizadas nos ensaios em batelada, bem como os equipamentos e os materiais empregados para a realização dos ensaios durante o desenvolvimento dos trabalhos de pesquisa.

4.1. Sistema Experimental

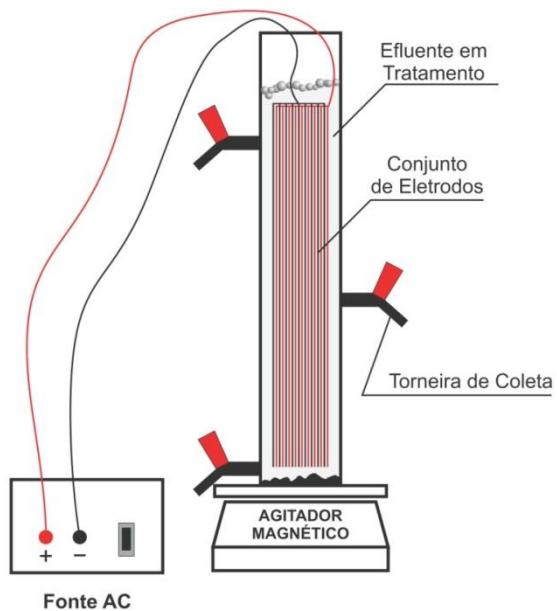
O reator eletrolítico foi montado no Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LPOA), Departamento de Físico-Química da Universidade Federal do Ceará - UFC, através de protótipo de bancada. Sua idealização objetivou a capacidade de reproduzir as condições operacionais encontradas em escala real, para tratamento de efluente sanitário secundário, proveniente de Lagoa de Estabilização da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) do Conjunto Nova Metrópole, cidade de Caucaia-Ceará.

4.1.1. Reator eletroquímico de bancada operado em batelada

O equipamento utilizado para a realização dos experimentos eletroquímicos foi um reator cilíndrico de bancada em escala de laboratório. Sua confecção foi feita em acrílico para melhor acompanhamento da evolução dos processos eletroquímicos envolvidos, com dimensões 60,0 cm de altura e 10,0 cm de diâmetro e volume total de 4.710 cm³ (Figura 4.1 e 4.2). O formato cilíndrico foi usado para evitar que resíduos provenientes dos ensaios eletroquímicos ficassem aderidos em cantos “mortos” dentro do reator, como acontece em reatores de formato tipo tanque (cúbico).

O processo eletrolítico foi promovido por corrente alternada montado de acordo com o diagrama experimental ilustrado na Figura 4.1 e imagem real do sistema na Figura 4.2.

Figura 4.1 – Diagrama experimental do reator de eletrocoagulação/flocação utilizado na pesquisa



Fonte: A autora (2013)

Figura 4.2 – Reator eletrolítico em escala de laboratório



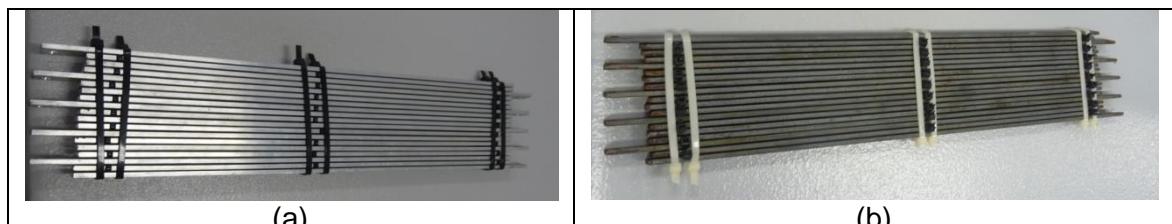
Fonte: A autora (2013)

A coleta das alíquotas de efluente tratado para análise foi realizada na torneira vermelha localizada na parte mediana do reator por se tratar de uma área mais estável dentro do sistema tendo em vista que os flocos gerados pelo processo

de floculação localizam-se na parte superior do reator e na parte inferior por está presente a agitação mecânica.

Foram utilizadas 18 barras metálicas, como eletrodos, dealumínio (Figura 4.3 (a)) ou aço carbono (Figura 4.3 (b)), apresentando cada um as dimensões 400,0 x 9,0 x 3,0 mm, com área de superfície total de 0,18 m².

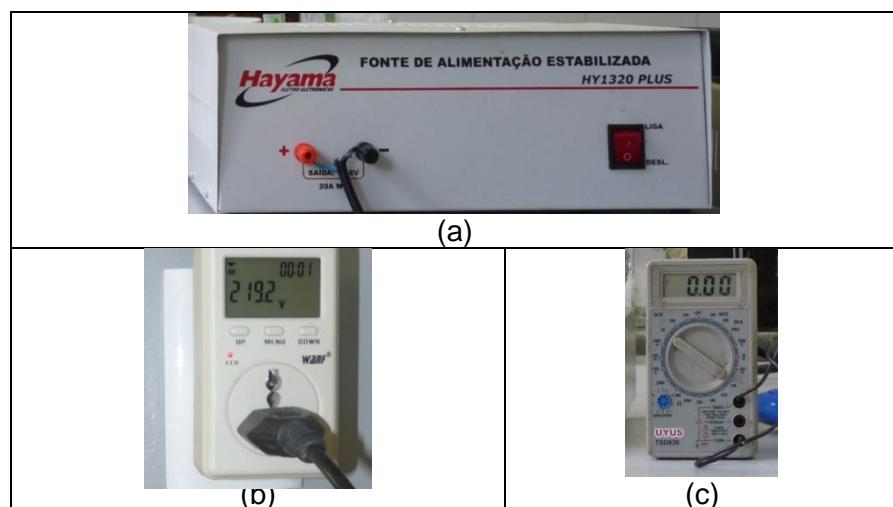
Figura 4.3 – Conjunto de eletrodos utilizados nos ensaios, separados por abraçadeiras plásticas, (a) alumínio e (b) aço carbono



Fonte: A autora (2013)

Os eletrodos foram conectados de forma monopolar a uma fonte de tensão Hayama® HY-125™ (Figura 4.4 (a)), operando em 220-12V, a potência foi monitorada por meio de Medidor de Consumo de energia (Figura 4.4 (b)) da marca Wanf e a corrente aplicada ao sistema por um multímetro digital (Figura 4.4 (c)). Esta configuração foi desenvolvida para se obter maior área de superfície de contato e consequentemente diminuir o tempo de reação necessário para tratar o líquido.

Figura 4.4 – Equipamentos utilizados para (a) fonte de tensão Hayama; (b) medidor de consumo de energia e (c) multímetro digital para corrente elétrica.



Fonte: A autora (2014)

4.2. Delineamento Experimental

4.2.1. Seleção dos fatores e os níveis do processo de eletrocoagulação/flocação

Diversos trabalhos, publicados na última década, relacionam as variáveis que influenciam o processo de eletrocoagulação e que podem ser tomados como uma base inicial à pesquisa e desenvolvimento deste processo (CHEN,2000; MOLLAH *et al.*, 2001; SIVAKUMAR e EMAMJOMEH, 2009).

Em um estudo experimental o ideal é controlar simultaneamente o maior número possível dessas variáveis, no entanto, isso nem sempre foi possível, e deve-se escolher aquelas que mais influenciam no desempenho da célula eletroquímica e, consequentemente, no processo de eletrocoagulação. Desta forma, fixou-se para este trabalho o material dos eletrodos (alumínio ou aço carbono), suas dimensões, quantidade dos eletrodos, volume do efluente a ser tratado (2,6 L) e temperatura do efluente bruto (temperatura ambiente, aproximadamente 28 °C).

Como a eficiência de um sistema de eletrocoagulação/flocação é refletida na remoção de poluentes, potência elétrica e consumo químico (HOSNY, 1996), os parâmetros pH do efluente, concentração de eletrólito e velocidade de mistura foram testados e avaliados.

Na determinação dos intervalos de valores dos fatores do processo de eletrocoagulação foram usadas condições dos ensaios de eletrocoagulação dentre os já utilizados na literatura (THEODORO, 2010; PAULI *et al.*, 2012; OTENIO *et al.*, 2008; SINOTI e de SOUZA, 2005) para efluentes domésticos.

O reator foi operado por 40 minutos para estudo da cinética de remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Turbidez e os ensaios foram realizados em batelada. As alíquotas foram retiradas durante a realização do ensaio de eletrocoagulação/flocação (ECF) para os tempos estudados de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos de ocorrência da reação. Para cada alíquota foram realizados ensaios para as respostas avaliadas. Essa etapa foi realizada em quatro réplicas visando maior confiabilidade dos resultados.

Os experimentos foram feitos por meio do delineamento experimental de superfície de resposta do tipo Box-Behnken. Segundo o National Institute of

Standards and Technology – NIST (2012), metodologias de superfície de resposta são utilizadas quando o objetivo é maximizar ou minimizar o valor de um parâmetro. Quando se estudam três fatores, o delineamento Box-Behnken oferece a vantagem sobre outras metodologias de superfície de resposta. Pois necessita um menor número de experimentos. Os níveis dos fatores estudados são apresentados na Tabela 4.1, que mostra os valores codificados e não codificados de cada fator. Na tabela 4.2 são apresentados as matrizes do planejamento fatorial com os fatores e os três níveis utilizados para as seguintes variáveis independentes: concentração de eletrólito, pH inicial e velocidade de agitação.

Tabela 4.1 - Fatores codificados e seus níveis no planejamento fatorial Box-Behnken

| Fatores | -1 | 0 | +1 |
|-----------------------------------|-----|-----|------|
| Concentração de Eletrólito (mg/L) | 0,0 | 0,5 | 1,0 |
| pH inicial | 3,0 | 7,0 | 11,0 |
| Velocidade de Agitação (rpm) | 0 | 200 | 400 |

Fonte: Elaborada pela autora.

O pH inicial do efluente foi ajustado com HCl ou NaOH P.A. e a concentração de eletrólito foi conseguida pela adição de NaCl P.A.

A correção do pH foi feita pela adição de ácido clorídrico concentrado ou hidróxido de sódio em escamas até a faixa de pH em estudo.

O sal NaCl é geralmente utilizado como eletrólito (solução que contém íons, condutora de corrente) para aumentar a condutividade elétrica da água ou do efluente a ser tratado, melhorando o fluxo de elétrons no meio e reduzindo o consumo de energia, o que consequentemente faz aumentar o desempenho da carga elétrica. Segundo Wong *et al.*(2002) foi verificado que os íons cloreto poderiam reduzir o efeito de outros íons, tais como carbonatos e sulfatos. A existência de íons carbonatos e sulfatos no meio conduzem a precipitação de Ca^{2+} e Mg^{2+} formando uma película isolante (incrustação) na superfície dos eletrodos. A incrustação depositada sobre os eletrodos afeta de forma negativa o processo porque dependendo da camada formada sobre a superfície do eletrodo, leva ao decréscimo do potencial entre os eletrodos, resultando na redução significativa da eficiência de corrente. O íon Cl^- eletroquimicamente gerado na eletrólise do NaCl, tem função de desinfecção no caso do tratamento da água, já no tratamento de efluentes ele atua como oxidante (CHEN, 2004).

O planejamento experimental foi utilizado para os dois materiais estudados: alumínio e aço carbono, totalizando 16 ensaios, realizados em duplicata, para cada conjunto de eletrodos de acordo com o planejamento mostrado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Planejamento fatorial Box-Behnken

| Ensaio | Concentração de Eletrólito (mg/L) | pH inicial | Velocidade de Agitação (rpm) |
|--------|-----------------------------------|------------|------------------------------|
| 1 | 0,5 | 7 | 200 |
| 2 | 0,5 | 11 | 400 |
| 3 | 1,0 | 3 | 200 |
| 4 | 0,5 | 3 | 400 |
| 5 | 0,0 | 7 | 0 |
| 6 | 1,0 | 7 | 400 |
| 7 | 0,5 | 11 | 0 |
| 8 | 0,5 | 7 | 200 |
| 9 | 0,5 | 3 | 0 |
| 10 | 0,0 | 11 | 200 |
| 11 | 0,5 | 7 | 200 |
| 12 | 1,0 | 11 | 200 |
| 13 | 0,0 | 3 | 200 |
| 14 | 0,5 | 7 | 200 |
| 15 | 0,0 | 7 | 400 |
| 16 | 1,0 | 7 | 0 |

Fonte: Elaborada pela autora.

Os dados foram tratados usando a técnica de superfície de resposta, com auxílio do software R Studio. A função de resposta aplicada foi uma equação polinomial quadrática, dada pela Equação 4.1:

$$DQO = 62,51 + 7,06X_1 - 4,98X_2 - 0,55X_3 - 27,62X_1X_2 - 24,47X_1X_3 + 4,19X_2X_3 + 28,42X_1^2 + 11,04X_2^2 - 1,48X_3^2 \quad (4.1)$$

Onde:

DQO é a resposta predita;

X₁ concentração de eletrólito;

X₂ é o pH inicial;

X₃ é a velocidade de agitação.

4.3. Procedimento Experimental

4.3.1. Coleta e preservação das amostras

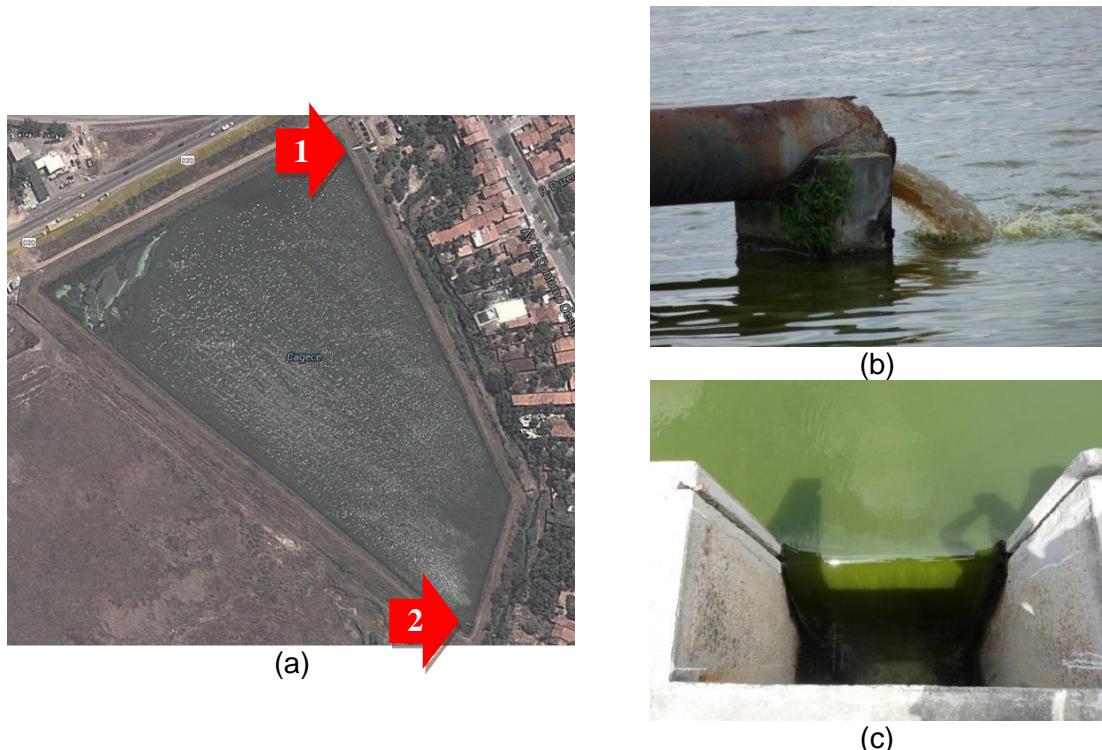
O efluente utilizado para a realização deste estudo é proveniente de uma lagoa de estabilização facultativa da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) do Conjunto Nova Metrópole, na cidade de Caucaia-Ceará. Foram realizadas coletas semanais, simples, em horários variados, preferencialmente no turno matutino, durante o período de 06/11/2013 a 26/02/2014.

A lagoa de estabilização do Conjunto Nova Metrópole, na cidade de Caucaia-Ceará possui área de 57.195 m², profundidade de 2,00m, volume de 77.776,00 m³ e vazão de projeto de 100 L/s sua construção foi em novembro/85.

O efluente foi preservado de acordo com a norma NBR 9898/87 (ABNT, 1987) e APHA (2005) com reagentes P.A. e as análises realizadas dentro do prazo de validade específico para cada parâmetro.

A Figura 4.5 (a) mostra uma visão aérea da lagoa de estabilização, a seta 1 mostra o ponto afluente pela lagoa de estabilização (Figura 4.5 b) do tipo facultativa, as coletas (Figura 4.5 c) do efluente tratado foram realizadas no ponto indicado pela seta 2, vertedouro da lagoa de estabilização, localizado antes do lançamento no corpo receptor.

Figura 4.5 -(a) visão aérea da lagoa de estabilização da ETE Conjunto Nova Metrópole, cidade de Caucaia-Ceará, (b) local do afluente pela lagoa de estabilização,(c) local das coletas, vertedouro da lagoa de estabilização.



Fonte: (a) Adaptado do GOOGLE EARTH (2013)
 (b) e (c) A autora (2013)

4.3.2. Ensaios de Eletrocoagulação/flocação

No reator eletroquímico, adicionou-se 2,6 litros de efluente, proveniente de Lagoa de Estabilização da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) do Conjunto Nova Metrópole, cidade de Caucaia-Ceará, em seguida os eletrodos foram adicionados de forma que ficaram submersos no efluente. Posteriormente, os eletrodos foram conectados a fonte de corrente alternada. Em seguida, ligou-se a fonte e acionou-se o cronômetro, monitorando o efluente durante os diferentes tempos de eletrólise. A cada 10 minutos de exposição do efluente à eletrólise, durante o período de 40 minutos, uma amostra de 50 mL foi extraída e armazenada em tubo falcon, após 30 minutos de sedimentação foram recolhidas alíquotas para posteriormente serem analisados os parâmetros de pH, condutividade elétrica, ORP (Potencial de Oxidação-Redução), temperatura, turbidez e DQO.

A lavagem dos eletrodos foi feita com esponja e sabão ao final de cada ensaio para extração de possíveis materiais aderidos durante o tratamento, como

sugerido por Sinoti e Souza (2005). Sinoti e Souza (2005) aconselharam ainda evitar o uso de material mais fortemente abrasivo como esponjas e palhas de aço, assim como meios ácidos, que podem retirar massa do eletrodo.

4.3.3. Análises e Determinações

Os parâmetros pH, condutividade elétrica, ORP (Potencial de Óxidação-Redução) e temperatura, foram monitorados pelo método eletrométrico utilizando uma sonda multiparamétrica HANNA HI9828.

As análises de DQO e turbidez foram determinadas segundo metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Para demanda química de oxigênio submeteu-se a digestão a 150°C sobre um bloco digestor THERMO DIGEST, por 2 horas e após resfriamento a temperatura ambiente fizeram-se as leituras das absorvâncias no espectrofotômetro THERMO ELECTRON CORPORATION, a um comprimento de onda de 600 nm.

A determinação da turbidez de cada amostra foi realizada pelo método nefelométrico, utilizando um Turbidímetro HACH 2100P TURBIDITY METER.

4.4. Identificação das condições ótimas de operação

A otimização das condições operacionais do processo de eletrocoagulação/flocação foi realizada utilizando o software R e teve ênfase na menor concentração de matéria orgânica em termos de DQO. A escolha desta variável resposta foi em função da necessidade de enquadramento deste parâmetro nos valores exigidos pelas legislações estadual e federal.

4.5. Caracterização do efluente

Os parâmetros pH, condutividade elétrica, ORP (Potencial de Óxidação-Redução) e temperatura, foram monitorados em sonda multiparamétrica (HANNA HI9828), os demais parâmetros monitorados estão descritos na Tabela 4.3 onde está apresentada a descrição das variáveis físico-químicas, seus respectivos

métodos analíticos e referências, as análises de DQO, turbidez, nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal, fósforo total, ortofosfato, DBO e coliformes totais foram realizadas no Laboratório de Saneamento - LABOSAN, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA), as análises de cloreto foram realizadas no Laboratório de Processos de Oxidativos Avançados – LPOA, ambos da Universidade Federal do Ceará – UFC.

O efluente de saída da lagoa de estabilização foi caracterizado a partir de coleta simples, as análises foram realizadas em duplicata e todos os parâmetros físico-químicos foram determinados segundo metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005), conforme descrito na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Variáveis monitoradas e métodos analíticos utilizados no ensaio

| PARÂMETROS | UNIDADE | MÉTODOS ANALÍTICOS |
|--------------------|----------------|--------------------------------------|
| Turbidez | (UNT) | Nefelométrico |
| DQO | (mg/L) | Closed reflux, titrimetric Method |
| DBO | (mg/L) | Winkler Modificado pela Azida Sódica |
| Cloreto | (mg/L) | Argentometric Method |
| Sólidos Suspensos | (mg/L) | Total solids dried at 103-105º C |
| Sólidos Flutuantes | (mg/L) | Visual |
| N-NH3 | (mg/L) | Destilação/Titulação |
| Nitrito | (mg/L) | Método Colorimétrico |
| Nitrato | (mg/L) | Método do Salicilato de Sódio |
| Fósforo Total | (mg/L) | Persulfato |
| Ortofósforo | (mg/L) | Método Colorimétrico |
| Coliformes Totais | NMP/100mL | Colilert, da Indexx |
| E. Coli | NMP/100mL | Colilert, da Indexx |

Fonte: Elaborada pela autora.

4.5.1. Determinação de Íons Metálicos

A determinação de Ferro e Manganês foi realizada no Laboratório de Análise de Traços – LAT, no Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará.

A concentração dos íons metálicos em solução e dissolvidos, foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) modelo GBC 933

plus. A amostra, sobrenadante, foi acidificada com ácido nítrico a pH 2 e em seguida filtrada.

A análise foi realizada com o líquido sobrenadante após aplicado o tratamento de eletrocoagulação/flocação.

4.6. Análise do resíduo gerado

Após processo de eletrocoagulação/flocação o efluente tratado foi acondicionado em Becker para evaporação em estufa a temperatura entre 105 e 110°C até obtenção do resíduo seco.

Os resíduos após secos foram pesados em balança analítica até obtenção de peso constante.

4.7. Consumo energético em reator eletrolítico

$$C_{energia} = \frac{U \cdot i \cdot t}{V} \quad (4.2)$$

onde:

$C_{energia}$ é o consumo de energia (Wh/m^3);

U , a tensão elétrica aplicada no sistema (V);

i , a corrente elétrica aplicada (A);

t , o tempo de aplicação da corrente (h); e

V , o volume de efluente tratado (m^3).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do efluente

O conhecimento da natureza de um efluente é essencial para o desenvolvimento do projeto e da operação de uma planta de tratamento. Além disso, deve estar de acordo com os limites permitidos pela legislação ambiental vigente.

A Tabela 5.1 apresenta os valores dos padrões ambientais e microbiológicos para o lançamento de efluentes nos corpos d'água do Ceará e/ou Brasil e a média simples dos resultados analíticos de caracterização do efluente bruto em termos dos valores do pH, condutividade elétrica, temperatura, turbidez, DQO, DBO, OD, cloreto, sólidos suspensos, sólidos flutuantes, nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, fósforo total, ortofosfato, coliformes totais, *E. coli*, concentrações de alumínio, ferro e manganês. De acordo com as resoluções CONAMA nº 357 (CONAMA, 2005) que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, CONAMA nº 430 (CONAMA, 2011) dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e Portaria nº 154 da Secretaria do Meio Ambiente do Estado do Ceará (SEMACE, 2002) quedispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, alguns parâmetros como DQO, DBO, Coliformes Totais, e Coliformes Fecais apresentados pelo efluente bruto no dia 28/02/2014 estão acima do limite permitido para lançamento direto em um corpo receptor. Portanto este efluente deve passar por um pós-tratamento antes de ser descartado a fim de atingir as exigências ambientais.

Tabela 5.1– Resultados analíticos dos parâmetros do efluente bruto, na saída da lagoa de estabilização, no dia 18/02/2014.

| Parâmetros | Unidade | Valores da Legislação | Valores Obtidos |
|--------------------|-----------|---|-------------------------|
| pH | | 7,5 a 10 ^a | 10,14 |
| Condutividade | (µS/cm) | * | 1171 |
| Temperatura | (°C) | < 40 ^a | 28,71 |
| Turbidez | (UNT) | * | 544 |
| DQO | (mg/L) | 200,0 ^a | 356,88 |
| DBO | (mg/L) | <60 ^a ; 120 ^b | 199,0 |
| OD | (mg/L) | >3,0 ^a | 0,56 |
| Cloreto | (mg/L) | * | 185,31 |
| Sólidos Suspensos | (mg/L) | 150,0 ^a | 0,26 |
| Sólidos Flutuantes | | AUSÊNCIA ^{a,b} | AUSÊNCIA |
| N-NH ₃ | (mg/L) | <5,0 ^a ; 20,0 ^{b,c} | 17,445 |
| Nitrito | (mg/L) | * | 0,555 |
| Nitrato | (mg/L) | * | 0,5 |
| Fósforo Total | (mg/L) | * | 4,55 |
| Ortofosfato | (mg/L) | * | 1,15 |
| Coliformes Totais | NMP/100mL | 5000 ^a | 275,5 X 10 ⁴ |
| E. Coli | NMP/100mL | * | 65 X 10 ⁴ |
| Ferro Solúvel | (mg Fe/L) | 15,0 ^{a,b} | ND |
| Manganês Solúvel | (mg Mn/L) | 1,0 ^{a,b} | 0,145 |

Fonte: Elaborada pela autora.

ND – não detectável

*não é exigido para lançamento de esgoto,

^apadrão lançamento de acordo com Portaria N.º154/2002 SEMACE

^bpadrão lançamento de acordo com Portaria 430/2011 CONAMA

^cpadrão lançamento de acordo com Portaria 357/2011 CONAMA

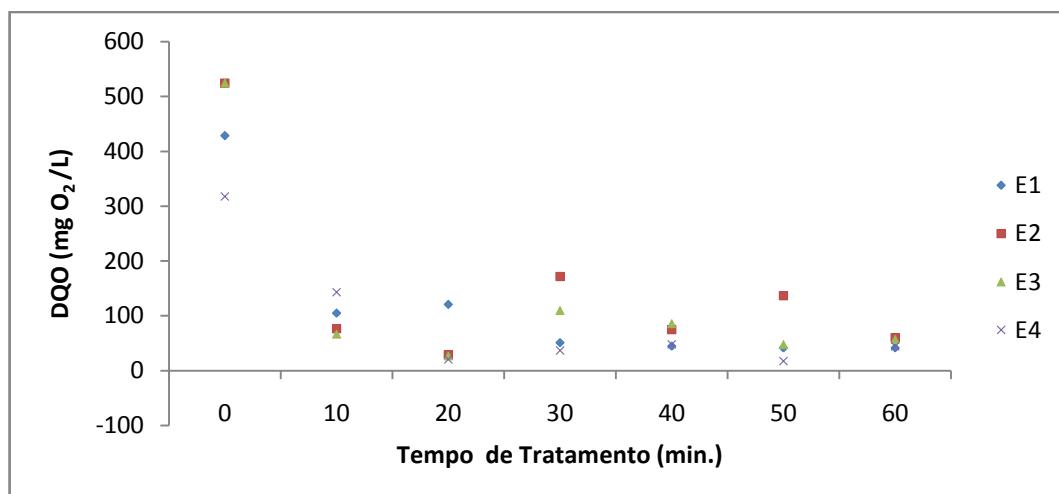
5.2. Determinação do tempo de tratamento

O tempo de tratamento é um dos parâmetros de maior relevância no processo de eletrocoagulação/flocação. Ele é entendido como sendo o tempo previsto, considerado suficiente para que ocorra todo processo de coagulação das impurezas presentes no efluente a ser tratado.

A Figura 5.1 mostra os resultados obtidos para concentração final de DQO presente no efluente tratado no decorrer de 60 minutos de eletrocoagulação/flocação. Observou-se um forte decaimento de DQO a partir de

10 minutos de operação enquadrando o efluente na faixa de valor estabelecida na legislação (SEMACE, 2002).

Figura 5.1– Concentração final de DQO no efluente tratado por eletrocoagulação/flocação, no decorrer de 60 minutos.



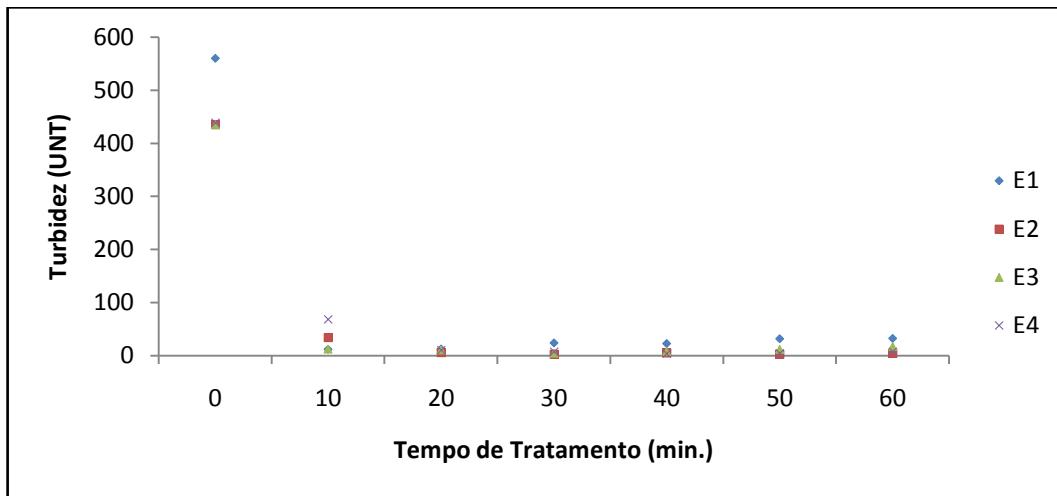
Fonte:Elaborada pela autora.

Legenda: E1 – Ensaio 1; E2 – Ensaio 2; E3 – Ensaio 3; E4 – Ensaio 4.

Aos 40 minutos de reação, a remoção de DQO situou-se na faixa de 85% não sofrendo grande alteração até os 60 minutos, pois a quantidade de matéria orgânica que restou no reator já estava bem reduzida.

A Figura 5.2 mostra os resultados obtidos para Turbidez no decorrer de 60 minutos do tratamento poreletrocoagulação/flocação.

Figura 5.2– Valores de Turbidez final no efluente tratado por eletrocoagulação/flocação, no decorrer de 60 minutos.



Fonte: A autora (2014)

Legenda: E1 – Ensaio 1; E2 – Ensaio 2; E3 – Ensaio 3; E4 – Ensaio 4.

A figura 5.2 mostra a redução de turbidez acima de 80 % a partir de 10 minutos de reação.

Com os resultados obtidos nos ensaios preliminares observamos que a partir dos 30 minutos de operação do sistema os parâmetros avaliados não sofreram alterações significativas, dessa forma decidiu-se trabalhar no intervalo de tempo de 40 minutos.

A faixa de tempo de reação determinada para avaliação das etapas seguintes da pesquisa foi a compreendida entre 10 e 40 minutos.

5.3. Ensaios de Eletrocoagulação/flocação

O processo eletrolítico empregado nesta pesquisa é explicado por Abdala Neto (2012) como sendo um processo baseado na geração de campo elétrico uniformemente variado proveniente de uma fonte de tensão elétrica externa. Esta corrente elétrica emite elétrons alternadamente em uma faixa de frequência de 0 a 200 Hz, aos eletrodos submersos na água. Por outro lado, as moléculas de água presentes possuem também sua faixa de frequência vibratória natural, denominada de frequência natural da matéria pois qualquer objeto formado por um material elástico, quando perturbado, vibrará com seu próprio conjunto de frequências particulares, que juntas formam seu padrão de emissão.

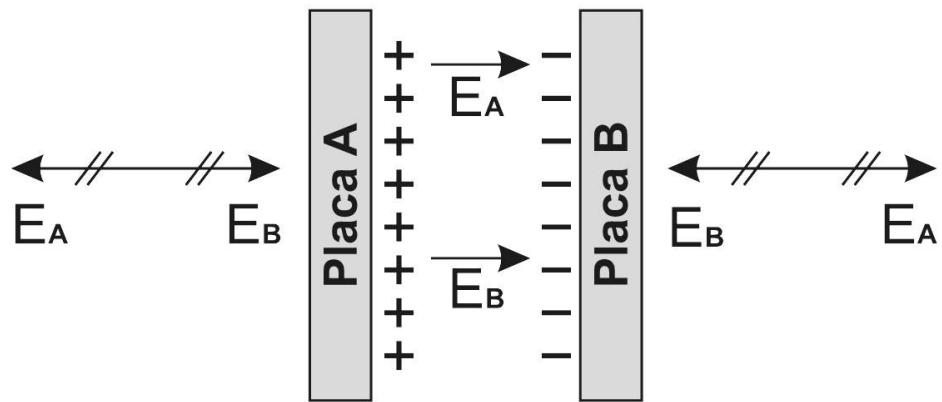
Desta forma buscou-se alcançar o princípio da superposição, quando duas ou mais ondas ocupam determinado espaço ao mesmo tempo, os deslocamentos causados por cada uma delas se adicionam em cada ponto. Assim, quando a crista de uma onda se superpõe à crista de outra, seus efeitos individuais se somam e produzem uma onda resultante com amplitude maior (HEWITT, 2002; SERWAY e JEWETT, 2011; TIPLER, 2009). Isto se caracteriza como um fenômeno de ressonância e ocorre quando a frequência de vibração forçada, de uma determinada matéria, se iguala a sua frequência natural. Este efeito só é alcançado quando é empregada uma força capaz de trazer a matéria a sua posição original e energia suficiente para mantê-la vibrando. Segundo Feynman *et al.* (2008), quando duas placas metálicas paralelas são submetidas a uma corrente alternada de baixa frequência, à medida que a tensão se alterna, a carga positiva atribuída a uma das placas é levada a zero e a carga negativa surge. Enquanto isso ocorre, o campo elétrico desaparece e depois reaparece na direção oposta. À medida que a carga escorre lentamente de um lado para o outro, o campo elétrico segue o mesmo movimento. Em cada instante o campo elétrico é uniforme (ABDALA NETO, 2012).

Abdala Neto (2012) explica ainda que o processo eletrolítico baseado nestes princípios físicos apresenta uma série de vantagens em comparação com a eletrólise convencional. Dentre outras se destaca o baixo consumo de energia elétrica, pois é promovida seguindo os aspectos inerentes ao campo elétrico uniforme, interferência construtiva e ressonância, avaliando a possibilidade de se romper ligações químicas e, com os fragmentos resultantes, não mais manter a neutralidade elétrica do meio. Portanto, as moléculas polares de água quando submetidas ao campo elétrico atrativo entre as placas polarizadas, interagem construtivamente com o padrão de onda natural da molécula, são os grandes responsáveis pela formação de íons moleculares, denominados de radicais.

Neste processo, elétrons e fótons são providos diretamente ao material tratado, eliminando a necessidade da adição de substâncias redutoras ou oxidantes potencialmente tóxicas. Sua utilização tem larga importância, pois reduz a toxicidade dos efluentes através da transformação de substâncias persistentes em substâncias facilmente biodegradáveis. Okuno *et al.* (2010) afirmam que tanto íons atômicos como os moleculares são entidades muito mais reativas do que átomos ou moléculas neutros.

O campo elétrico é uma propriedade física estabelecida em todos os pontos do espaço que estão sob a influência de uma carga elétrica (TIPLER, 2009; BISCUOLA *et al.*, 2007), o campo elétrico foi provocado entre as placas metálicas submersas em água, de modo a exercer um torque nas moléculas polares, especificamente às da água, que tendem a girar o dipolo para alinhá-lo com a direção do campo externo. Por meio da aproximação dos eletrodos planos e paralelos, eletricamente eletrizados, obtém-se, em todos os pontos de cada semi-espacô, um campo elétrico, tendo, em todos os pontos, a mesma intensidade, direção e o mesmo sentido. Na Figura 5.3, é apresentada a representação gráfica do campo elétrico uniforme contendo linhas de força retas, paralelas e igualmente espaçadas. Três regiões são determinadas: uma entre placas, onde o campo elétrico é praticamente uniforme, e duas externas a elas, onde o campo elétrico é praticamente nulo.

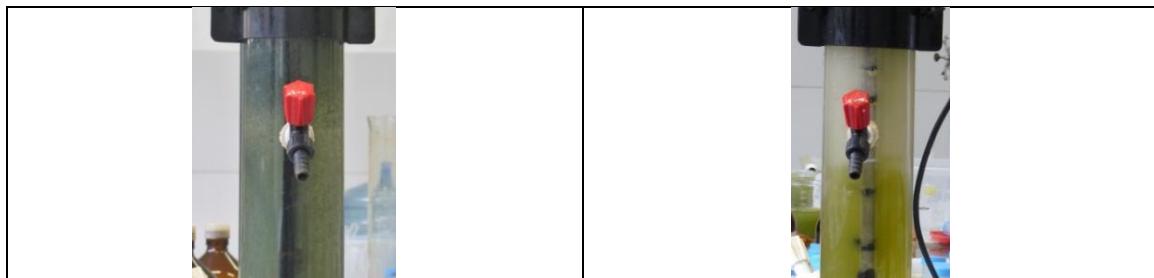
Figura 5.3 – Linhas de um campo elétrico uniforme entre placas planas.



Fonte: Adaptado de BISCUOLA *et al.* (2007).

Após a eletrocoagulação/flocação ocorreu principalmente flotação e sedimentação como mostrado na Figura 5.4.

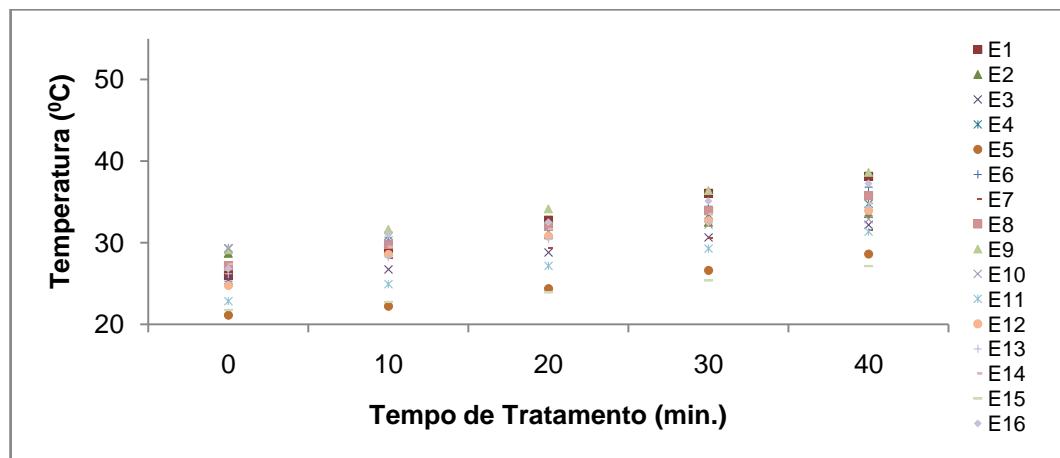
Figura 5.4 – Imagem do reator em funcionamento para tratamento por eletrocoagulação/flocação. Ensaio realizado com concentração de eletrólito de 0,5 mg/L; pH inicial de 7,0; Velocidade de Agitação de 200 rpm, para os eletrodos de aço carbono (a) e os eletrodos de alumínio (b).



Fonte: A autora (2014)

A Figura 5.5 mostra a variação de temperatura durante os 40 minutos de tratamento pelo processo de eletrocoagulação/flocação utilizando o conjunto de eletrodos de aço carbono.

Figura 5.5 – Variação da Temperatura durante os 40 minutos de tratamento, para eletrodos de aço carbono.



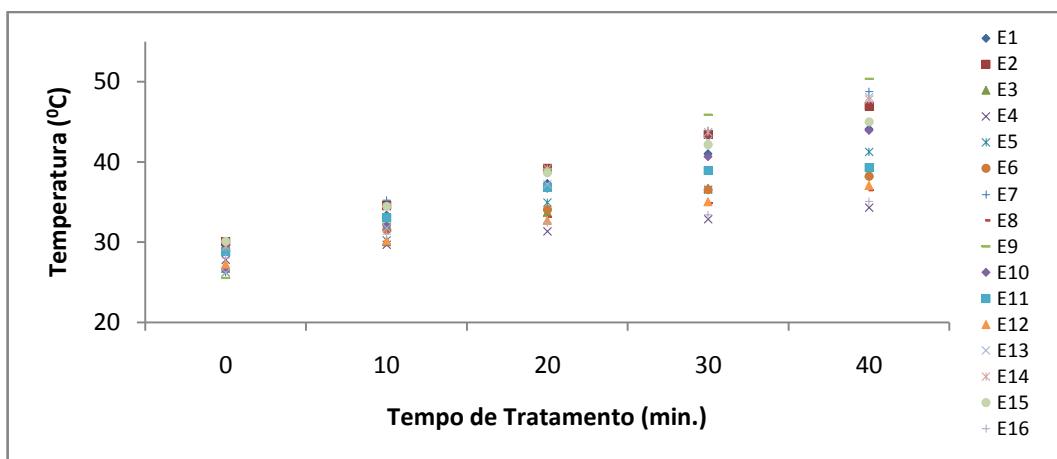
Fonte: A Autora (2014)

Legenda: E1- Ensaio 1; E2-Ensaio 2; E3-Ensaio 3; E4-Ensaio 4; E5-Ensaio 5; E6-Ensaio 6; E7-Ensaio 7; E8-Ensaio 8; E9-Ensaio 9; E10-Ensaio 10; E11-Ensaio 11; E12-Ensaio 12; E13-Ensaio 13; E14-Ensaio 14; E15-Ensaio 15; E16-Ensaio 16.

A variação da temperatura durante os 40 minutos de operação do reator está mostrada na Figura 5.5, para os eletrodos de aço carbono. A temperatura do líquido sofreu uma variação máxima de 12,15°C durante os 40 minutos de tratamento.

A Figura 5.6 mostra a variação da temperatura durante os 40 minutos de operação do reator, para os eletrodos de alumínio.

Figura 5.6– Variação da temperatura durante os 40 minutos de tratamento, para eletrodos de alumínio.



Fonte: A autora (2014)

Legenda: E1- Ensaio 1; E2-Ensaio 2; E3-Ensaio 3; E4-Ensaio 4; E5-Ensaio 5; E6-Ensaio 6; E7-Ensaio 7; E8-Ensaio 8; E9-Ensaio 9; E10-Ensaio 10; E11-Ensaio 11; E12-Ensaio 12; E13-Ensaio 13; E14-Ensaio 14; E15-Ensaio 15; E16-Ensaio 16.

Em 2008, Ilhan *et al.* demonstraram em seu trabalho que a temperatura em um reator tende aumentar durante o processo como resultado das reações eletrolíticas, do tempo de contato, do material do eletrodo e do potencial elétrico aplicado. Holt (2002) afirmou que quanto maior o tempo de reação melhor o resultado, porém, o aumento na camada de passivação na superfície dos eletrodos, reduzem a eficácia do processo do eletrocoagulação/flocação.

Giordano e Barbosa Filho (2000) afirmaram que a temperatura tem influência direta na eficiência do processo eletrolítico e que esta eficiência aumenta com o aumento da temperatura, principalmente porque as microbolhas de gás hidrogênio gerado ascendem mais rapidamente para a camada de escuma (flocos eletroflotados acumulados na superfície da camada eletrolítica).

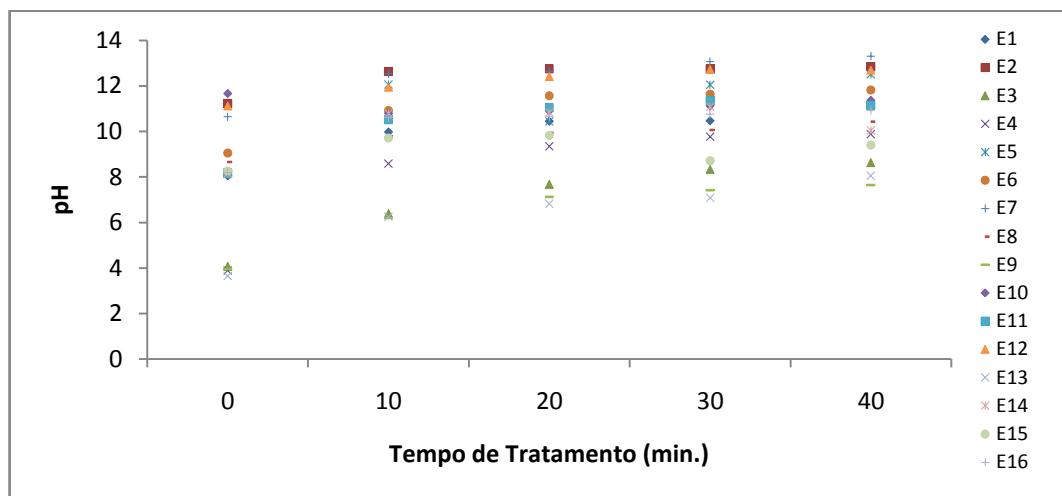
O líquido proveniente do tratamento, quando utilizou-se oseletrodos de alumínio atingiu uma temperatura final de 50,35°C.

Para Claro *et al.*(2010), o aumento da temperatura observado durante o processo eletrolítico, ocorre, provavelmente, devido à resistência do eletrodo à passagem de corrente elétrica. Afirma ainda que quanto maior a elevação da

temperatura da água maior será o consumo de energia elétrica, com influência direta na eficiência do processo eletrolítico.

O pH final em todos os ensaios permaneceu na faixa alcalina ou neutra. Os eletrodos de aço carbono apresentaram um comportamento mais homogêneo quando comparado com os eletrodos de alumínio como mostra as Figuras 5.7e5.8.

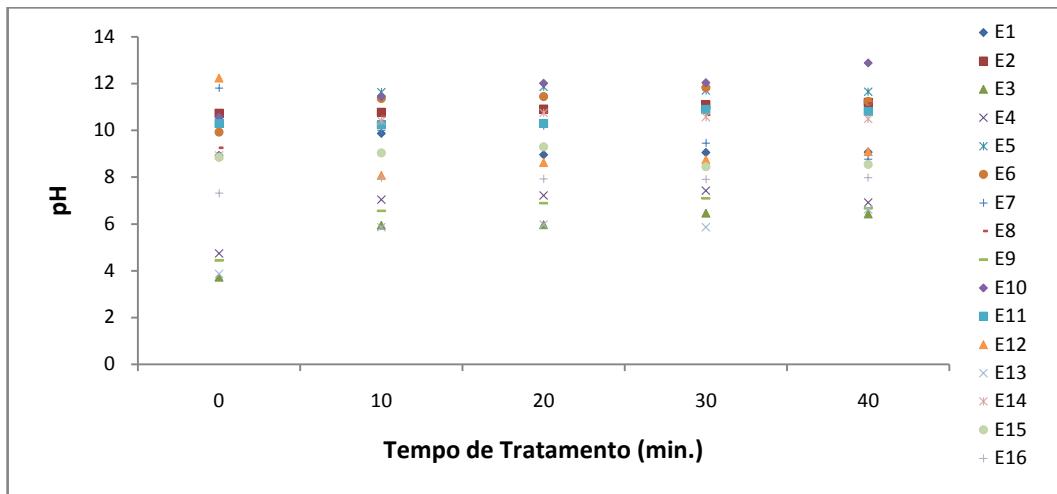
Figura 5.7 – Variação do pH durante os 40 minutos de processo de eletrocoagulação/flocação, para os eletrodos de aço carbono.



Fonte: A autora (2014)

Legenda: E1- Ensaio 1; E2-Ensaio 2; E3-Ensaio 3; E4-Ensaio 4; E5-Ensaio 5; E6-Ensaio 6; E7-Ensaio 7; E8-Ensaio 8; E9-Ensaio 9; E10-Ensaio 10; E11-Ensaio 11; E12-Ensaio 12; E13-Ensaio 13; E14-Ensaio 14; E15-Ensaio 15; E16-Ensaio 16.

Figura 5.8 – Variação do pH durante os 40 minutos de processo de eletrocoagulação/flocação, para eletrodos de alumínio.



Fonte: A autora (2014)

Legenda: E1- Ensaio 1; E2-Ensaio 2; E3-Ensaio 3; E4-Ensaio 4; E5-Ensaio 5; E6-Ensaio 6; E7-Ensaio 7; E8-Ensaio 8; E9-Ensaio 9; E10-Ensaio 10; E11-Ensaio 11; E12-Ensaio 12; E13-Ensaio 13; E14-Ensaio 14; E15-Ensaio 15; E16-Ensaio 16.

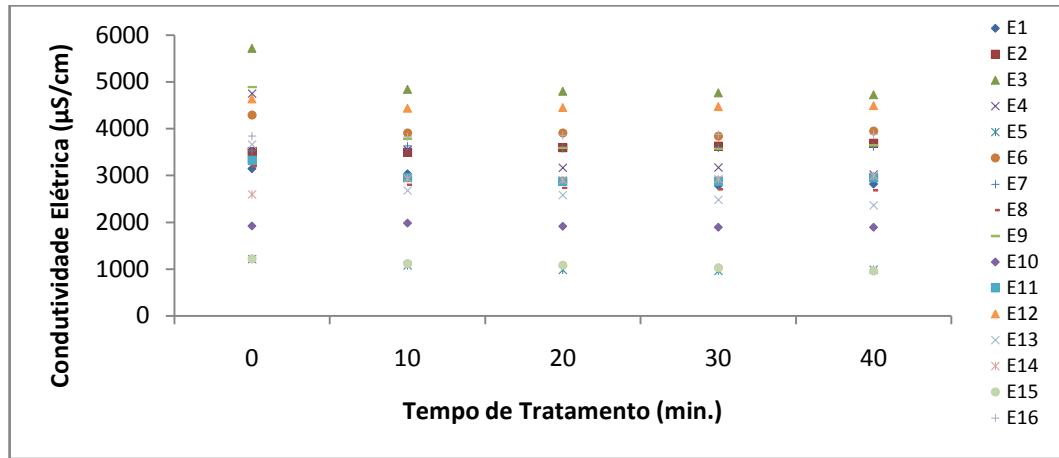
Vik *et al.* (1984) atribuíram este aumento de pH a libertação de hidrogênio no cátodo. No entanto, Chen (2004) explica o aumento do pH com a libertação de CO₂ a partir de águas residuais devido à presença de bolhas de H₂. Karhu *et al.* (2012) afirmaram que este aumento de pH é devido à formação de íons OH⁻ e o aumento mais significativo ocorre em ensaios com pH inicial ácido e neutro.

D. Angelis *et al.* (1998) de maneira análoga atribui o aumento de pH ao consumo de prótons (H⁺) do efluente, decorrente da formação de hidrogênio no cátodo. A reação do cátodo forma hidroxilas, portanto, ocorre um aumento do pH do meio durante o processo eletrolítico (GIORDANO e BARBOSA FILHO, 2000).

Nos Ensaios 3, 4, 9, 13, utilizando os eletrodos de alumínio, o pH permaneceu entre 6 e 7 à medida que a eletroflocação aconteceu. Pode-se sugerir que a liberação de H₂ não foi suficiente para favorecer a flotação e, consequentemente, uma maior quantidade de H₃O⁺ ficou no meio, tornando o pH levemente ácido.

A Figura 5.9 mostra a variação da condutividade elétrica durante os 40 minutos de tratamento pelo processo de eletrocoagulação/flocação utilizando o conjunto de eletrodos de aço carbono.

Figura 5.9 – Variação da Condutividade Elétrica durante os 40 minutos de processo de eletrocoagulação/flocação, para os eletrodos de aço carbono.

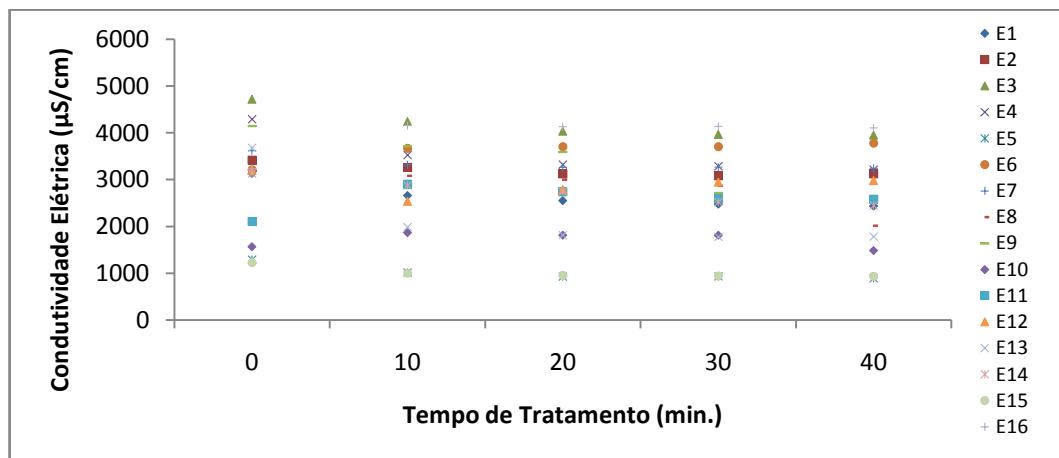


Fonte: A autora (2014)

Legenda: E1- Ensaio 1; E2-Ensaio 2; E3-Ensaio 3; E4-Ensaio 4; E5-Ensaio 5; E6-Ensaio 6; E7-Ensaio 7; E8-Ensaio 8; E9-Ensaio 9; E10-Ensaio 10; E11-Ensaio 11; E12-Ensaio 12; E13-Ensaio 13; E14-Ensaio 14; E15-Ensaio 15; E16-Ensaio 16.

A Figura 5.10 mostra a variação da condutividade elétrica durante os 40 minutos de tratamento pelo processo de eletrocoagulação/flocação utilizando o conjunto de eletrodos de alumínio.

Figura 5.10– Variação da Condutividade Elétrica durante os 40 minutos de processo de eletrocoagulação/flocação, para os eletrodos de alumínio.



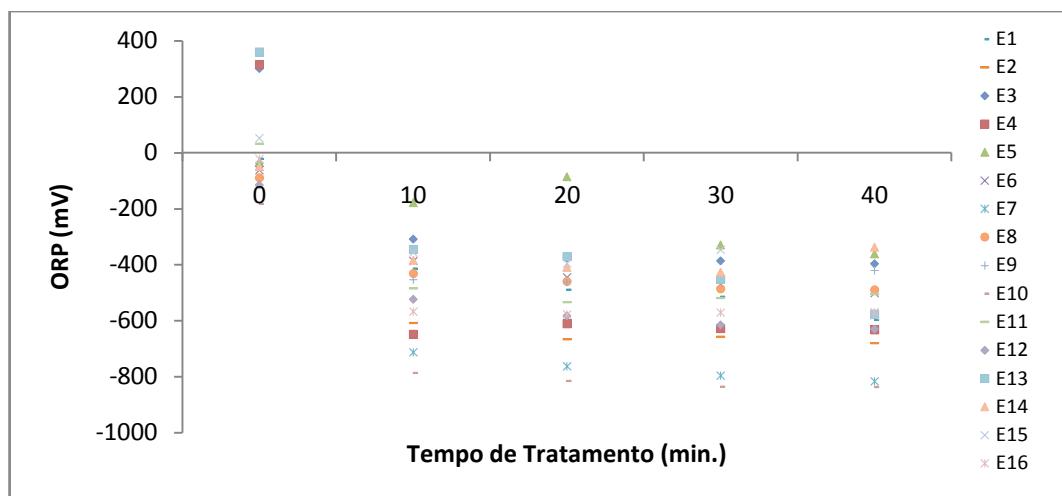
Fonte: A autora (2014)

Legenda: E1- Ensaio 1; E2-Ensaio 2; E3-Ensaio 3; E4-Ensaio 4; E5-Ensaio 5; E6-Ensaio 6; E7-Ensaio 7; E8-Ensaio 8; E9-Ensaio 9; E10-Ensaio 10; E11-Ensaio 11; E12-Ensaio 12; E13-Ensaio 13; E14-Ensaio 14; E15-Ensaio 15; E16-Ensaio 16.

Nas Figuras 5.9 e 5.10, pode-se verificar que o efeito do tempo de eletrólise não foi significativo para a condutividade elétrica, apresentando valores próximos durante todo o tratamento.

A Figura 5.11 mostra a variação do ORP (Potencial de Oxidação-Redução) durante os 40 minutos de tratamento pelo processo de eletrocoagulação/flocação utilizando o conjunto de eletrodos de aço carbono.

Figura 5.11 – Variação do ORP (Potencial de Oxidação-Redução) durante os 40 minutos do processo de eletrocoagulação/flocação, para os eletrodos de aço carbono.

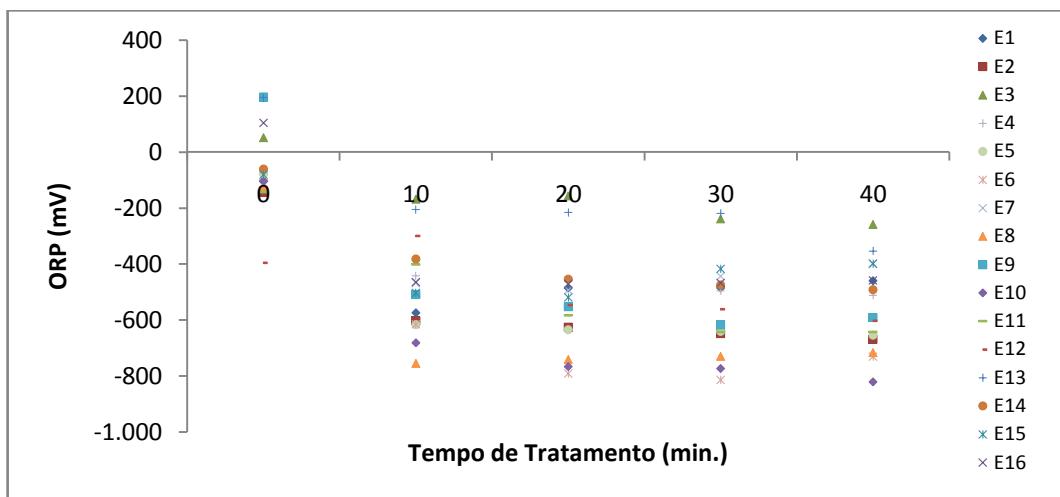


Fonte: A autora (2014)

Legenda: E1- Ensaio 1; E2-Ensaio 2; E3-Ensaio 3; E4-Ensaio 4; E5-Ensaio 5; E6-Ensaio 6; E7-Ensaio 7; E8-Ensaio 8; E9-Ensaio 9; E10-Ensaio 10; E11-Ensaio 11; E12-Ensaio 12; E13-Ensaio 13; E14-Ensaio 14; E15-Ensaio 15; E16-Ensaio 16.

A Figura 5.12 mostra a variação do ORP (Potencial de Oxidação-Redução) durante os 40 minutos de tratamento pelo processo de eletrocoagulação/flocação utilizando o conjunto de eletrodos de alumínio.

Figura 5.12 – Variação do ORP (Potencial de Oxidação-Redução) durante os 40 minutos de processo de eletrocoagulação/flocação, para os eletrodos de alumínio.



Fonte: A autora (2014)

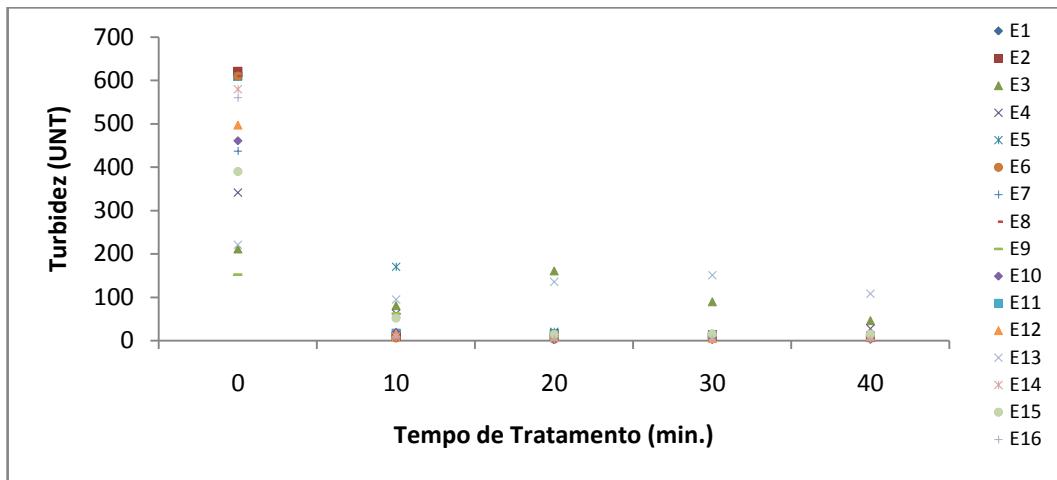
Legenda: E1- Ensaio 1; E2-Ensaio 2; E3-Ensaio 3; E4-Ensaio 4; E5-Ensaio 5; E6-Ensaio 6; E7-Ensaio 7; E8-Ensaio 8; E9-Ensaio 9; E10-Ensaio 10; E11-Ensaio 11; E12-Ensaio 12; E13-Ensaio 13; E14-Ensaio 14; E15-Ensaio 15; E16-Ensaio 16.

Os gráficos de variação do ORP (Potencial de Oxidação-Redução)(Figura 5.11 e 5.12) com o tempo mostraram que para todos os experimentos e em ambos os eletrodos o líquido aumenta o seu potencial redutor.

O avanço da reação e o inerente consumo de radicais traduz-se num diminuição do valor do ORP (Potencial de Oxidação-Redução). A depressão acentuada verificada nos 10 primeiros minutos corresponde ao intervalo de tempo em que o consumo de radicais hidroxilas é superior à quantidade de radicais formados pelo processo de eletrocoagulação. Supõe-se, então, que a velocidade máxima de reação ocorre por volta dos 10 minutos. A partir deste tempo verifica-se que o valor do ORP (Potencial de Oxidação-Redução), permanece sem grandes alterações o que supostamente indica uma diminuição da velocidade de consumo de radicais hidroxilas, isto é, um abrandamento da reação, como demonstrado nas Figuras 5.11 e 5.12.

A Figura 5.13 mostra a variação de turbidez durante os 40 minutos de tratamento pelo processo de eletrocoagulação/flocação utilizando o conjunto de eletrodos de aço carbono.

Figura 5.13 – Turbidez remanescente durante os 40 minutos de processo de eletrocoagulação/flocação, para os eletrodos de aço carbono.

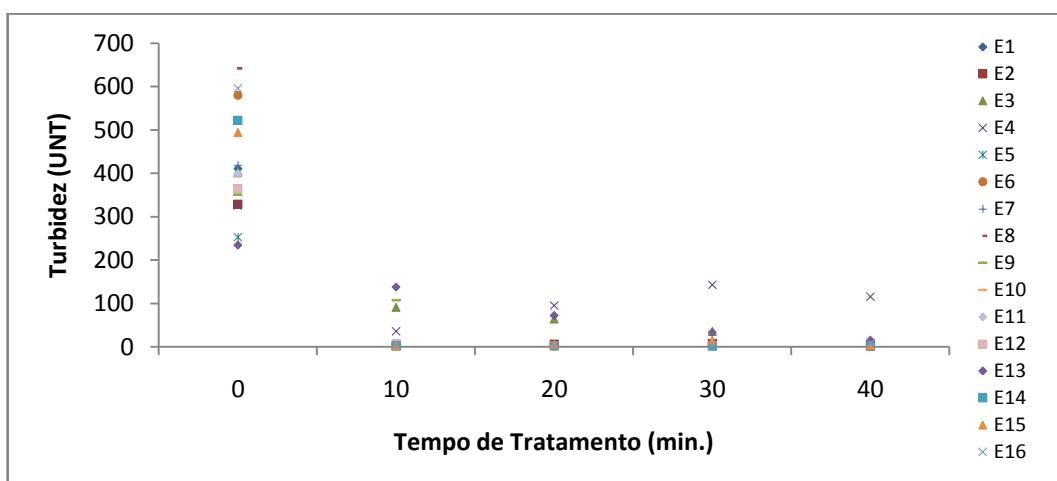


Fonte: A autora (2014)

Legenda: E1- Ensaio 1; E2-Ensaio 2; E3-Ensaio 3; E4-Ensaio 4; E5-Ensaio 5; E6-Ensaio 6; E7-Ensaio 7; E8-Ensaio 8; E9-Ensaio 9; E10-Ensaio 10; E11-Ensaio 11; E12-Ensaio 12; E13-Ensaio 13; E14-Ensaio 14; E15-Ensaio 15; E16-Ensaio 16.

A Figura 5.14 mostra a variação de turbidez durante os 40 minutos de tratamento pelo processo de eletrocoagulação/flocação utilizando o conjunto de eletrodos de alumínio.

Figura 5.14 – Turbidez remanescente durante os 40 minutos de processo de eletrocoagulação/flocação, para os eletrodos de alumínio.



Fonte: A autora (2014)

Legenda: E1- Ensaio 1; E2-Ensaio 2; E3-Ensaio 3; E4-Ensaio 4; E5-Ensaio 5; E6-Ensaio 6; E7-Ensaio 7; E8-Ensaio 8; E9-Ensaio 9; E10-Ensaio 10; E11-Ensaio 11; E12-Ensaio 12; E13-Ensaio 13; E14-Ensaio 14; E15-Ensaio 15; E16-Ensaio 16.

Os gráficos de Turbidez remanescente com o tempo (Figura 5.13 e 5.14) mostraram que para todos os experimentos a turbidez foi reduzida.

A remoção de turbidez foi satisfatória em ambos os eletrodos, com percentual de remoção médio de 89,61%, para os eletrodos de aço carbono e 91,67% para os eletrodos de alumínio, em 10 minutos de operação.

A boa floculação seguida da flotação, removendo os sólidos particulados do meio, pode explicar os bons resultados.

O percentual de remoção de DQO foi analisado a partir de um estudo da cinética de degradação para os tempos de 0, 10, 20, 30 e 40 minutos utilizando o modelo de cinética de primeira ordem(SFO) como base de análise. Para tal, utilizou-se o programa R versão 3.0.3 pelo método do ajuste de regressão não linear.

A Tabela 5.2 mostra os dados referentes a cinética de degradação, a partir do planejamento fatorial Box-Bhenken, para o conjunto de eletrodos de aço carbono.

Tabela 5.2 - Parâmetros do modelo de degradação de cinética de primeira ordem (SFO) da DQO nos ensaios a partir do planejamento fatorial Box-Behnken, para os eletrodos de aço carbono.

| Ensaio | df | R ² | K | TD 50 |
|--------|----|----------------|---------|-------|
| 1 | 3 | 0.9335 | 0.169 | 4.1 |
| 2 | 3 | 0.9922 | 0.182 | 3.8 |
| 3 | 3 | 0.8899 | 0.0463 | 15 |
| 4 | 3 | 0.9474 | 0.209 | 3.3 |
| 5 | 3 | 0.9562 | 0.238 | 2.9 |
| 6 | 3 | 0.7209 | 0.0678 | 10.2 |
| 7 | 3 | 0.9631 | 0.106 | 6.6 |
| 8 | 3 | 0.5600 | 0.0566 | 12.2 |
| 9 | 3 | 0.8487 | 0.0757 | 9.2 |
| 10 | 3 | 0.9147 | 0.0999 | 6.9 |
| 11 | 3 | 0.6277 | 0.0449 | 15.4 |
| 12 | 3 | 0.7969 | 0.0568 | 12.2 |
| 13 | 3 | 0.8952 | 0.152 | 4.6 |
| 14 | 3 | 0.8161 | 0.25 | 2.8 |
| 15 | 3 | 0.9636 | 0.0908 | 7.6 |
| 16 | 3 | 0.5660 | -0.0087 | 79.4 |

Fonte: A autora (2014)

Os valores de R² para o modelo testado, utilizando-se os eletrodos de aço carbono, variaram de 0,56 a 0,99 e as estimativas dos valores de TD₅₀ da DQO com base no modelo SFO variaram de 2,8 a 15,4 minutos,o ensaio 16 utilizando

eletrodos de aço carbono mostrou TD₅₀ igual a 79,4 sendo desconsiderado nesta análise por seu comportamento fugir muito do esperado quando comparado com os demais ensaios.

A Tabela 5.3 mostra os dados referentes a cinética de degradação, a partir do planejamento fatorial Box-Bhenken, para o conjunto de eletrodos de alumínio.

Tabela 5.3 - Parâmetros do modelo de degradação de cinética de primeira ordem (SFO) da DQO nos ensaios a partir do planejamento fatorial Box-Behnken, para os eletrodos de alumínio.

| Ensaio | df | R² | K | TD 50 |
|---------------|-----------|----------------------|----------|--------------|
| 1 | 3 | 0.9936 | 0.329 | 2.1 |
| 2 | 3 | 0.7656 | 0.0454 | 15.3 |
| 3 | 3 | 0.9569 | 0.169 | 4.1 |
| 4 | 3 | 0.9230 | 0.187 | 3.7 |
| 5 | 3 | 0.9598 | 0.135 | 5.1 |
| 6 | 3 | 0.9636 | 0.228 | 3.0 |
| 7 | 3 | 0.9027 | 0.319 | 2.2 |
| 8 | 3 | 0.9489 | 0.207 | 3.3 |
| 9 | 3 | 0.9915 | 0.28 | 2.5 |
| 10 | 3 | 0.9036 | 0.0777 | 8.9 |
| 11 | 3 | 0.9735 | 0.157 | 4.4 |
| 12 | 3 | 0.9219 | 0.131 | 5.3 |
| 13 | 3 | 0.9896 | 0.125 | 5.6 |
| 14 | 3 | 0.8076 | 0.0678 | 10.2 |
| 15 | 3 | 0.9744 | 0.0979 | 7.1 |
| 16 | 3 | 0.9856 | 0.0857 | 8.1 |

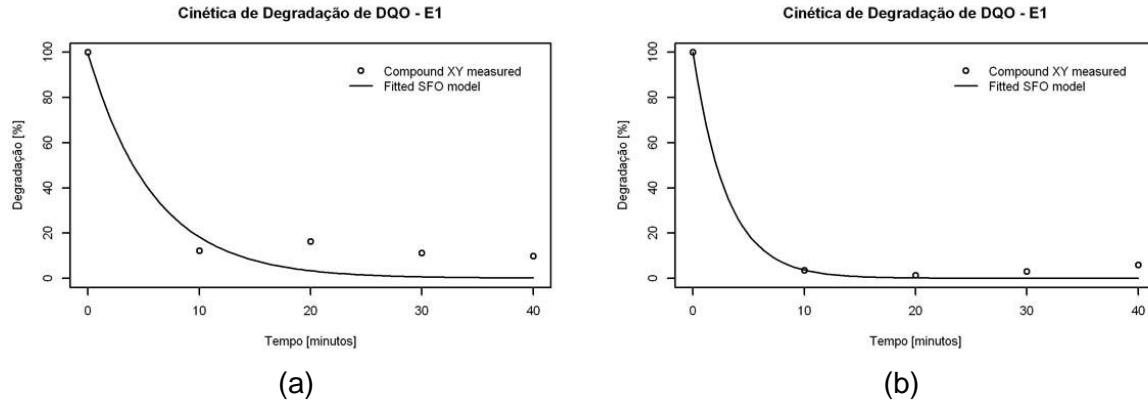
Fonte: A autora (2014)

Os valores de R² para o modelo testado, utilizando-se os eletrodos de alumínio, variaram de 0,76 a 0,99 e as estimativas dos valores de TD₅₀ da DQO com base no modelo SFO variaram de 2,2 a 15,3 minutos.

De maneira geral e com base na análise visual, confirma-se o bom ajuste para o modelo SFO em ambos os eletrodos.

Os gráficos de cinética de degradação seguiram o mesmo comportamento em todos os ensaios do planejamento fatorial Box-Behnken, para cada conjunto de eletrodos. A maior degradação ocorre até os 10 primeiros minutos não sendo tão significativa nos demais tempos como pode ser visto na Figura 5.15.

Figura 5.15 – Degradação de DQO para (a) Eletrodos de Aço Carbono e (b) Eletrodos de Alumínio, nas condições do Ensaio 1: concentração de eletrólito de 0,5 mg/L; pH inicial de 7,0; Velocidade de Agitação de 200 rpm.



Fonte: A autora (2014)

De acordo com os gráficos de cinética de redução de DQO observou-se um forte decaimento de DQO em 10 minutos de reação, atingindo remoção média de DQO na ordem de 77,53%, para os eletrodos de aço carbono e 81,48%, para os eletrodos de alumínio. Aos 20 minutos de reação, a remoção de DQO situou-se na faixa de 81,64%, para aço carbono e 86,01% para alumínio, considerada próxima da eficiência de remoção máxima obtida nos ensaios. A faixa de tempo de reação determinada para avaliação da etapa de otimização do processo de eletrocoagulação/flocação foi a compreendida entre 0 e 10 minutos.

5.1. Consumo Energético

O consumo energético no tratamento de eletroflocação foi calculado pela Equação 4.3. As Tabelas 5.4 e 5.5 apresentam os valores obtidos para o consumo energético e o custo envolvido no tratamento do efluente em cada experimento, para os eletrodos de aço carbono e alumínio, respectivamente.

A avaliação do custo energético foi estimada pela tarifa estabelecida pela COELCE, concessionária local, sendo R\$ 0,44 kWh, aproximadamente, para indústria.

O consumo de energia em processos eletroquímicos é de suma importância para verificar a sua viabilidade. A eficiência da corrente aplicada é maior para menores intensidades de corrente. Aumentando-se a corrente, diminui-se a

eficiência do processo, uma vez que altos valores favorecem a reação de desprendimento de oxigênio. Além disso, em menores intensidades de corrente, o consumo de energia é menor. Correntes maiores apresentam maior consumo de energia, uma vez que uma parte da corrente aplicada não é utilizada para a reação de interesse que é a oxidação da matéria orgânica.

De acordo com Silva (2013) sistemas mais contaminados chegam a consumir 2 a 10 kWh/m³, a exemplo do tratamento eletroquímico do chorume que consome 4,06 kWh/m³.

Apesar do custo, a opção de tratamento eletrolítico é eficiente pois exige um tamanho menor da planta para operação e redução na adição de reagentes químicos confirmado o que Mollah *et al.* (2004) e Borba *et al.* (2010) disseram em seus trabalhos. Segundo eles o processo de EF em um reator com o arranjo de eletrodos de metal (Al ou Fe) proporciona um ambiente físico/químico permitindo a desestabilização do poluente pela oxidação eletrolítica e sua coagulação, adsorção, precipitação e flutuação subsequentes, evitando a introdução de um outro agente coagulante.

Tabela 5.4 – Consumo e custo energético de cada ensaio de eletrocoagulação/flocação durante os 10 minutos de tratamento para os eletrodos de Aço carbono.

| Ensaio | C _{Energia} (kWh/m ³) | Custo de energia (R\$/m ³) |
|--------|---|---|
| 1 | 11,78 | 5,29 |
| 2 | 6,04 | 2,71 |
| 3 | 7,82 | 3,51 |
| 4 | 6,31 | 2,84 |
| 5 | 7,48 | 3,36 |
| 6 | 13,51 | 6,07 |
| 7 | 4,18 | 1,88 |
| 8 | 10,05 | 4,51 |
| 9 | 9,88 | 4,43 |
| 10 | 3,17 | 1,42 |
| 11 | 7,32 | 3,29 |
| 12 | 7,84 | 3,52 |
| 13 | 8,05 | 3,61 |
| 14 | 8,63 | 3,87 |
| 15 | 4,70 | 2,11 |
| 16 | 12,25 | 5,50 |

Fonte: A autora (2014)

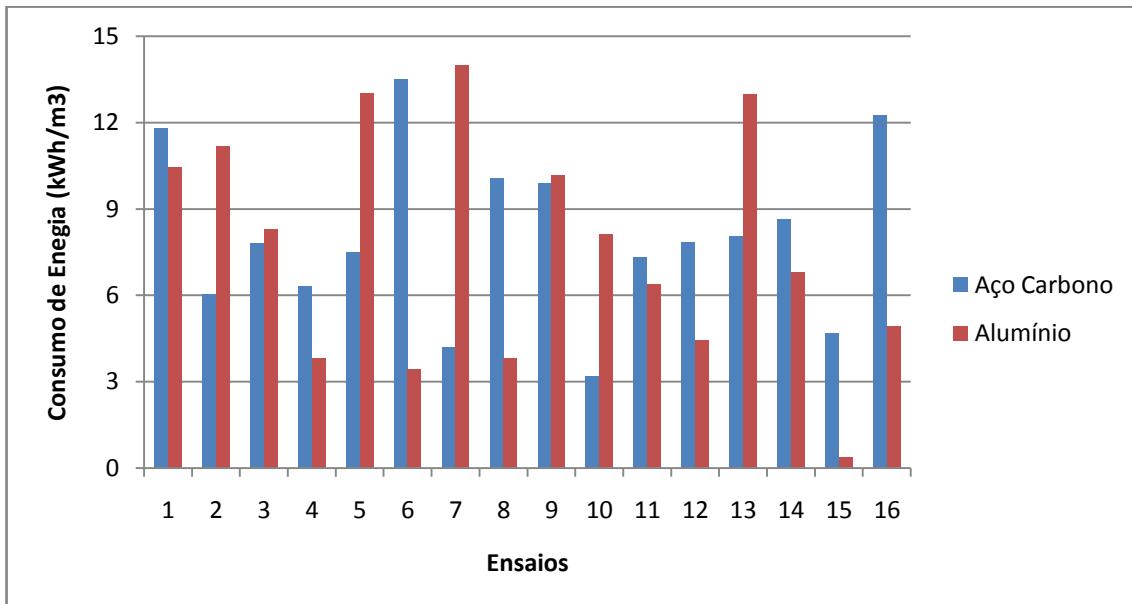
Tabela 5.5 – Consumo e custo energético de cada ensaio de eletrocoagulação/flocação durante os 10 minutos de tratamento para os eletrodos de Alumínio.

| Ensaio | $C_{Energia}$ (kWh/m³) | Custo de energia (R\$/m³) |
|---------------|---|---|
| 1 | 10,44 | 4,69 |
| 2 | 11,16 | 5,01 |
| 3 | 8,30 | 3,72 |
| 4 | 3,83 | 1,72 |
| 5 | 13,02 | 5,85 |
| 6 | 3,42 | 1,54 |
| 7 | 13,99 | 6,28 |
| 8 | 3,80 | 1,71 |
| 9 | 10,17 | 4,57 |
| 10 | 8,11 | 3,64 |
| 11 | 6,38 | 2,86 |
| 12 | 4,44 | 2,00 |
| 13 | 12,96 | 5,82 |
| 14 | 6,81 | 3,06 |
| 15 | 0,37 | 0,17 |
| 16 | 4,93 | 2,21 |

Fonte: A autora (2014)

A Figura 5.31 apresenta uma visão do comportamento do consumo energético nos 16 experimentos do planejamento experimental.

Figura 5.16 – Gráfico do consumo energético em 10 minutos de funcionamento do processo de eletrocoagulação/flocação para os eletrodos de aço carbono e eletrodos de alumínio.



Fonte: A autora (2014)

A Tabela 5.6 mostra que o comportamento do consumo energético é semelhante para os dois tipos de eletrodos em questão.

Tabela 5.6 – Valores médios, mínimos e máximos do consumo de energético dos experimentos, para eletrodos de aço carbono e alumínio.

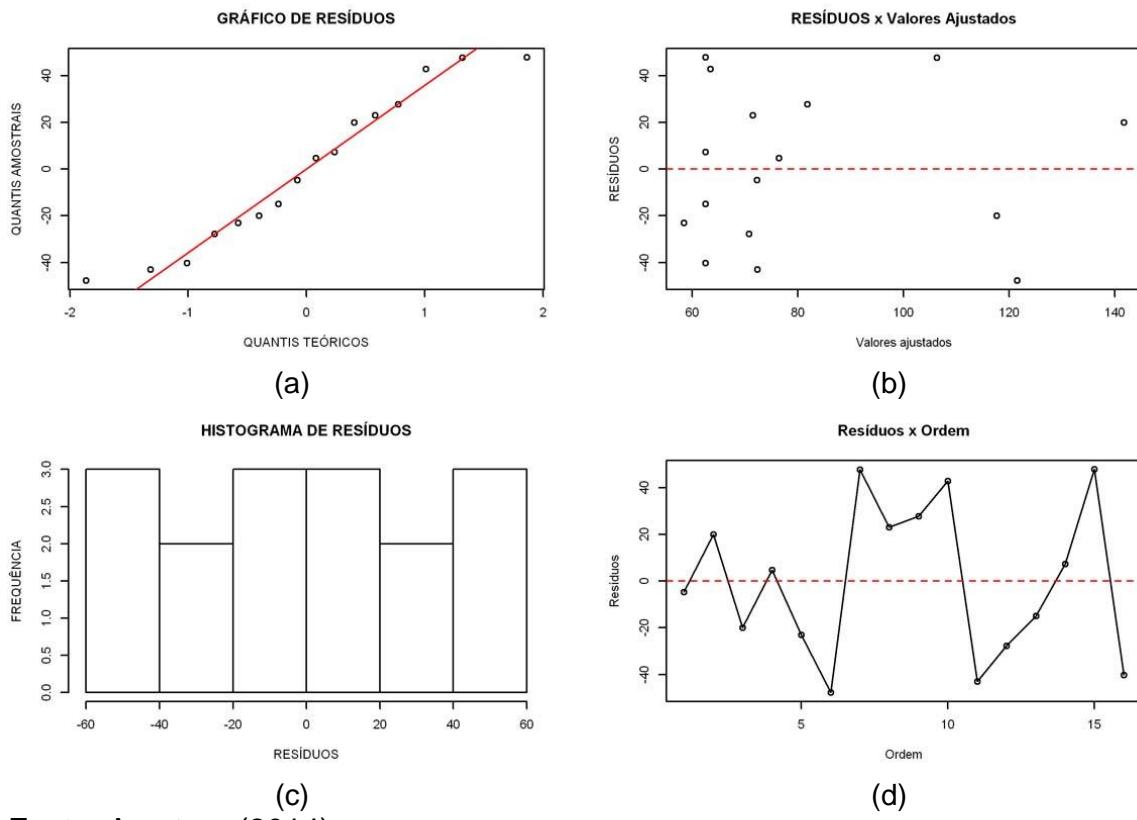
| | Aço Carbono | Alumínio |
|-------|-----------------|-----------------|
| Média | $8,06 \pm 2,82$ | $7,63 \pm 3,91$ |
| Mín | 3,17 | 0,37 |
| Máx | 13,51 | 13,99 |

Fonte: Elaborado pela autora.

5.2. Determinação da região ótima para condições operacionais por análise de superfície de resposta

A análise de resíduos pode ser observada na Figura 5.32, (a) valores reais x valores teóricos, (b) resíduos x valores ajustados, (c) frequência x resíduos e (d) resíduos x ordem.

Figura 5.17 - Análise de resíduos para a resposta concentração final de DQO.

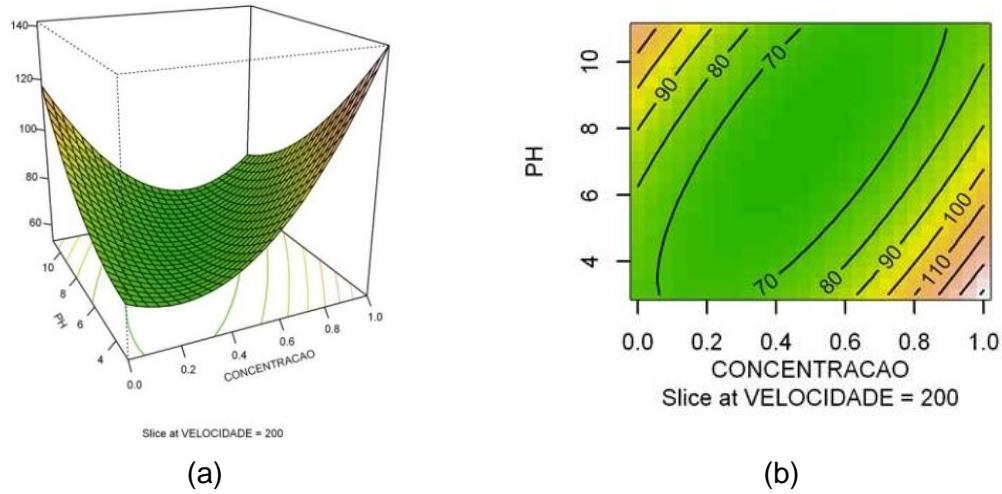


Fonte: A autora (2014)

O gráfico de Probabilidade Normal (Figura 5.32 (a)) apresenta uma distribuição dos resíduos em torno da reta, o que indica comportamento de normalidade para a resposta geração de lodo. O gráfico de Resíduos versus Valores Ajustados (Figura 5.32 (b)) também indica normalidade, apresentando pontos aleatoriamente distribuídos no eixo zero não se observando um padrão neste gráfico. O Histograma (Figura 5.32 (c)) corrobora essas afirmações. A Figura 5.32 (d) mostra que os resíduos apresentam aleatoriedade.

A superfície de resposta do modelo de concentração remanescente de DQO e o contorno dessa superfície estão mostrados nas Figuras 5.33a5.35.

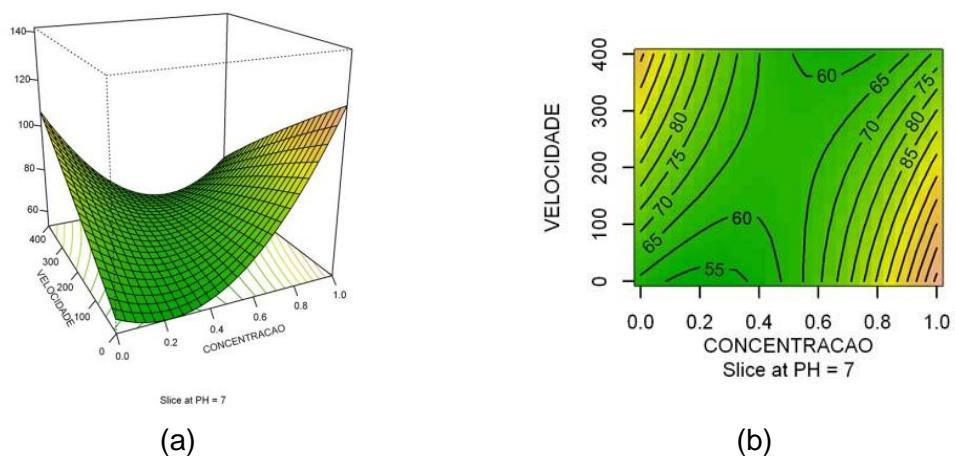
Figura 5.18 – (a) Superfície de resposta DQO x Concentração de Eletrólito x pH inicial; (b) Contorno da superfície de resposta redução de DQO



Fonte: A autora (2014)

Observando a Figura 5.33 (a) nota-se que concentrações de eletrólito de 1,0 mg/L causam um aumento na concentração de DQO e pela superfície de contorno, Figura 5.33 (b), as melhores concentrações de eletrólito estão situadas na faixa de 0,4 a 0,6 mg/L.

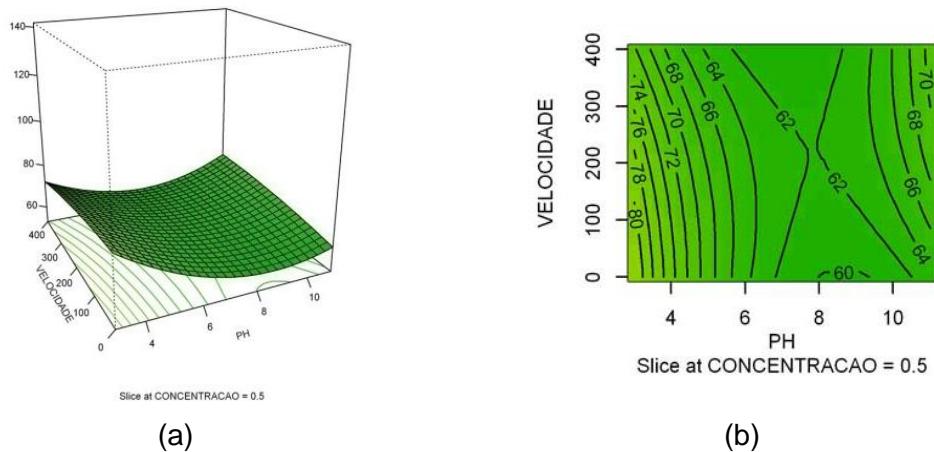
Figura 5.19 – (a) Superfície de resposta DQO x Velocidade de Agitação x Concentração de Eletrólito; (b) Contorno da superfície de resposta redução de DQO



Fonte: A autora (2014)

A Figura 5.34 mostra que valores baixos de DQO são conseguidos a baixa velocidade de agitação e concentrações de eletrólito entre 0,4 a 0,6 mg/L.

Figura 5.20 – (a) Superfície de resposta DQO x Velocidade de Agitação x pH; (b) Contorno da superfície de resposta DQO x Velocidade de Agitação x pH.



Fonte: A autora (2014)

A Figura 5.35 (a) mostra que valores baixos de DQO são conseguidos a baixa velocidade de agitação e pH alcalino.

5.3. Condições ótimas de operação do reator

Os dados analíticos dos ensaios de eletroflocação, realizados com as condições experimentais apresentadas no planejamento Box-Behnken (Tabela 4.2) foram introduzidos no Software R, para obtenção dos melhores valores dos parâmetros de operação do reator ECF.

Os eletrodos de aço carbono e alumínio se mostraram eficientes na remoção de DQO, porém a escolha dos eletrodos de aço carbono é justificada economicamente pois seu baixo custo com relação aos de alumínio e operacionalmente os eletrodos de alumínio formam uma camada de passivação na superfície dos eletrodos que agem como isolante e aproximadamente a cada três ensaios se tornava necessário refazer toda a ligação elétrica entre as placas.

Os valores ótimos dos parâmetros independentes para os eletrodos de aço carbono (Tabela 5.7) correspondem ao máximo valor de remoção do parâmetro resposta DQO.

O tempo de tratamento ideal para a realização do polimento do efluente foi 10 minutos, confirmado pela análise da cinética de degradação de DQO, que

apresentaram os melhores resultados dos parâmetros avaliados de grande importância ambiental.

Tabela 5.7– Valores ótimos dos parâmetros independentes para eletrodo de aço carbono.

| Parâmetros | Valores Ótimos |
|-----------------------------------|-----------------------|
| Concentração de eletrólito | 0,5049 mg/L |
| pH | 7,91 |
| Agitação mecânica | 210 rpm |

Fonte: A autora (2014)

5.3.1. Determinações Físico-Químicas e Bacteriológicas

Após a determinação dos parâmetros ótimos de operação do reator, fez-se a repetição dos ensaios, a Tabela 5.8 apresenta os resultados obtidos da caracterização do líquido após o tratamento, nas condições ótimas de operação para os eletrodos de aço carbono.

Tabela 5.8 – Caracterização do efluente bruto e tratado, nas condições de operação otimizadas: Concentração de eletrólito de 0,5049 mg/L; pH inicial de 7,91 e Velocidade de agitação de 210 rpm, para os eletrodos de aço carbono.

| PARÂMETROS | Efluente Tratado | Efluente Pós-Tratado | % de Remoção |
|-------------------------------|------------------------|----------------------|--------------|
| pH | 8,12 | 9,405 | - |
| Condutividade(µS/cm) | 3616,5 | 3501,5 | 3,18% |
| Temperatura (°C) | 29,76 | 30,18 | - |
| Turbidez(UNT) | 328 | 31,6 | 90,37% |
| DQO(mg/L) | 316,56 | 97,50 | 69,20% |
| DBO | 265,44 | 28,44 | 89,28% |
| OD | 7,06 | 5,69 | - |
| Cloreto | 614 | 440,2 | 28,31% |
| Sólidos Suspensos | 0,0085 | 0,002 | 76,47% |
| Sólidos Flutuantes | AUSÊNCIA | AUSÊNCIA | - |
| N-NH ₃ (mg/L) | 16,77 | 15,93 | 5,01% |
| Nitrito (mg/L) | 1,15 | 0,59 | 51,30% |
| Nitrito (mg/L) | 0,41 | 0,07 | 82,93% |
| Fósforo Total (mg/L) | 9,05 | ND | 100% |
| Ortofosfato (mg/L) | 1,98 | ND | 100% |
| Coliformes Totais | 29,9 x 10 ⁴ | ND | 100% |
| E. Coli | 11,8 x 10 ⁴ | ND | 100% |
| Ferro Dissolvido (mg Fe/L) | ND | 98,175 | - |
| Manganês Dissolvido (mg Mn/L) | 0,171 | 3,252 | - |

ND - não detectado

Fonte: A autora (2014)

A DQO apresenta valores normalmente maiores que os da DBO como mostra a Tabela 5.8, pois, para sua determinação, além da oxidação do material orgânico, há oxidação de alguns compostos como gordura, que se biodegradam muito lentamente, e alguns íons em solução. A relação DBO/DQO fornece uma estimativa da parcela de matéria orgânica contida em uma água residuária que pode ser estabilizada por via biológica (von SPERLING, 1996), desta forma a biodegradabilidade do efluente diminuiu de 0,83 para 0,29.

Com a eletrocoagulação/flocação a parcela da matéria orgânica em suspensão e na forma coloidal (possivelmente tóxica para microorganismos) foram removidas, entretanto ainda permaneceu considerável quantidade de compostos orgânicos resistentes no meio. Por outro lado, o tratamento do efluente melhorou as condições do efluente. Estes resultados mostram que o tratamento proposto permite uma degradação eficiente da fração orgânica mais resistente (representada pela

DQO), porém leva a transformação em espécies de menor biodegradabilidade (representada pela DBO).

Na legislação do Estado do Ceará, a Portaria nº 154 da Secretaria do Meio Ambiente do Estado do Ceará (SEMACE, 2002), a DBO₅ é padrão de emissão de esgotos diretamente nos corpos d'água, sendo exigidos uma DBO₅ máxima de 60 mg/L.

A inativação de coliformes fecais pode ser justificada pela geração do gás cloro, que em meio básico, pode formar íons hipoclorito. A geração deste ânion pode representar uma das grandes vantagens da EF, uma vez que estes processos podem ser otimizados para desinfecção da água ou eliminar odores indesejáveis (VLYSSIDES *et al.*, 1999).

O efluente tratado apresenta a presença de fósforo e ortofosfato, já o pós-tratado não apresentou nenhuma das duas espécies, mostrando-se uma grande eficiência na remoção destas espécies químicas.

A precipitação do fostato é conseguida pela adição de um metal, o hidróxido de ferro, agente coagulante, pode precipitar os fosfatos presentes no efluente entre pH 6,0 e 8,5 (JENKINS, HERMANOWICZ, 1991; DROSTE, 1997).

O parâmetro de ortofosfato e fóstoro foi removido em sua totalidade, diferentemente de Irdemez *et al.* (2006) que as eficiências de remoção são reduzidas pelo aumento da concentração de fosfato inicial quando o ferro é utilizado como eletrodo. A taxa de remoção, nesse caso, é muito lenta ao longo de pH 9.

5.3.2. Análise do resíduo gerado

A quantidade de lodo formado está relacionada com a quantidade de material coagulante produzido, como também a remoção de sólidos suspensos totais e outros produtos presentes no efluente, a quantidade de lodo formada durante o tratamento por eletrocoagulação/flocação nas condições de operação otimizadas: Concentração de eletrólito de 0,5049 mg/L; pH de 7,91 e velocidade de agitação de 210 rpm, para os eletrodos de aço carbono foi de 3,3867 g/L.

5.3.3. Determinação de Íons Metálicos

A utilização de eletrodos de aço carbono causou a liberação de íons ferro e manganês no efluente, pela dissolução dos eletrodos durante a eletrocoaculação/flotação. Essa liberação não acarreta problemas ambientais desde que a corrente, os eletrodos e o tempo de residência sejam dimensionados de forma adequada. Por outro lado, na primeira fase, os íons Fe^{2+} inicialmente liberados causam a morte de microrganismos e, ao se oxidarem a Fe^{3+} , contribuem para a floculação e sedimentação dos resíduos sólidos (CLARO *et al.*, 2010).

As Figuras 5.36(a) e (b) mostram o conjunto de eletrodos de Aço Carbono após sua utilização nos experimentos de eletrocoagulação/floculação.

Figura 5.21 – (a) Eletrodos de Aço Carbono utilizado nos experimentos; (b) Visão aproximada da superfície dos eletrodos de Aço Carbono.



Fonte: A autora (2014)

A Figura 5.36 mostra consumo das placas de aço carbono utilizadas nos experimentos tal fato pode ser explicado pela liberação significativa de íons metálicos para o efluente pós-tratado pelo processo de eletrocoagulação/floculação, a concentração de ferro dissolvido encontrado no sobrenadante do líquido pós-tratado foi de 98,175 g/L, sendo que este metal dissolvido implica em um menor risco ambiental e é mais fácil de ser removido quando comparado com outras espécies metálicas(SILVA *et al.*, 2000).

O consumo energético e seu custo, para o experimento em condições otimizadas, está apresentado na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Consumo e custo energético do ensaio de eletrocoagulação/floculação para o tempo de reação e condições ótimas de operação para o conjunto de eletrodos de Aço Carbono.

| Aço Carbono | |
|--|--------|
| Tempo de Operação | 10 min |
| C_{Energia} (kWh/m³) | 13,44 |
| Custo de energia (R\$/m³) | 6,03 |

Fonte: A autora (2014)

No trabalho de Kushwaha *et al.* (2010) o custo energético do tratamento por eletrocoagulação para efluente de laticínio usando eletrodos de ferro foi de aproximadamente R\$ 5,00 por metro cúbico de efluente tratado para redução de 70 % na DQO. Esse trabalho apresentou custo energético de R\$ 6,03 por metro cúbico de efluente pós-tratado usando eletrodos de aço carbono.

6. CONCLUSÕES

O reator de eletrocoagulação/flocação desenvolvido nesse estudo pode ser facilmente projetado para grandes volumes de amostra, uma vez que ele pode ser construído com materiais de baixo custo como plástico, acrílico, aço, concreto, e também depende apenas do número de eletrodos e da potência da fonte energética utilizada; dessa forma há possibilidade real de aplicação da metodologia em várias escalas.

A grande vantagem da tecnologia desenvolvida neste trabalho, entretanto, está relacionada à redução dos custos com adição de reagentes além de haver a produção de hidrogênio que pode ser reaproveitado no sistema como forma de energia, otimizando o processo e diminuindo os custos, no sentido de desenvolver uma fonte de energia viável.

Os eletrodos de aço carbono e alumínio se mostraram eficientes na remoção de DQO, porém os eletrodos de aço carbono se mostraram economicamente e operacionalmente superiores. O processo sugerido conseguiu enquadrar o efluente nos padrões de lançamento exigidos pela legislação com relação a Coliformes Totais e Fecais e a redução de nutrientes também foi considerada eficiente.

A eletrocoagulação pode ser considerada uma tecnologia alternativa apropriada, porém é necessário ajustar algumas condições experimentais para que ela gere menor quantidade de resíduos, pois o resíduo gerado precisa de um tratamento e um destino adequado além de.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Adaptar a técnica de eletroflocação em reator eletrolítico de processo contínuo.
- Caracterizar a espuma gerada e estudar maneiras de reaproveitá-la.
- Caracterizar o resíduo gerado e estudar maneiras de reaproveitá-lo.
- Repetir o procedimento utilizado nesta pesquisa utilizando um conjunto de eletrodos mistos (aço carbono e alumínio).
- Utilizar eletrodos inertes que não sofrem desgaste pela passagem da corrente elétrica como, por exemplo, o titânio, platina, aço inox etc.

REFERÊNCIAS

ABDALA NETO, E.F. Pré e Pós-Tratamento por eletro-Oxidação Associada à fotocatálise heterogênea de uma ETA por filtração Direta visando a Redução dos Precursores dos Compostos organoclorados. Tese (Doutorado).

Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza ,2012.

ADHOUM, N.; MONSER, L., Decolourization and removal of phenolic compounds from olive oil wastewater by electrocoagulation, **Chemical Engineering and Processing**, n.43, p.1275 – 1280, 2004.

AKYOL, A. Treatment of paint manufacturing wastewater by electrocoagulation. **Desalination** 285,p. 91–99, 2012.

AI AJI, B.; YAVUZ, Y.; KOPARAL, A. S. Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes. **Separation and Purification Technology** vol. 86, p. 248-254,2012

D. ANGELIS, D.F. de; CORSO, C.R.; BIDOIA, E.D.; MORAES, P.B.; DOMINGOS, R.N.; ROCHA-FILHO, R.C. Eletrólise de resíduos poluidores. I - efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. **Química Nova**, São Paulo, v.21, n.1,p.20-24, 1998.

APHA. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 21th ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

ASSELIN, M.; DROGUI, P.; BRAR, S. K.; BENMOUSSA, H.; BLAIS, J. F.; Organics removal in oily bilgewater by electrocoagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, 151, 446, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9898**: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores – Procedimento. Rio de Janeiro, 22p,1987.

AVSAR, Y., KURT, U e GONULLU, T. Comparison of classical chemical and electrochemical processes for treating rose processing wastewater. **Journal of Hazardous Materials** 148, p. 340-345, 2007.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, J.S.; BRUNS, R.E.; **Como fazer experimentos**. Editora Unicamp, Campinas, São Paulo, 401p, 2001.

BENNAJAH, M. **Traitement des rejets industriels liquide par electrocoagulation (électroflotation) en réacteur airlift**. Institut National Polytechnique de Toulouse, Tese de doutorado, 204p, 2007.

BENTO, A.P. **Tratamento de esgoto doméstico em lagoas de estabilização com suporte para o desenvolvimento de perifiton-biofilme**. (tese de doutorado)Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2005.

BISCUOLA, J. G.; BÔAS N. V.; DOCA, R. H. **Tópicos de física 3**: eletricidade, física moderna e análise dimensional. 17. ed. São Paulo:Saraiva, 2007.

BORBA, F.H., MANENTI, D.R., MÓDENES, A.N., MORA, N. D., ESPINOZA-QUINÖNES, F. R., PALÁCIO, S. M., YASSUE, P. H., DO NASCIMENTO, R. Avaliação da eficiência da técnica de eletro-flocação no tratamento de efluentes de indústrias de subprodutos avícolas. **Estudos Tecnológicos** - Vol. 6, nº 1:36-47 (jan/abr. 2010).

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

CALADO, V; MONTGOMERY, D.C. **Planejamento de experimentos usando estatística**. Rio de Janeiro: Editora e-papers, 2003.

CAN, O. T.; KOBIA, M.; DE, MIRBAS, E.; BAYRAMOGLU, M., Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. **Chemosphere**, n. 62, p. 181-187, 2005.

CASILLAS, H.A.; COCKE, D.L.; GOMES,J.A.G.; MORKOVSKY, P.; PARGA, J.R.; PETERSON,E. Electrocoagulation mechanism for COD removal. **Sep. Purif. Technol.**, v. 56, p. 204-211, 2007.

CEARÁ. GOVERNO DO ESTADO. **Portaria 154, de 22/07/2002**. Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. Disponível em:
http://antigo.semace.ce.gov.br/integracao/biblioteca/legislacao/conteudo_legislacao.asp?cd=95. Acesso em: 12/01/2014.

CERQUEIRA, A. A.; MARQUES, M. R. C.; Electrolytic Treatment of Wastewater in the Oil Industry. New Technologies in the Oil and Gas Industry, **Ed. Rijeka**, Croatia: INTECH, cap. 1, 2012.

CERQUEIRA, A. A.; MARQUES, M. R. C.; RUSSO, C.; Avaliação do processo eletrolítico em corrente alternada no tratamento de água de produção. **Química Nova**, 34, 59, 2011.

CERQUEIRA, A. A.; RUSSO, C.; **Aplicação da técnica de eletroflocação no tratamento de efluentes têxteis**. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006.

CERQUEIRA, A. A.; **Aplicação da técnica de eletroflocação utilizando corrente alternada de frequência variável no tratamento de água de produção da indústria do petróleo**. Tese (Doutorado). Pós-graduação em Meio Ambiente, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 133f. , Rio de Janeiro, 2011.

CHAO, I. R. S.; Morita, D. M.; Ferraz, T. H.; **Anais do XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Belo Horizonte, Brasil, 2007.

CHEN, G., Electrochemical technologies in wastewater treatment, **Separation and Purification Technology** 38, p 11–41, 2004.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L., Separation of pollutants from restaurant wastewater electrocoagulation, **Separation and Purification Technology**, n.19, p. 65-76, 2000.

CHEN, X.; SHEN, Z.; ZHU, X.; FAN, Y.; WANG, W., Advanced treatment of textile wastewater for reuse using electrochemical oxidation and membrane filtration. **Water SA**, n. 31, v. 1, 2005.

CHIANG, K.T.; CHANG, F. P.; TSAI, D. C.; Modeling and analysis of the rapidly resolidified layer of SG cast iron in the EDM process through response surface methodology. **J. Mater. Processing Technology**, V 182, p. 525–533, 2007.

CLARO, E.M.T., OTENIO, M.H., BIDÓIA, E.D., SILVA, N.M.M.G., SANTOS, V. dos, Avaliação (em escala laboratorial) da aplicação do processo eletrolítico em efluente de lagoa de estabilização de esgoto urbano. **Química Nova**, Vol. 33, No. 3, 557-561, 2010.

CONAMA, **Resolução Nº 357** de 17 de março de 2005. Estabelece classificação das águas doces, salobras e salinas do Brasil. Diário Oficial da União. Brasília, 2005.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente (2011) Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, Brasília, Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, Diário Oficial da União [da] República Federativa do Brasil.

CRESPILO, F. N.; REZENDE, M. O. O., Eletroflotação: Princípios e Aplicações 1 ed. São Carlos, Rima, 2004.

CRESPILO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O., Tratamento de efluente de indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Química Nova**, vol 27, n 3, p. 387-392, 2004.

DALLAGO, R. M.; DI LUCCIO, M.; KÜHN, M. E.; KREBS, J.; DO NASCIMENTO, M. S.; BENAZZI, T. L.; VENQUIARUTO, L. D.; MORES, R. Eletrofloculação Aplicada ao Tratamento de efluente de laticínio. **Perspectiva, Erechim**. v.36, n.135, p.101-111, setembro/2012

DANESHVAR, N.; OLADEGARAGOZE, A.; DJAFARZADEH, N. Decolorization of basic dye solution by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials** , v. 129, p. 116-122, 2006.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B.. Métodos e técnicas de tratamento de água. 2^a Edição. São Carlos: RiMa, 2005.

DROSTE, R.L.; Theory and practice of water and wastewater treatment. USA, John Wiley & Sons, Inc.,1997.

ESSADKI, A. H.; BENNAJAH, M.; GOURICH, B.; VIAL, C.; AZZI, M.; DELMAS, H., "Electrocoagulation/Electroflotation in an External-Loop Airlift Reactor—Application to the Decolorization of Textile Dye Wastewater: A Case Study," **Chemical Engineering and Processing**, Vol. 47, No. 8, pp. 1211-1223, 2008.

FENG, Y., Motta, A.C., Reeves, D.W., Burmester, C.H., van Santen, E., Osborne, J.A.. Soil microbial communities under conventional-till and no-till continuous cotton systems. **Soil Biology & Biochemistry**, 35, p. 1963-1703, 2003.

FERREIRA, S.L.C.; BRUNS, R.E.; FERREIRA, H.S.; MATOS, G.D.; DAVID, J.M.; BRANDÃO, G.C.; DA SILVA, E.G.P.; PORTUGAL, L.A.; DOS REIS, P.S.; SOUZA, A.S.; DOS SANTOS, W.N.L.; Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, Netherlands, v. 597, n. 2, p. 179-186, 2007.

FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. L. **Lições de física de Feynman: mecânica quântica**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

FLECK, L.; TAVARES, M.H.F.; EYNG, E. Utilização da técnica de eletroflocação para o tratamento de efluentes têxteis: uma revisão. **EIXO**, Brasília, DF, v. 2, n. 2, p. 51-65, jul./dez. 2013

FOCO, M.L.R.; TERÁN, F.J.C.; Avaliação do efeito da condutividade na eletro-coagulação-flotação aplicada ao tratamento físico-químico de águas residuárias. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 28, n.2, p. 99-106, jul./dez. 2007.

FORNARI, M. M. T., **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes de curtume.** Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná, campus Toledo, 2008.

FORNAZARI, A. L. T.; MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MOTHEO, A. J.; 2nd International Workshop - **Advances in Cleaner Production**, São Paulo, Brasil, 2009.

GE, J.; QU, J.; LEI, P.; LIU, H., New bipolar electrocoagulation-electroflootation process for the treatment of laundry wastewater. **Separation and Purification Technology**, n.36, p. 33-39, 2004.

GIORDANO, G.; BARBOSA FILHO, O. Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27., 2000. **Anais**. Porto Alegre; [s. n.], 2000.

GOBBI, L.C.A., **Tratamento de água oleosa por eletrofloculação.** Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário Norte do Espírito Santo, 120 f, 2013.

GONÇALVES, R. F. (Coordenador). Desinfecção de efluentes sanitários. Programa de Pesquisas em Saneamento Básico – PROSAB, edital 3, ABES-RJ, RIMA, São Carlos, , 438p, 2003.

GONZALES, L. G. V. **O efeito de diferentes eletrodos metálicos na eletrocoagulação de efluentes oleosos.** 2008. 116f. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

HARRIS, DANIEL C. **Análise Química Quantitativa.** 6 ed. Editora LTC. Cap 14 e 15, Rio de Janeiro, 2005

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

HOLT, P.K., BARTON, G.W., MITCHELL, C.A., The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. **Chemosphere** 59 (3), 355–367, 2005.

HOLT, Peter. **Eletrocoagulation: unravelling and synthesising the mechanisms behind a water treatment process.** Sydney 2002. Tese Doctor of Philosophy in Chemical Engineering – Department of Chemical Engineering University of Sydney.

HOSNY, A.Y. Separating oil from oil-water emulsions by eletroflotation technique. **Separation Technology.** New York, v.6, 1, p. 9-17, Feb. 1996.

INAN, H.; DIMOGLO, A.; SIMSEK, H.; KARPUZEU, M., Olive oil mil wastewater treatment by means of electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**, n. 36, p. 23-31, 2004.

IRDEMEZ, S.; DEMIRCIOGLU, N.; Yıldız, Y.S.; Bingul, Z. The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes. **Separation and Purification Technology**, 218–223, 2006.

ISARAIN-CHÁVEZ, E., ROSA, C. de la, GODINEZ, L. A., BRILLAS, E., PERALTA-HERNANDEZ, J. M. Comparative study of electrochemical water treatment processes for a tannery wastewater effluent. **Journal of Electroanalytical Chemistry.** 713, 62-69, 2014.

JENKINS, D. & HERMANOWICZ, S.W. “Principles of chemical phosphate removal”, in Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater , 2nd ed., R.I. Sedlak, ed., Chelsea, MI, **Lewis Publishers**, 1991.

JUTTNER, K, GALLA U, SCHMIEDER H Electrochemical approaches environmental problems in the process industry. **Electrochim. Acta** 45, p. 2575-2594, 2000.

KAMMOUN, R., NAILI,B., BEJAR, S. Application of a statistical design to the optimization of parameters and culture medium for alfa-amylase production by Aspergillus oryzae CBS 819.72 grown on gruel (wheat grinding by-product). **Bioresource Technology**, v.99, n.13, p. 5602-5609, 2008.

KARHU, K., FRTIZE, H., TUOMI, M., VANHALA, P., SPETZ, P. and co-authors. Temperature sensitivity of organic matter decomposition in two boreal forest soil profiles. **Soil Biol. Biochem.** 42, 72–82. 2010

KOBYA, M., CAN, O.T., BAYRAMOGLU, M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. **J. Hazard. Mater.** 100 (1–3), 163–178, 2003.

KOBYA, M., DEMIRBAS, E., CAN, O.T., Treatment of Levafix Orange textile dyesolution by electrocoagulation. **J. Hazard. Mater.** 132 (2 e 3), 183 e188. 2006a.

KOBYA, M., HIZ, H., SENTURK, E., AYDINER, C., DEMIRBAS, E., Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation, **Desalination** 190. 201–211. 2006.

KUMAR, P. R., CHAUDHARI, S. KHILAR, K.C., MAHAJAN, S.P.; Removal of arsenic from water by electrocoagulation. **Chemosphere** 55, p. 1245-1252, 2004.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL I. D. Organics removal from dairy wastewater by eletrochemical treatment and residual disposal. **Sep. Purif. Technol.**, v. 76, p. 198-205, 2010.

LAPOLLI, F. R.; HASSEMER, M. E. N.; CAMARGO, J. G.; DAMÁSIO, D. L.; LOBO-RECIO, M. Á. Desinfecção de efluentes sanitários através de dióxido de cloro. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 3, p. 200-208, 2005

MOHAMMAD,M.E., MUTTUCUMARU, S. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. **Journal of Environmental Management** 90, p. 1663–1679, 2009.

MOLLAH, M. Y. A.; Schennach, R.; Parga, J. R.; Cocke, D. L. Electrocoagulation (EC) — science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, 1, 84, 2001.

MOLLAH, M.Y.A.; MORKOVSK Y, P.; GOMES, J.A.G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D.L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v.114, n.1-3, p. 199-210, October.2004.

MONEGO, M.L.C.D., **Degradação Eletroquímica de corantes e efluentes da indústria têxtil.** Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. Curitiba. Dissertação (Mestrado) 105p. 2007.

MONTEIRO, V.R.C.; VIDAL, C.M.S.; SOUSA, J.B.; CAVALLINI, G.S., Tratamento Terciário de Esgoto Sanitário Proveniente de Lagoa de Polimento Utilizando Sistema de Coagulação/Precipitação Seguido de Radiação Ultravioleta, **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 34, n. 1, p. 67-80, jan./jul. 2013.

MORAVIA, W.G., **Otimização do Processo Oxidativo Avançado Empregando o Reagente de Fenton no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário.** Universidade Federal de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Belo Horizonte, 2010.

MORGAN, S. M. & VESILIND, P. A. Introdução à engenharia ambiental. Tradução da 2^a Edição norte-Americana. São Paulo: **Cengage Learning**, 2011.

MOSTEFA, N. M.; TIR, M., Coupling flocculation with electroflootation for waste oil/water emulsion treatment. Optimization of the operating conditions. **Desalination**, v. 161, p. 115-121, 2004.

MURUGANANTHAN, M.; RAJU, G. B.; PRABHAKAR, S., Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation. **Separation and Purification Technology**, v. 40, n. 1, p. 69-75, 2004.

MYERS, R.; MONTGOMERY, D.C. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. **New York: John Wiley & Sons**, 1995.

NIST/SEMATECH. E-Handbook of Statistical Methods, 2012. Disponível em <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>, date. Acesso em mar./2014

OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. M. Física das Radiações. São Paulo. **Oficina de textos**, 296p, 2010.

OTENIO, M. H.; PANCHONI, L. C.; CRUZ, G. C. A.; RAVANHANI, C.; BIDOIA, E. D.; **Quimica Nova**, 31, 508, 2008.

PANIZZA, M., MICHAUD, P.A., CERISOLA, G., COMNINELLIS, C., Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped Diamond electrodes. **J. Electroanal. Chem.** 507, 206. 2001.

PAULI, A.R., ESPINOZA-QUINONES,F.R, MÓDENES, A.N, BORBA,C.E., THEODORO,P.S., Avaliação do planejamento experimental no método de eletrocoagulação para remoção de matéria orgânica de efluentes frigoríficos. **Engevista**, V.14, n.3, p. 293-301, dez/2012.

PARK, H., CHOO, K., PARK, H., CHOI,J., HOFFMANN, R., Electrochemical oxidation and microfiltration of municipal wastewater with simultaneous hydrogen production: Influence of organic and particulate matter. **Chemical Engineering Journal** 215–216 802–810, 2013.

PASCHOAL, F. M. M.; FILHO, G. T., Aplicação da tecnologia de eletroflocação na recuperação do corante índigo *blue* a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, v.28, n. 5, p. 766-772, 2005.

PEREIRA, S., C. A, **Tratamento de incertezas em modelagem de bacias** , 2002. 327f. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, 2002.

QUAN, X., CHENG, Z., CHEN, B., ZHU, X., Electrochemical oxidation of recalcitrant organic compounds in biologically treated municipal solid waste leachate in a flow reactor. **Journal of Environmental Sciences**, 25(10), p. 2023–2030, 2013.

RIBEIRO, M. A.; GUERRA, N. M. M.; BIDOIA, E. D. **Arq. Inst. Biol.**, 71, 255, 2004.

RODRIGUES, B.M. **Utilização da eletroflocação para tratamento de água de produção**. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia e Ciencias, Instituto de Química,Dissertação de Mestrado, 107f, 2008.

SALLES, C.A. **Desinfecção eletrolítica de efluente sanitário em fluxo contínuo.** Campo Grande. 130 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil, 2008.

SANTOS, A. C. **Desenvolvimento de Reatores Eletroquímicos para Tratamento de Água de Produção.** 2006. 63 f. Dissertação (Mestrado em Físico-química) – Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió. 2006.

SANTOS, M. R. G.; GOULART, M. O. F.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S. The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater. **Chemosphere**, n. 64, p. 393-399, 2006.

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

SHEN, F.; CHEN, X.; GAO, P.; CHEN, G. Electrchemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 987-993, 2003.

SILVA, A. C. L.; WILL, I. B. S.; BARBOSA, O. Remoção de DQO e de cor através do tratamento eletrolítico. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 2000. [Anais...]. Fortaleza, 2000.

SILVA, A. L. C., **Processo eletrolítico: Uma alternativa para o tratamento de águas residuárias**, 60f. Monografia de Especialização em Química Ambiental, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.

SILVA, J. R. da; dos SANTOS, R. H. T.; FRAGA, L. E.; ZANTA de C. L .P.S. ; GARCIA, C. A. B.; ARGUELHO, M. L.P. M. ; Desenvolvimento de Metodologia Eletroquímica para Degradação da Ciprofloxacina por Agentes Oxidantes Gerados in situ , Orbital: **The Electronic Journal of Chemistry** , 2013

SILVA, M.R.A. da; OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P. Estudo da aplicação do processo foto-fenton solar na degradação de efluentes de indústrias de tintas. **Eclética Química**, v. 29, p. 19-25. 2004.

SILVA, P. C. F.; MAINIER, F. B. Tecnologia eletroquímica aplicada ao tratamento de efluentes industriais. In: Semana de Engenharia da Universidade Federal Fluminense, 7.; **Seminário Fluminense de Engenharia**, 4., 2005. Trabalhos técnico-científicos. Niterói: UFF, 2005.

SINOTI, A.L.L.; de SOUZA, M.A.A.; Processo Eletrolítico no Tratamento de Esgotos Sanitários: Estudo da sua Aplicabilidade e Mecanismos Associados. **23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

SIVAKUMAR, M.; Emamjomeh, M. M.; J. **Environ. Manag.** 2009, 90, 1663.

TEÓFILO, R. F., FERREIRA, M. C. , Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, 29(2), 338-350, 2006.

THEODORO, P.S. **Utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluente da indústria galvânica**. Dissertação (Mestrado).Universidade Estadual do Oeste do Paraná Unioeste Centro de Engenharias e Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação “Stricto Sensu” em Engenharia Química. 2010.

TICIANELLI, E.A., CAMARA,G.A., E SANTOS, L.G.R.A. Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio, **Química Nova**, Vol. 28, No. 4, São Paulo, 664-669, 2005.

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

UEHARA, Michele Y.; VIDAL, Waldo L. **Operação e manutenção de lagoas anaeróbias e facultativas**. São Paulo, CETESBE (Séries Manuais). 89p.1989.

UN, U. T.; Uğur, S.; Koparal, A. S.; U. Öğütveren, B. Electrocoagulation of olive mill wastewaters. **Separation and Purification Technology**, 52, 136, 2006.

VAIDYA, R., VYAS,P., CHHATPAR, H.S. Statistical optimization of médium components for the production of chitinase by alcaligenes xylosoxydans. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 33, n.1, p. 92-96, 2003.

VIK, E. A.; CARLSON, D. A.; EIKUM, A. S.; GJESSING, E. T. Electrocoagulation of potable water. **Water Research**, New York, v. 18, n. 11, p. 1355-1360, 1984.

VLYSSIDES, A. G.; Karlis, P. K.; Zorpas, A. A.; Environ. Int., 5, 25, 1999.

Von SPERLING, M. "Lagoas de Estabilização-Princípios do tratamento biológico de águas resíduárias, v.3. 2^a Edição ampliada." Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais (DESA/UFMG) 196 (2009).

von SPERLING, M.; Princípios do tratamento biológico de águas resíduárias: Lagoas de estabilização, 2a ed., UFMG: Belo Horizonte, 2002.

WIENDL, G. W.; Processos eletrolíticos no tratamento de esgotos sanitários, Ed. ABES: Rio de Janeiro, 1a. ed., 1998.

WIMMER, A. C. S.; Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

WONG, H.M.; SHANG, C.; CHEUNG, Y.K.; CHEN, G.; Chloride Assisted Electrochemical Disinfection, in: Proceedings of the Eighth Mainland-Taiwan Environmental Protection Conference, Tsin Chu, Taiwan, 2002.

XU, X; ZHU, X., Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process, **Chemosphere**, v. 56, p. 889 – 894, 2004.

ZHANG, C., JIANG, Y., LI, Y., HU, Z., ZHOU, L., ZHOU, M. Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review. Chemical Engineering Journal, Volume 228 , , Pages 455-467, 15 de Julho de 2013

ZONGO, I.; MAIGA, A.H.; WETHE, 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** 169, p.70–76, 2009.