



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

JÉSSICA ELEN COSTA ALEXANDRE

ESTUDO DA TECNOLOGIA DE ELETROCOAGULAÇÃO APLICADA AO
TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL
UTILIZANDO CORRENTE CONTÍNUA PULSADA

FORTALEZA

2015

JÉSSICA ELEN COSTA ALEXANDRE

ESTUDO DA TECNOLOGIA DE ELETROCOAGULAÇÃO APLICADA AO
TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL
UTILIZANDO CORRENTE CONTÍNUA PULSADA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 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. Ronaldo Ferreira do Nascimento

FORTALEZA
2015

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

A39e

Alexandre, Jéssica Elen Costa.

Estudo da tecnologia de eletrocoagulação aplicada ao tratamento de efluente têxtil utilizando corrente contínua pulsada / Jéssica Elen Costa Alexandre. – 2015.

119 p. : 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, 2015.

Área de Concentração: Saneamento Ambiental.

Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

1. Saneamento. 2. Cor - Remoção. 3. Delineamento Box- Behnken. Título.

JÉSSICA ELEN COSTA ALEXANDRE

ESTUDO DA TECNOLOGIA DE ELETROCOAGULAÇÃO APLICADA AO
TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL
UTILIZANDO CORRENTE CONTÍNUA PULSADA

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

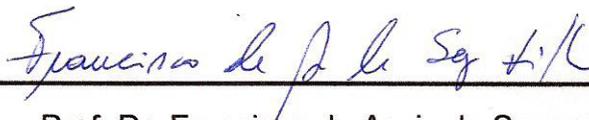
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento

Aprovada em 26/06/15.

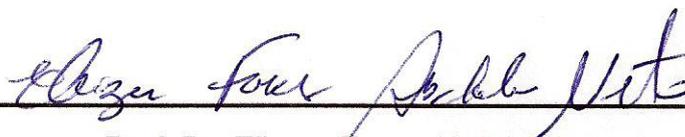
BANCA EXAMINADORA



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



Prof. Dr. Francisco de Assis de Souza Filho
Universidade Federal do Ceará – UFC
(Examinador interno)



Prof. Dr. Eliezer Fares Abdala Neto
Faculdade Nordeste – FANOR
(Examinador Externo)

Dedico este trabalho aos meus pais, José Maria Alexandre de Souza e Célia Maria Costa Alexandre por serem responsáveis por tudo o que conquistei até hoje, além do amor e dedicação incondicionais, à minha irmã Camila pelo carinho e compreensão e ao meu noivo e amigo de todas as horas, João Pedro, pelo amor, compreensão e apoio constante durante esta caminhada.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me fortalecer e permitir a concretização de mais uma meta importante da minha vida.

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

Ao professor Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento pela orientação, confiança, ensinamentos e apoio.

Ao amigo e professor Dr. Eliezer Abdala, pela construção do equipamento para a realização deste trabalho, pelo conhecimento compartilhado e ajuda incondicional.

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

Ao professor Dr. Francisco de Assis de Souza Filho pela disponibilidade em participar da banca examinadora.

Ao amigo Ari Clesius pelo auxílio na análise estatística dos dados e ensinamentos oferecidos.

Ao amigo Jefferson Pereira, por todo o apoio e incentivo.

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 aos colegas Taís, Lucas, Nataniela, André Gadelha, Jefferson, Ari, Pablo, Eliezer, Fábio e Liana, pelo apoio laboratorial, discussões de ideias, incentivo e momentos de descontração.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) por todo o apoio e serviços prestados, além da agradável convivência durante o curso.

A todos os colegas da turma de Mestrado em Saneamento Ambiental 2013.1, em especial, à Tayane e à Patrícia, pela companhia, amizade e incentivo constante.

Enfim, a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, por quão simples tenha sido a forma. Agradeço a todos!

RESUMO

O presente trabalho propôs investigar a tecnologia de eletrocoagulação (EC) para o tratamento de efluente têxtil utilizando corrente contínua pulsada (CCP) e eletrodos de aço inoxidável 304. O efluente utilizado foi coletado em uma indústria têxtil fabricante de redes localizada no município de Jaguaruana-CE. A Metodologia de Superfície de Resposta Box-Behnken foi utilizada para analisar e otimizar as condições operacionais, visando a máxima remoção de cor, turbidez e demanda química de oxigênio (DQO) do efluente têxtil. Os experimentos foram realizados com um volume reacional de 2,6 L, em modo batelada. A cinética de degradação de DQO foi estudada através do ajuste de regressão não linear, obedecendo ao modelo de cinética de segunda ordem. Diante dos resultados obtidos a configuração ótima considerada foi: velocidade de agitação=200 rpm, frequência dos pulsos elétricos=1000 Hz e espaçamento entre os eletrodos=1 mm, em 50 minutos de EC. Nestas condições foram obtidas remoções de cor, turbidez e DQO, respectivamente de 98,94%, 85,87% e 81,23%, adequando o valor de DQO ao padrão de lançamento exigido pela Portaria nº 154/2002 da Superintendência Estadual do Meio Ambiente (SEMACE). Em adição, verificou-se que o processo de EC também foi eficaz para a redução de sólidos suspensos totais, nitrogênio total, sulfato e sulfeto, como também para a redução da toxicidade aguda frente à *Lactuca sativa*, elevando os valores do Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) inicialmente registrados para o efluente bruto. A concentração de íons cloreto não decresceu durante a EC, apresentando-se como um aspecto favorável para a reutilização do efluente tratado no próprio processo produtivo têxtil, o qual demanda uma elevada concentração de cloreto de sódio (NaCl).

Palavras-chave: Eletrocoagulação. Efluente têxtil. Corrente contínua pulsada. Remoção de DQO. Delineamento Box-Behnken.

ABSTRACT

This study proposed to investigate the Electrocoagulation Technology (EC) for the treatment of textile effluents using pulsed direct current (PDC) and stainless steel electrodes 304. The effluent used was collected in a textile manufacturer networks in the municipality of Jaguaruana-Ceará. The Response Surface Methodology Box-Behnken was used to analyze and optimize the operating conditions, aimed at maximum removal of color, turbidity and chemical oxygen demand (COD) of the textile effluent. The experiments were performed with a reaction volume of 2.6 L in batch mode. The COD degradation kinetics was studied using non-linear regression fit, according to the second order kinetics model. Based on these results the optimal configuration was considered: agitation speed = 200 rpm, frequency of electrical pulses = 1000 Hz and spacing between electrodes = 1 mm, in 50 minutes of EC. Under these conditions, color, turbidity and COD removal was performed and the following figures were obtained, respectively 98.94%, 85.87% and 81.23%, adjusting the COD value to discharge standard required by Ordinance n°. 154/2002 of the State Environment Superintendency (SEMACE). In addition, it was found that the EC process is also effective for reducing the total suspended solids, total nitrogen, sulphide, sulphate, as well as for reducing the acute toxicity from *Lactuca sativa*, increasing the values of the Relative Growth Index (RGI) and Germination Index (GI) initially recorded for the raw wastewater. The concentration of chloride ions has not decreased during the EC, showing that it is a favourable aspect for the reuse of treated effluent in textile production process itself, which demands a high concentration of sodium chloride (NaCl).

KEYWORDS: Electrocoagulation. Textile effluent. Pulsed direct current. COD removal. Box-Behnken design.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma das etapas do processo produtivo têxtil.	18
Figura 2 – Interações que ocorrem dentro de um reator de EC.	32
Figura 3 – Diagrama de Pourbaix para o ferro.	36
Figura 4 – (a) Sistema monopolar em paralelo; (b) Sistema monopolar em série; (c) Sistema bipolar em série.	38
Figura 5 – Obtenção dos pontos experimentais para a matriz Box-Behnken a partir de um planejamento fatorial de três níveis para três variáveis.	46
Figura 6 – Esboço do experimento de EC utilizado na pesquisa.	47
Figura 7 – Reator eletrolítico e agitador magnético.	48
Figura 8 – Conjuntos de eletrodos utilizados nos ensaios de EC com espaçamentos de (1,0); (5,5) e (10,0) mm.	49
Figura 9 – a) fonte de tensão; b) medidor de consumo de energia (wattímetro).	50
Figura 10 – Linhas de um campo elétrico uniforme entre placas planas.	51
Figura 11 – Esquema de plântula de <i>L. sativa</i> ao finalizar o período de exposição.	59
Figura 12 – (a) Sementes de <i>Lactuca sativa</i> antes do início do teste; (b) Plântulas de <i>Lactuca sativa</i> após o teste com o controle negativo.	61
Figura 13 – Alíquotas de efluente tratado durante o processo de sedimentação dos flocos.	62
Figura 14 – a) Espectro de absorbância na região do UV-Vis e b) Aspecto do efluente bruto (A1).	66
Figura 15 – Imagem do reator a) antes do início da EC e b) após completados 10 minutos de EC realizada com as condições: agitação=200 rpm; frequência=600 Hz e espaçamento= 1 mm.	69
Figura 16 – Variação da temperatura durante os 60 minutos de EC.	71
Figura 17– Variação da condutividade elétrica durante os 60 minutos de EC.	72
Figura 18 – Variação do pH durante os 60 minutos de EC.	73
Figura 19 – Variação da turbidez durante o período de EC.	75
Figura 20 – Variação da cor durante o período de EC.	76
Figura 21 – Degradação da matéria orgânica ao longo do período de EC; Experimentos 1 a 6.	78
Figura 22 – Degradação da matéria orgânica ao longo do período de EC; Experimentos 7 a 12.	79

Figura 23 – Degradação da matéria orgânica ao longo do período de EC; Experimentos 13 a 16.	80
Figura 24 – Gráficos de probabilidade normal dos resíduos para as variáveis respostas: remoção de a) cor, (b) turbidez e (c) DQO.	86
Figura 25 – Espectro de absorvância na região do UV-Vis do efluente bruto (A2). ...	88
Figura 26 – Remoção de cor (%) x agitação (A) x espaçamento entre os eletrodos (C); (a) Superfície de resposta; (b) Contorno.	89
Figura 27 – Remoção de turbidez (%) x agitação (A) x espaçamento entre os eletrodos (C); (a) Superfície de resposta; (b) Contorno.	90
Figura 28 – Remoção de DQO (%) x agitação (A) x espaçamento entre os eletrodos (C); (a) Superfície de resposta; (b) Contorno.	90
Figura 29 – Remoção de cor (%) x agitação (A) x frequência (B). (a) Superfície de resposta; (b) Contorno.	91
Figura 30 – Remoção de turbidez (%) x agitação (A) x frequência (B). (a) Superfície de resposta; (b) Contorno.	91
Figura 31 – Remoção de DQO (%) x agitação (A) x frequência (B). (a) Superfície de resposta; (b) Contorno.	92
Figura 32 – Remoção de cor (%) x frequência (B) x espaçamento (C). (a) Superfície de resposta; (b) Contorno.	92
Figura 33 – Remoção de turbidez (%) x frequência (B) x espaçamento (C). a) Superfície de resposta; b) Contorno.	93
Figura 34 – Remoção de DQO (%) x frequência (B) x espaçamento (C). (a) Superfície de resposta; (b) Contorno.	93
Figura 35 – Espectro de absorvância UV-Vis do efluente bruto (A1) e das amostras coletadas nos tempos 10, 20, 30, 40 e 50 minutos de EC.	97
Figura 36 – Amostras do efluente bruto e tratado após 10, 20, 30 e 50 min de EC com as condições operacionais ótimas (200 rpm/1000 Hz/1 mm).	98
Figura 37 – ICR e IG% das sementes de <i>L. sativa</i> em função da concentração de NaCl (%) no ensaio de sensibilidade.	99
Figura 38 – Índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) das sementes de <i>L. sativa</i> em função da concentração de efluente (%), bruto e tratado por EC.	101

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Percentual da composição química do aço inoxidável 304 utilizado nos experimentos de EC.....	49
Tabela 2 – Fatores e níveis do planejamento fatorial Box-Behnken.....	53
Tabela 3 – Matriz codificada do Delineamento de Box-Behnken.....	54
Tabela 4 – Experimentos com os fatores e níveis do estudo de validação do modelo para a remoção de DQO com um conjunto adicional de dados e nova amostra.	55
Tabela 5 – Análises e métodos analíticos descritos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).....	57
Tabela 6 – Condições gerais utilizadas no ensaio de germinação e desenvolvimento de <i>L. sativa</i> e critérios de aceitabilidade.....	61
Tabela 7 – Resultados analíticos dos parâmetros do efluente têxtil bruto (A1) proveniente da indústria de redes.	67
Tabela 8 – Resultados obtidos correspondentes aos 16 experimentos de EC.	70
Tabela 9 – Parâmetros dos modelos de cinética de primeira e segunda ordem da remoção de DQO nos experimentos do DBB.	77
Tabela 10 – Parâmetros dos modelos de cinética de segunda ordem da DQO nos experimentos do DBB.	81
Tabela 11– Matriz com os resultados experimentais para a remoção de cor, turbidez e DQO.....	83
Tabela 12 – Coeficientes da regressão linear, desvio padrão dos coeficientes, valores de t e probabilidade de significância estatística (p) dos coeficientes dos modelos referentes à remoção de cor, turbidez e DQO.	84
Tabela 13 – Características físico-químicas da amostra de efluente têxtil bruto (A2).	87
Tabela 14 – Validação experimental do modelo matemático por meio de um conjunto de dados experimentais adicionais, utilizando uma nova amostra (A2).....	88
Tabela 15 – Valores ótimos das variáveis independentes.....	94
Tabela 16 – Caracterização do efluente bruto (A1) e tratado nas condições de operação otimizadas: agitação = 200 rpm; frequência = 1000 Hz; espaçamento = 1 mm e tempo = 50 minutos.....	96
Tabela 17 – Dados do ensaio de sensibilidade das sementes de <i>Lactuca sativa</i>	99

Tabela 18 – Dados do bioensaio de toxicidade com as sementes de <i>L. sativa</i> em função da concentração de efluente (%), bruto e tratado por EC.	100
Tabela 19 – Resultado semi-quantitativo por fluorescência de raios x de elementos presentes no resíduo sólido do tratamento por EC.	102

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

A	Ampère
A1	1ª Amostragem
A2	2ª Amostragem
BS	Bipolar em Série
C	Coulomb
CA	Corrente Alternada
CAP	Corrente Alternada Pulsada
CC	Corrente Contínua
CCP	Corrente Contínua Pulsada
COT	Carbono Orgânico Total
DBB	Delineamento Box-Behnken
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EC	Eletrocoagulação
E°_{oxi}	Potencial padrão de oxidação
E°_{red}	Potencial padrão de redução
Hz	Hertz
ICR	Índice de Crescimento Relativo
IG	Índice de Germinação
kWh.m^{-3}	Quilowatt-hora por metro cúbico
mA.cm^{-2}	Miliampère por centímetro quadrado
min	Minuto
mm	Milímetro
MP	Monopolar em Paralelo
MS	Monopolar em Série
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
pH	Potencial Hidrogeniônico
RPM	Rotações por minuto
SEMACE	Superintendência Estadual do Meio Ambiente
UNT	Unidade Nefelométrica de Turbidez
V	Volt

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	Indústria têxtil.....	15
2.2	Processo Produtivo Têxtil	17
2.2.1	Beneficiamento e Enobrecimento	18
2.3	Efluentes têxteis	22
2.4	Tratamento de efluentes industriais	23
2.4.1	Tipos de processos	23
2.4.2	Classificação em níveis	24
2.4.3	Tecnologias de tratamento aplicadas em efluentes têxteis	25
2.5	Processos eletrolíticos	28
2.5.1	Leis de Faraday associadas aos processos eletrolíticos	29
2.6	Eletrocoagulação.....	30
2.6.1	Mecanismos do processo de eletrocoagulação	31
2.6.2	Principais reações químicas	33
2.6.3	Parâmetros associados ao processo de EC	36
2.6.4	Estudos sobre a EC no tratamento de efluentes têxteis	41
2.7	Planejamento Experimental	43
2.7.1	Otimização das condições experimentais: Metodologia de Superfícies de Resposta (MSR)	44
3	METODOLOGIA.....	47
3.1	Sistema experimental.....	47
3.2	Planejamento Experimental	51
3.2.1	Seleção dos fatores e níveis para a construção da matriz do DBB.....	52
3.2.2	Modelagem e análise estatística.....	54
3.2.3	Validação do modelo obtido para a remoção de DQO com um conjunto adicional de dados experimentais e nova amostra	55
3.2.4	Construção dos gráficos de superfícies de resposta e de contorno	56
3.3	Procedimento Experimental	56
3.3.1	Coleta e preservação das amostras	56
3.3.2	Caracterização físico-química do efluente bruto e verificação da eficiência do tratamento com as condições operacionais ótimas	56

3.3.3	Ensaio de toxicidade aguda com sementes de <i>Lactuca sativa</i>	58
3.3.4	Experimentos de EC.....	61
3.3.5	Estudo de cinética de eletrocoagulação	63
3.3.6	Análise do resíduo sólido.....	64
3.3.7	Custo de operação	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	66
4.1	Caracterização físico-química do efluente bruto	66
4.2	Experimentos de EC.....	68
4.2.1	Comportamento da temperatura, condutividade e pH ao longo do tempo de EC	71
4.2.2	Remoção de turbidez, cor e DQO.....	74
4.3	Otimização das condições operacionais.....	82
4.3.1	Modelagem e análise estatística	83
4.3.2	Análise das superfícies de resposta	89
4.4	Verificação da eficiência do tratamento de EC	95
4.4.1	Parâmetros físico-químicos	95
4.5	Ensaio de toxicidade aguda utilizando sementes de <i>Lactuca sativa</i>	99
4.5.1	Ensaio de sensibilidade das sementes.....	99
4.5.2	Ensaio de toxicidade aguda.....	100
4.6	Análise do resíduo sólido	102
4.7	Custo de operação	104
5	CONCLUSÃO.....	105
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	106
	REFERÊNCIAS	106

1 INTRODUÇÃO

Em termos globais, a crise hídrica vem sendo um dos problemas mais discutidos pela sociedade do século XXI. Além do crescimento populacional e do aumento das demandas que ele origina (consumo humano, agrícola, industrial e etc.), das mudanças climáticas e do desperdício, o problema de contaminação das fontes de água doce contribui ainda mais para o agravamento deste cenário.

Apesar da existência de leis ambientais, as quais estabelecem as condições e padrões de lançamento de resíduos nos corpos receptores, algumas indústrias ainda relutam ao tratamento de seus efluentes ou os tratam parcialmente, não removendo os poluentes de forma efetiva.

Dentro desse contexto, a indústria têxtil é considerada como uma das mais preocupantes, devido ao alto volume de efluente que é gerado, conseqüente da alta demanda de água utilizada no seu processo produtivo. Outro fator agravante são as características deste efluente, o qual se mostra bastante complexo e de difícil degradação, em virtude da presença, na maioria das vezes, de corantes de diferentes classes, além de outros insumos como: gomas sintéticas, sais e tensoativos. Segundo Yilmaz *et al.* (2011), a descarga de efluentes têxteis nos corpos d'água tem potencializado os riscos à saúde das pessoas, os quais estão associados à entrada de componentes tóxicos nas cadeias alimentares de animais e seres humanos. Estudos recentes apontam ainda que algumas classes de corantes, principalmente os azo corantes e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (AFTAB *et al.*, 2011).

Na indústria têxtil brasileira, os processos de tratamento de efluentes comumente empregados são os primários e os secundários, destacando-se a operação de sistemas físico-químicos de coagulação-floculação, seguidos por oxidação biológica. Esses processos convencionais, em geral, devido à presença de compostos bastantes solúveis (como a maioria dos corantes) e recalcitrantes no efluente têxtil, não são capazes de degradar a matéria orgânica na sua totalidade, podendo originar subprodutos mais nocivos do que o poluente original, entre outros inconvenientes como a geração de grandes quantidades de lodos contaminados e longos tempos de detenção hidráulica.

Em função destes aspectos, várias tecnologias têm sido estudadas como alternativas para os tratamentos convencionais de efluentes têxteis. Dentre elas

podem ser mencionadas: a filtração por membranas (DASGUPTA *et al.*, 2015), os métodos fotocatalíticos (ROSA *et al.*, 2014), a ozonização (WIJANNARONGA *et al.*, 2013), a sonicação (RAYAROTH *et al.*, 2015), os tratamentos enzimáticos (ASGHER; YASMEEN; IQBAL, 2014), a eletrocoagulação (PI *et al.*, 2014) e a eletro-oxidação (SOLANO *et al.*, 2013).

A eletrocoagulação (EC), por sua vez, vem apresentando-se como uma tecnologia simples, versátil e de grande potencial para a remoção efetiva de poluentes de vários tipos de águas residuais, inclusive as têxteis. O seu processo envolve a geração *in situ* de agentes coagulantes, não havendo a necessidade da adição de produtos químicos. Além disso, a EC remove muitas espécies que a coagulação convencional não consegue remover. (KHANDEGAR; SAROHA, 2013). Contudo, a corrente contínua (CC), modo de alimentação de energia convencionalmente utilizado na EC, promove a formação de uma película isolante de óxido no cátodo (KHANDEGAR; SAROHA, 2013), a qual gera uma resistência ao fluxo de corrente elétrica e conduz a uma perda de eficiência na célula eletrolítica.

Em vista disto, o presente trabalho contempla não só o estudo da EC com eletrodos de aço inoxidável para o tratamento de efluente têxtil, mas também a avaliação deste processo a partir de um modo alternativo de corrente elétrica, por meio de um circuito gerador de corrente contínua pulsada. Assim, os objetivos do presente trabalho são:

a) Objetivo geral:

- Investigar a eficiência da aplicação da tecnologia de EC por corrente contínua pulsada no tratamento de efluente têxtil, utilizando eletrodos de aço inoxidável;

b) Objetivos específicos:

- Otimizar os parâmetros operacionais velocidade de agitação, frequência dos pulsos e espaçamento entre os eletrodos em função da remoção de cor, turbidez e DQO do efluente têxtil, visando o enquadramento do parâmetro DQO dentro do padrão exigido para lançamento pela legislação vigente;

- Realizar a otimização do processo utilizando como ferramenta estatística a metodologia de superfície de resposta através do planejamento Box-Behnken;
- Caracterizar o efluente antes e após o tratamento por EC com as condições ótimas de operação através de análises físico-químicas;
- Realizar o bioensaio de toxicidade com sementes de *Lactuca sativa L.* com as amostras do efluente bruto e tratado com as condições operacionais ótimas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Indústria têxtil

A indústria têxtil atua na conversão de fibras em fios e de fios em tecidos, a partir dos quais será possível a produção desde peças de vestuário e artigos têxteis domésticos, até artigos para aplicações técnicas como filtros, redes de pesca, geotêxteis, airbags, cintos de segurança e etc. O dia-a-dia do homem moderno está cercado por produtos oriundos das inúmeras indústrias têxteis espalhadas pelo mundo. De fato, a maioria dos produtos fabricados atualmente depende da presença de componentes têxteis para serem produzidos. Dessa forma, não é difícil compreender o grande poder econômico mundial que esse setor industrial possui.

Os primeiros lugares na produção têxtil mundial vêm sendo ocupados pelos países asiáticos. Segundo o Instituto de Estudos e Marketing Industrial (2013), apenas a China é responsável por 50,2% da produção de artigos têxteis, além de representar o maior mercado consumidor desses produtos no mundo.

No Brasil, de acordo com a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (2014), o setor têxtil e de confecção é uma atividade com cerca de 200 anos, impulsionou muitas outras indústrias e foi o grande motor da revolução industrial. Hoje, ele emprega 1,7 milhão de pessoas de forma direta, através de mais de 30.000 empresas, fazendo com que o País ocupe o quinto lugar na produção têxtil mundial e o quarto de confecção (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO, 2014).

O consumo de produtos têxteis no Brasil tem sofrido um maior acréscimo do que o próprio crescimento populacional. “Além disso, observa-se que após o ano 2000, a variação no consumo total de produtos têxteis e confeccionados

correspondeu, em média, a quase a mesma variação da renda per capita”. (ESCRITÓRIO TÉCNICO DE ESTUDOS ECONÔMICOS DO NORDESTE, 2014, p. 10).

O estado do Ceará é o maior representante da indústria têxtil no Nordeste do Brasil e nele encontra-se o município de Jaguaruana, conhecido como “Terra da Rede de Dormir”, o qual possui uma população com cerca de 33.000 habitantes, a 183 km da Capital. Nesse município, de acordo com informações obtidas por Carneiro (2013), existem cerca de 160 unidades fabricantes de redes de dormir, as quais empregam aproximadamente 5.000 pessoas, produzindo um quantitativo médio de 10.000 unidades de redes/mês, com 6% dessa produção voltada para o mercado externo. Ainda, segundo Carneiro (2013), a presença da indústria têxtil nesse espaço contribuiu em muito para manter o cidadão jaguaruanense em seu município, por oportunizar oferta de trabalho, fato este não disponível em outras localidades da região Nordeste do Brasil.

Todavia, as atividades da indústria têxtil não acarretam apenas aspectos econômicos e sociais positivos. Elas podem ser causadoras de severos impactos ambientais. O principal deles ocorre devido à elevada quantidade de água utilizada, a qual exerce a função de transportar os produtos químicos que devem entrar no processo, como também remover o excesso de produtos considerados indesejáveis para o substrato têxtil, sendo devolvida para o meio ambiente altamente contaminada se não tratada de forma apropriada. De acordo com Silva e Andrade (2013), são necessários aproximadamente 80 litros de água para produzir 1 kg de tecido. Já Immich (2006), para a produção de 1 kg de tecido, citou valores da ordem de 150 litros, sendo que 80% deste volume são descartados como efluente e apenas 12% do total compõem as perdas por evaporação.

Em vista do surgimento de leis federais e estaduais ambientais mais restritivas à medida que o tempo passa, da concorrência com os produtos importados asiáticos e do aumento da conscientização ambiental em si, as empresas têxteis brasileiras atuais estão buscando reduzir a poluição decorrente do processo industrial através do tratamento e reutilização dos seus efluentes líquidos e dos outros resíduos. Com a adaptação a padrões mais sustentáveis de produção e produto, essas empresas serão capazes de atender a mercados mais exigentes, os quais contemplam a inovação e a responsabilidade socioambiental, além de reduzir

os custos de produção, melhorar o seu ambiente de trabalho e a sua imagem perante a sociedade.

2.2 Processo Produtivo Têxtil

As etapas do processo produtivo têxtil podem ser basicamente resumidas em fiação, beneficiamento, tecelagem e/ou malharia e enobrecimento. Estas etapas consistem em operações conexas, de forma que, o resultado final de cada etapa constitui o insumo principal da seguinte (ESCRITÓRIO TÉCNICO DE ESTUDOS ECONÔMICOS DO NORDESTE, 2014). Por outro lado, elas possuem certa descontinuidade dentro do processo produtivo, o que torna possível a coexistência de empresas especializadas e com diferentes níveis de atualização tecnológica.

Assim, existem indústrias têxteis que possuem somente o subsetor de fiação, atuando como fornecedor para as indústrias que atuam nos subsetores de malharia e tecelagem plana, assim como existem indústrias totalmente verticalizadas, onde atuam em todos os subsetores produtivos têxteis como fornecedores para as indústrias de confecção e vestuário. (PEREIRA, 2009, p. 2).

As etapas do processo produtivo têxtil foram apresentadas de forma mais detalhada conforme o fluxograma apresentado na Figura 1.

A fiação consiste na etapa de obtenção do fio a partir das fibras têxteis. Em seguida, os fios podem ser enviados para o beneficiamento ou diretamente para tecelagens e malharias. Segundo Pereira (2009), a fiação compreende diversas operações por meio das quais as fibras são abertas, limpas e orientadas em uma mesma direção, paralelizadas e torcidas de modo a se prenderem umas às outras por atrito.

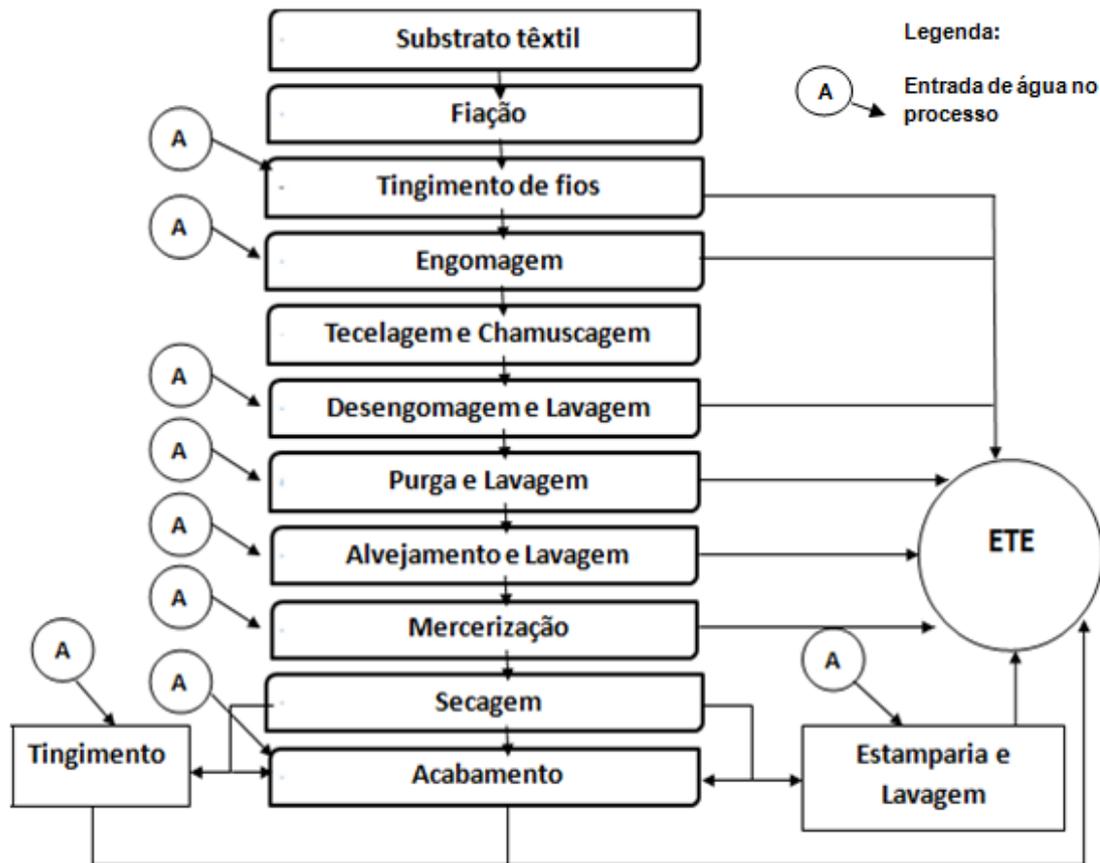
De acordo com a Resolução n.º 02/2008 do Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade industrial (BRASIL, 2008), a fibra têxtil ou filamento têxtil pode ser natural, de origem vegetal, animal ou mineral, como também artificial ou sintética.

Dentre as fibras de origem natural, destacam-se o algodão e a lã. As fibras manufaturadas podem ser produzidas a partir da celulose regenerada (viscose ou acetato) ou totalmente sintéticas (poliéster ou poliamida) (IMMICH, 2006).

Na etapa de tecelagem/malharia, também gerada a seco, os fios tingidos ou crus são entrelaçados e transformados em tecidos planos ou tecidos de malha. A

diferença entre um tecido plano e um tecido de malha é definida pela forma do entrelaçamento dos fios.

Figura 1 – Fluxograma das etapas do processo produtivo têxtil.



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

2.2.1 Beneficiamento e Enobrecimento

Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental e o Sindicato das Indústrias Têxteis do Estado de São Paulo (2009), o beneficiamento têxtil é definido como a etapa de preparação dos fios para seu uso final ou não, envolvendo tingimento, engomagem, retorção (linhas, barbantes, etc.) e tratamento especiais, enquanto que o enobrecimento é a etapa de preparação, tingimento, estamparia e acabamento de tecidos, malhas ou artigos confeccionados. É durante as etapas de beneficiamento e enobrecimento que são gerados os efluentes têxteis, objeto desse trabalho. A seguir foram descritas resumidamente as principais operações que fazem parte destas etapas, incluindo os principais insumos utilizados:

a) Engomagem: consiste na aplicação de uma goma sobre os fios de urdume (fios dispostos na direção longitudinal do tecido) com a finalidade de aumentar a sua resistência à tração e à abrasão, de forma a resistirem aos esforços nos teares durante o processo de tecelagem. De acordo com Pereira (2009), dentre os agentes de engomagem naturais mais utilizados destacam-se os amidos e féculas de milho, batata e mandioca e dentre as gomas semi-sintéticas e sintéticas, a carboximetil celulose e os poliacrilatos, respectivamente. As gomas naturais possuem a vantagem de gerarem um efluente biodegradável.

b) Desengomagem: remoção da goma aplicada ao fio de urdume durante o processo de engomagem de fios. Essa etapa é necessária, pois a goma interfere e até mesmo impede alguns processos subsequentes de enobrecimento. Dependendo do tipo de processo de desengomagem ela pode ser realizada através de uma lavagem à quente, com uso de substâncias oxidantes, tensoativos, sais (silicato de sódio, cloreto de magnésio ou cloreto de sódio), agentes complexantes, álcali ou enzimas.

c) Purga/Limpeza: remoção de materiais oleosos (graxos ou não) e impurezas através de reações de saponificação, emulsão e solvência para proporcionar hidrofiliidade ao substrato (COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL; SINDICATO DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2009). Pereira (2009) explicou que na saponificação haverá a transformação de ésteres de ácidos graxos em sabões solúveis, mediante a reação com bases de metais alcalinos (hidróxido de sódio); no processo de emulsificação ocorrerá a dispersão de óleo em água obtida com o auxílio de produtos tensoativos e na solvência ocorrerá a dissolução de matérias solúveis em água quente. De acordo com o grau de sujidade do material, outros produtos químicos poderão ser adicionados para a remoção das impurezas, como agentes oxidantes, enzimas, ácidos e etc.

d) Alvejamento: é descrito, segundo Pereira (2009), como um tratamento químico empregado na descoloração de materiais têxteis que se deseje branquear. É realizado por meio de oxidação (hipoclorito de sódio, clorito de sódio, peróxido de hidrogênio ou ozônio) ou redução (hidrossulfito de sódio, formaldeído sulfoxilado de

sódio, bissulfito de sódio ou dióxido de tiuréia). Nesta etapa também podem ser utilizados álcalis, ácidos e tensoativos.

e) Mercerização: é aplicada a fios, tecidos planos e tecidos de malha de fibras celulósicas, principalmente o algodão e pode ser realizada com soluções de hidróxido de sódio em condições de concentração e temperatura rigidamente controladas, seguida de lavagem e neutralização com soluções ácidas. “Seu objetivo é o aumento do brilho e da absorção de água e de corantes, além da melhoria da resistência à tração e da estabilidade dimensional”. (PEREIRA, 2009, p.89). A má lavagem ou neutralização pode prejudicar os processos posteriores.

f) Tingimento e estampagem: processos nos quais são aplicadas as matérias colorantes ao material têxtil, constituindo-se etapas determinantes do sucesso comercial dos produtos têxteis. É importante para o consumidor que o artefato têxtil colorido possua um elevado grau de resistência em relação à luz, lavagem e transpiração, mesmo após o uso prolongado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, homogeneidade na coloração e resistência aos agentes causadores do desbotamento. O tingimento envolve o uso de produtos químicos que são capazes de combinações com a molécula da fibra têxtil, geralmente quando em solução aquosa. Já na estampagem o processo de coloração ocorre apenas na face do tecido, podendo fazer uma cor lisa ou desenhos. Nas operações da etapa de tingimento, a temperatura desempenha um importante papel ao lado da influência de produtos químicos auxiliares (sais, tensoativos, ácidos, bases, etc), da ação mecânica causada pela agitação do banho de tingimento e do substrato têxtil em processamento (PEREIRA, 2009).

g) Acabamento: tem como objetivo proporcionar ao material têxtil as características finais adequadas para o mercado consumidor. Com o acabamento final é dado ao tecido, características como: encorpamento, aumento de rigidez, maior brilho, toque mais macio, impermeabilidade, resistência, repelência à sujeira, à água e ao fogo. Ele pode ser realizado por tratamento mecânico ou químico. Segundo Juliano e Pacheco (2008), o acabamento mecânico pode envolver

cardação, calandragem ou outros tratamentos físicos usados para aumentar o brilho e toque aos artigos têxteis, enquanto o acabamento químico pode conferir aos artigos têxteis uma variedade de propriedades, desde diminuição da eletricidade estática ao aumento de resistência à chama. No acabamento anti-ruga podem ser utilizados produtos químicos como as resinas glioxálicas, resinas de uréia-formol ou melaminaformol e no acabamento anti-chama geralmente são utilizados compostos organofosforados e compostos à base de bromo.

2.2.1.1 *Matérias colorantes*

As matérias colorantes podem ser classificadas em dois grandes grupos: pigmentos e corantes. O processo de escolha de um corante ou de um pigmento para determinada aplicação têxtil depende de diversos fatores, tais como tingimento, afinidade com as fibras e características finais do produto exigidas para a utilização.

A crescente demanda mundial de novos tecidos aumenta o consumo de corantes, que é estimado em 800.000 toneladas por ano (ZHOU; HE, 2007), uma vez que cada tipo de fibra requer determinados tipos de corantes.

Ao contrário dos corantes, os pigmentos não demonstram afinidade com as fibras têxteis e não reagem de modo algum com as fibras, necessitando de um agente de ligação (INSTITUTO DE TECNOLOGIA DO PARANÁ, 2012). No entanto, quase todas as fibras podem ser tingidas dessa forma. As cores resultantes são permanentes, mas a fixação é dependente da durabilidade do agente de ligação, geralmente a resina, a qual pode se destacar do tecido durante o processo de lavagem.

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química (2012), através do Colour Index (Publicação da *American Association of Textile Chemists and Colorists* e da *British Society of Dyers and Colorists*), os corantes e pigmentos podem ser classificados em 26 tipos, segundo os critérios das classes químicas, e em 20 tipos, além de algumas subdivisões, do ponto de vista das suas aplicações. Os principais grupos de corantes classificados segundo o modo de fixação à fibra têxtil são: corantes ácidos, azóicos, diretos, dispersivos, reativos, sulfurosos, à cuba, pré-metalizados e corantes branqueadores. (INSTITUTO DE TECNOLOGIA DO PARANÁ, 2012). Quanto às classes diferenciadas pela estrutura química podem ser mencionados os antraquinônicos (presença de quinonas ou benzoquinonas), índigo

(presença de enxofre), ftalocianinos (presença de metais), azo (presença de grupos -N=N-), entre outros.

De acordo com Petrucci e Montaro (2011), devido à alta solidez da cor, fácil aplicabilidade no tingimento e boa reprodutibilidade, os corantes reativos representam atualmente cerca de 30% da produção mundial de corantes sintéticos. Estes são caracterizados pela capacidade que possuem de formar ligações covalentes com as fibras têxteis, tais como algodão.

Os corantes reativos são compostos aniônicos solúveis em água e geralmente são formados por grupos cromóforos azo ou grupos de antraquinona associados a agrupamentos aromáticos e substituintes inorgânicos, conferindo a estes compostos uma elevada estabilidade química. No entanto, esta propriedade, a qual é desejável para uso têxtil, faz com que os corantes sejam resistentes à decomposição biológica (SARATALE *et al.*, 2011), impactando no tratamento de efluentes realizado de forma convencional.

2.3 Efluentes têxteis

O baixo aproveitamento da água e de outros insumos (corantes, engomantes, amaciantes, etc.) durante o processo produtivo têxtil contribui para a geração de um elevado volume de efluente. Além disso, como ficou evidenciado no item 2.2, a diversidade de operações, técnicas e produtos químicos que podem ser utilizados, fazem com que o efluente têxtil possua características bastante variáveis. No entanto, este é encontrado tipicamente com uma coloração intensa, alta concentração de matéria orgânica e recalcitrância.

Merzouk *et al.*, (2011) citaram o tingimento como a etapa que representa um maior risco ao meio ambiente, uma vez que esta requer altas concentrações não só de corantes orgânicos, mas também de aditivos e sais.

Cisneros, Espinoza e Litte (2002), relataram que além dos resíduos remanescentes de corantes, os efluentes têxteis possuem uma grande quantidade de sólidos suspensos, pH altamente flutuante, temperatura elevada, alta demanda química de oxigênio (DQO) e considerável quantidade de metais pesados (cromo, níquel e cobre). Dentre os principais poluentes têxteis mencionados por Khandegar e Saroha (2013), estão os produtos químicos orgânicos e inorgânicos utilizados no

processo de acabamento, compostos clorados, sais, substâncias colorantes, fosfato total, sólidos dissolvidos, sólidos em suspensão e sólidos totais.

Nos processos de tingimento, uma grande fração dos corantes é perdida no efluente devido à sua hidrólise nos banhos de esgotamento alcalinos. “Os corantes que não são completamente esgotados nas operações de tingimento, e os não fixados nas fibras removidos pelas lavagens pós tingimento, irão contribuir para a cor e permanecer no efluente final”. (MEDEIROS, 2011, p.28). De acordo com Khandegar e Saroha (2013), 10 a 50% desses corantes podem ser perdidos para o efluente.

A forte coloração do efluente têxtil, além da poluição visual, pode provocar o impedimento da penetração dos raios solares, o qual interfere conseqüentemente na atividade fotossintética, podendo acarretar o aumento da mortalidade dos peixes e de outros seres vivos presentes no corpo d'água em virtude da depleção de oxigênio dissolvido.

Além disso, alguns corantes são tóxicos, carcinogênicos e/ou mutagênicos. (CHEN *et al.*, 2003). Estudos têm indicado que principalmente os corantes azo e seus subprodutos, podem ter caráter carcinogênico, mutagênico (AFTAB *et al.*, 2011) ou paralelamente formar complexos com outros produtos descartados no efluente. De acordo com Guaratini e Zanoni (2000) a biotransformação dos corantes azo pode ser responsável pela formação de aminas aromáticas, as quais possuem potencialidade carcinogênica.

Por estes motivos, a aplicação de rotinas de tratamento que permitam reduzir de forma efetiva os contaminantes contidos nos efluentes têxteis se mostra além de importante, extremamente necessária para a preservação dos corpos hídricos e para a saúde da população.

2.4 Tratamento de efluentes industriais

2.4.1 Tipos de processos

É importante que os tipos de processos de tratamento de efluentes sejam estudados e avaliados de acordo com cada situação para obter-se a melhor relação custo x benefícios e ainda conseguir atender aos padrões de lançamento da

legislação vigente. Estes, geralmente são divididos em três grandes grupos: processos físicos, químicos e biológicos.

a) Processos físicos: são assim definidos por neles predominarem a ocorrência de fenômenos físicos. De acordo com Freire *et al.* (2000), esses processos podem envolver o uso de sistemas de separação de fases (flotação, sedimentação, decantação, centrifugação e filtração), transição de fases (destilação, evaporação, cristalização), transferência de fases (extração por solventes, adsorção) e separação molecular (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise). A utilização dos processos físicos como etapas de pré-tratamento ou polimento do processo final podem ser essenciais para um sistema de tratamento alcançar um resultado satisfatório.

b) Processos químicos: são métodos de tratamento caracterizados predominantemente pela utilização de produtos químicos ou ocorrência de reações químicas durante a remoção ou conversão de contaminantes. Dentre os existentes, destacam-se a coagulação-floculação, a precipitação química, a oxidação química, a cloração, a correção de pH e a incineração. Na maioria das vezes, são utilizados em conjunto com processos físicos.

c) Processos biológicos: são métodos de tratamento nos quais a remoção de contaminantes ocorre por meio de atividade biológica (VON SPERLING, 2005). Dentre eles estão: os lodos ativados e suas variações, os filtros biológico anaeróbios ou aeróbios, as lagoas de estabilização aeradas, facultativas ou anaeróbias e os digestores anaeróbios de fluxo ascendente.

2.4.2 Classificação em níveis

Os sistemas de tratamento de efluentes, que abrangem um ou mais processos descritos anteriormente, são classificados em função do tipo de material a ser removido correspondente ao nível do tratamento e da eficiência de remoção. De acordo com Von Sperling (2005) os níveis de tratamento são usualmente classificados em preliminar, primário, secundário e terciário.

Ainda, segundo Von Sperling (2005), o tratamento preliminar objetiva apenas a remoção dos sólidos grosseiros (materiais de maiores dimensões e areia), enquanto o tratamento primário visa a remoção de sólidos sedimentáveis e/ou flutuantes e, em decorrência, parte da matéria orgânica. Em ambos predominam os mecanismos físicos de remoção de poluentes. Quando ocorre a adição de agentes coagulantes ou o uso de filtração para a aceleração da remoção dos sólidos suspensos, este geralmente é denominado de tratamento primário avançado. Já no tratamento secundário, no qual predominam mecanismos biológicos, o objetivo é a remoção da matéria orgânica biodegradável em suspensão fina (não removida no tratamento primário) e da matéria orgânica biodegradável na forma de sólidos dissolvidos. Com o tratamento terciário objetiva-se a remoção de nutrientes, organismos patogênicos, compostos não biodegradáveis, metais pesados, sólidos inorgânicos dissolvidos e sólidos em suspensão remanescentes.

2.4.3 Tecnologias de tratamento aplicadas em efluentes têxteis

Diferentes tratamentos e combinações de tratamentos têm sido estudados e avaliados a fim de se obter uma remoção eficaz dos poluentes presentes no efluente têxtil. Dentre os mais discutidos na literatura estão: a coagulação (MERZOUK *et al.*, 2011), a adsorção (WASTI; AWAN, 2014), a oxidação biológica (FU;ZHANG; WANG, 2012), os métodos fotocatalíticos (ROSA *et al.*, 2014), a ozonização (WIJANNARONG *et al.*, 2013), o uso de membranas (DASGUPTA *et al.*, 2015) e a eletrocoagulação (PI *et al.*, 2014). A seguir foi realizada uma síntese das observações encontradas sobre cada método:

a) Coagulação química

A coagulação química apesar de ser considerada um dos tratamentos primários mais utilizados e práticos para reduzir os poluentes de águas residuais têxteis, esta exige o uso de produtos químicos, os quais aumentam o custo do tratamento. A dose de coagulante vai depender da concentração de corante e de outros produtos auxiliares utilizados no processamento têxtil. Como outras desvantagens do processo, estão a alta concentração remanescente de sólidos dissolvidos no efluente tratado (DASGUPTA *et al.*, 2015) e a geração de um grande

volume de lodo contaminado de difícil disposição (LIN; CHEN, 1997); (DASGUPTA *et al.*, 2015).

b) Adsorção

A adsorção é um método eficaz para diminuir a concentração de matéria orgânica dissolvida no efluente. (KHANDEGAR; SAROHA, 2013). Porém, foi relatado por Robinson *et al.*, (2001); Verma, Dash e Bhunia (2012), que este processo permanece largamente inexplorado devido às limitações impostas pela difícil disposição dos adsorventes usados, dificuldade na regeneração de adsorventes gastos, redução na eficiência de adsorventes reativados, pelos custos elevados dos adsorventes e pelas despesas de manutenção.

c) Oxidação biológica

O tratamento biológico, dependendo da forma que é aplicado, pode ser considerado bastante econômico. Entretanto, o mesmo geralmente não pode ser aplicado diretamente no efluente têxtil, sendo necessário um pré-tratamento físico-químico que elimine ou minimize a carga tóxica decorrente de corantes e outros compostos nele contido, a fim de apresentar-se tolerável aos microrganismos, sem inibir o crescimento dos mesmos. Além disso, a presença de compostos pouco biodegradáveis ou não-biodegradáveis, caso do efluente têxtil, contribui para a ineficiência desse método. Podem ser mencionadas também como desvantagens do processo biológico, o longo tempo de detenção hidráulica, a extrema sensibilidade as condições experimentais (pH, temperatura e concentração de nutrientes), das quais o controle é dificultado pela alta variabilidade do efluente têxtil, como também a necessidade de ampla área para instalação (principalmente no caso das lagoas de estabilização). É importante ressaltar ainda que segundo Aquino (2011), o tratamento biológico gera como subproduto altas quantidades de lodo e quando é utilizado somente no modo aeróbio dificilmente ocorre a quebra do grupo cromóforo. Entretanto, em condições anaeróbias ocorre a geração de aminas aromáticas (COSTA *et al.*, 2010), as quais possuem potencial tóxico e cancerígeno, consistindo em mais um determinante que inviabiliza esse processo para este tipo de efluente.

d) Ozonização e Fotocatálise

A ozonização e a fotocatalise, geralmente, não são processos economicamente atrativos. Além disso, o ozônio tem o inconveniente de possuir um tempo de meia vida curto (DASGUPTA *et al.*, 2015). Enquanto que, apesar da maioria dos métodos fotocatalíticos permitirem uma rápida mineralização de inúmeras espécies químicas presentes no efluente têxtil, além da inviabilidade econômica, Kunz *et al.* (2002) comentaram também algumas limitações de ordem prática, como: a necessidade de fontes artificiais de radiação, dificuldades na penetração da radiação no meio de reação, dificuldades na separação dos fotocatalisadores, além de dificuldades na implementação de sistemas contínuos em grande escala.

e) Utilização de membranas

Os processos de tratamento os quais envolvem a utilização de membranas incluem as tecnologias de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa. Estas, de acordo com Dasgupta *et al.*, (2015) são consideradas tecnologias com simplicidade de escalonamento, nas quais, não são formados subprodutos ou poluentes secundários e possuem eficiências de retenção apreciáveis. Além disso, a água recuperada é geralmente caracterizada por baixa dureza tornando-a adequada para reutilização em instalações têxteis. (RANGANATHAN; KARUNAGARAN; SHARMA, 2007). No entanto, uma grande desvantagem dos processos que utilizam membranas são as incrustações das mesmas (ROBINSON *et al.*, 2001; VAN DER BRUGGEN; MANTTARI; NYSTROM, 2008), com necessidade de retrolavagens químicas periódicas. Além disso, também são processos de alto custo e poucos testes foram realizados em escala comercial.

f) Eletrocoagulação

A EC tem se mostrado uma tecnologia promissora para o tratamento efetivo de diversos tipos de efluentes, como os de indústrias alimentícias, petroquímicas, de fluoretação da água, de curtumes, no tratamento de esgoto sanitário, da matéria orgânica da percolação de aterros, efluentes de detergente sintético, como também de indústrias têxteis. Can *et al.*, (2006) e Song *et al.*, (2008), afirmaram que a EC é um processo simples e confiável, que proporciona um menor tempo de detenção, maior velocidade de sedimentação do lodo, o qual é formado

em menor quantidade e pode ser desidratado com maior facilidade. Phalakornkule *et al.*, (2009) mencionaram que as principais vantagens da EC sobre as outras técnicas convencionais, são a geração *in situ* dos agentes coagulantes, a não geração de subprodutos e a compacticidade do equipamento. Contudo, também foram apontadas algumas limitações desta tecnologia. Dentre elas, está o consumo de energia elétrica, o qual pode resultar em um custo operacional alto e a formação de uma película isolante de óxido no cátodo, que pode proporcionar uma resistência ao fluxo de corrente elétrica, conduzindo a uma perda de eficiência na célula de EC (MOLLAH *et al.*, 2001, 2004); (AVSAR; KURT; GONULLU, 2007), causada geralmente pelo uso de corrente contínua. Em busca de evitar estas limitações e usufruir do alto potencial de remoção dos poluentes que esta tecnologia vem apresentando, torna-se importante o seu estudo mais aprofundado, incluindo principalmente novos tipos de corrente elétrica e o efeito de diferentes configurações dos conjuntos de eletrodos, como também da célula eletrolítica.

2.5 Processos eletrolíticos

As primeiras propostas de utilização de energia elétrica para tratar água aconteceram na Inglaterra no final do século XIX. Chen (2004) relatou que no início do século XX, mais precisamente em 1904, a aplicação da eletrólise no beneficiamento mineral foi patenteada por Elmore e em 1909 a EC com eletrodos de alumínio e ferro foi patenteada nos EUA. Em 1956, Holden tratou água de rio na Grã Bretanha usando os eletrodos do ferro com um tipo similar de sistema (WIMMER, 2007).

Apesar da obtenção de resultados promissores para o tratamento de água através desse processo, por exemplo, na remoção de turbidez e cor, este ficou bastante tempo com a aplicação limitada. De acordo com Holt *et al.*, (2002) isto ocorreu por causa do investimento relativamente alto em comparação ao produto químico.

Entretanto, ao passar dos anos, a pesquisa extensiva nos EUA e na URSS proporcionou um maior conhecimento do processo. Com o padrão de potabilidade cada vez mais exigente para água de abastecimento e os regulamentos ambientais estritos a respeito da descarga de efluentes, as tecnologias

eletroquímicas ganharam novamente sua importância no mundo durante as duas décadas passadas (CHEN, 2004).

Juttner, Galla e Schmieder (2000), descreveram os processos eletrolíticos como “processos limpos”, de grande compatibilidade ambiental onde o principal reagente é o elétron. Fornazari *et al.*, (2009), citaram algumas vantagens do tratamento eletroquímico como: a utilização do elétron como reagente, o uso do catalisador na forma de revestimento de eletrodos metálicos e a formação de espécies reativas na superfície do eletrodo. Outras vantagens foram comentadas por Oliveira (2008), 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 e sua estrutura morfológica. (ZAINAL; LEE, 2006).

O processo de eletrólise foi explicado por Ticianelli e Gonzalez (2005), da seguinte forma: no mínimo dois eletrodos ou condutores elétricos, são devidamente espaçados entre si e 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 diferença de potencial através dos eletrodos, forma-se um campo elétrico entre eles. O campo elétrico gerado irá permitir a oxidação ou redução de íons metálicos, íons cianeto, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos e seus derivados (CLARO *et al.*, 2010).

2.5.1 Leis de Faraday associadas aos processos eletrolíticos

As reações de oxidação e redução que ocorrem em um sistema eletrolítico podem ser governadas por fenômenos associados à eletrólise, que por sua vez, dependem da diferença de potencial aplicada (SILVA; MAINIER, 2005). Os fenômenos da eletrólise podem ser resumidos em duas leis estabelecidas por Michael Faraday em 1835, conhecidas por leis de Faraday.

Ticianelli e Gonzalez (2005) explicaram resumidamente o enunciado da primeira lei de Faraday da seguinte forma: a passagem de uma corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, é sempre acompanhada por uma reação eletroquímica.

Ainda, de acordo com Ticianelli e Gonzalez (2005), a segunda lei Faraday propôs quantitativamente que: a magnitude do efeito químico, em equivalentes químicos, é a mesma tanto na superfície metálica quanto na solução eletrolítica e está determinada somente pela quantidade de eletricidade que passa. Isto corresponde a dizer que, se um equivalente de elétrons flui através de uma interface, um equivalente-grama de espécie envolvida no processo eletródico deverá ser oxidado ou reduzido (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

2.6 Eletrocoagulação

A EC consiste em um tipo de tratamento eletrolítico, no qual se utiliza ânodos sacrificiais para produzir agentes coagulantes em solução. Isso será permitido a partir da tensão elétrica aplicada através dos eletrodos. Assim, os íons metálicos correspondentes à composição do ânodo representam uma alternativa ao uso de sais metálicos (como, sulfato de alumínio e cloreto férrico) ou polímeros e polieletrólitos adicionados para quebra de emulsões e suspensões estáveis.

O material utilizado para a construção dos eletrodos, portanto, determina o tipo de coagulante produzido. Dentre os materiais que estão sendo utilizados para tal função estão o alumínio e o ferro. Entretanto, o processo eletrolítico pode também apresentar simultaneamente, os processos de eletrofloculação e eletroflotação.

Ugurlu *et al.*, (2008), definiu a EC como um processo que consiste em criar flocos de hidróxidos metálicos dentro do efluente a ser clarificado, por eletro-oxidação dos ânodos. Os flocos formados podem ser separados do líquido por sedimentação ou flotação dependendo da densidade do floco (BENSADOK *et al.*, 2007).

Comparando com a coagulação química, a EC tem em teoria, a vantagem de remover as menores partículas coloidais. Isso porque, as partículas menores, quando carregadas eletricamente, possuem uma maior probabilidade de serem coaguladas devido ao campo elétrico que as põe em movimento (SILVA, 2013). Khandegar e Saroha (2013) relataram que a EC permite uma geração menor de lodo, reduzindo assim o custo com o descarte do lodo; o lodo é facilmente separado e, além disso, o processo possui um baixo tempo de inicialização (para iniciar basta

acionar o interruptor). Mollah *et al.*, (2001); Koparal e Outveren, (2002) afirmaram que por meio da EC é possível eliminar extensivamente as desvantagens das técnicas clássicas de tratamento.

Mollah *et al.*, 2001; Can *et al.*, 2006, destacaram algumas vantagens da EC, como: os flocos formados por EC são similares aos flocos químicos, exceto pelo floco da EC tender a ser muito maior, conter menos água na fronteira; produz efluente com menos sólidos totais dissolvidos (STD) em comparação aos tratamentos químicos; bolhas de gás produzidas durante a eletrólise possibilitam carrear o poluente ao topo da solução onde pode ser mais facilmente concentrado, coletado e removido e pode ser convenientemente usada nas áreas rurais onde a eletricidade não está disponível, desde que um painel solar unido à unidade seja suficiente para realizar o processo.

De acordo com Raschitor *et al.*, (2014), muitas pesquisas foram realizadas nos últimos anos envolvendo a EC e resultados promissores fazem a aplicação desta tecnologia viável em escala industrial. Além disso, estudos recentes têm mostrado que a recuperação do hidrogênio no processo de EC poderia compensar os custos operacionais, devido a sua utilidade como uma fonte de energia verde (PHALAKORNKULE; SUKKASEN; MUTCHIMSATTHA, 2010).

2.6.1 Mecanismos do processo de eletrocoagulação

A EC é um processo complexo, com mecanismos que operam sinergicamente para remover poluentes (HOLT *et al.*, 2002) e envolve muitos fenômenos químicos e físicos (MOLLAH *et al.*, 2004).

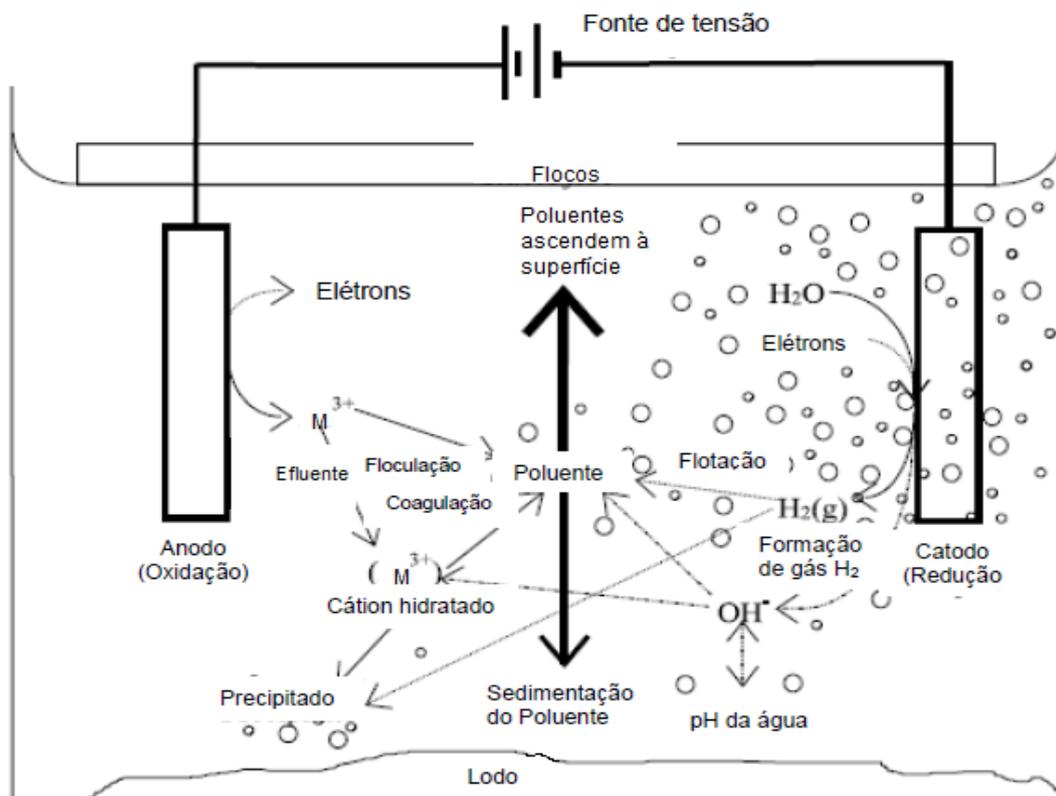
De acordo com Mollah *et al.*, (2004), o metal (Al/Fe) que compõe o ânodo é hidrolisado quase que imediatamente ao hidróxido polimérico de ferro ou de alumínio. A partir daí são produzidos continuamente hidróxidos poliméricos na vizinhança do ânodo. A coagulação acontece quando estes cátions do metal se combinam com as partículas negativas carregadas para o ânodo pelo movimento eletroforético, desestabilizando-as. Os contaminantes presentes na corrente de água residuária são tratados tanto por reações químicas e precipitação ou ligação física e química aos materiais coloidais que estão sendo gerados pela oxidação do eletrodo (MOLLAH *et al.*, 2004). Paralelamente a esse processo ocorre a geração de microbolhas principalmente de hidrogênio (H₂) no cátodo, formadas pela hidrólise da

água, as quais sobem à superfície carregando por arraste os flocos formados pelas impurezas, promovendo a clarificação do efluente (eletroflotação).

A especiação do coagulante é um aspecto mais delicado da EC, uma vez que o cátion metálico ativo pode formar complexos monoméricos e poliméricos, como também precipitados de hidróxido de metal. Os tipos e quantidades de espécies produzidas dependerão principalmente da concentração de metal que migra para a solução e do valor do pH.

A Figura 2 mostra os principais mecanismos que acontecem no processo de EC, tais como: coagulação, precipitação, floculação e sedimentação.

Figura 2 – Interações que ocorrem dentro de um reator de EC.



Fonte: Adaptado de Holt *et al.*, (2002).

A EC pode ser resumida na sequência de estágios a seguir, de acordo com Mollah *et al.*, 2004; Can *et al.*, 2006:

- a) A formação de coagulantes pela oxidação eletrolítica do “eletrodo de sacrifício”;
- b) A desestabilização dos contaminantes, da suspensão particulada e quebra das emulsões;

- c) A agregação das fases desestabilizadas para formar e promover o crescimento dos flocos (eletrofloculação);
- d) Remoção por sedimentação ou flotação (eletroflotação).

Mollah *et al.*, (2004), descreveram o mecanismo de desestabilização de contaminantes, partículas em suspensão e quebra de emulsões em três estágios:

- a) Compressão da dupla camada difusa em torno das espécies carregadas pela interação dos íons gerados pela oxidação do ânodo de sacrifício;
- b) Neutralização das cargas das espécies iônicas presentes na água residuária pelos contra-íons produzidos pela dissolução eletroquímica do ânodo de sacrifício. Estes contra-íons reduzem a repulsão eletrostática entre as partículas suficientemente, de modo que a atração de Van der Waals predomine, provocando assim a coagulação. Uma carga líquida zero resulta no processo;
- c) Formação do floco: o floco formado como resultado da coagulação cria uma manta de lodo que aprisiona e forma pontes com partículas coloidais ainda remanescentes no meio aquoso. Os óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos fornecem superfícies ativas para adsorção de espécies poluentes.

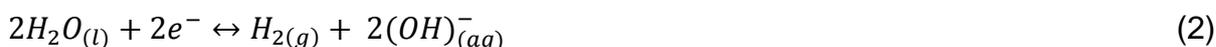
Segundo Holt *et al.*, (2002) é possível identificar três categorias separadas de processos de mecanismo – eletroquímico, coagulação e hidrodinâmico – que formam a base da EC. O fato de estes processos serem difíceis de investigar separadamente em um reator operacional, explica a falta de uma literatura técnica detalhada da EC.

2.6.2 Principais reações químicas

As reações que explicam o processo de EC dependem da condutividade, pH e natureza da composição da solução a ser tratada, da diferença de potencial aplicada, do material componente dos eletrodos, entre outros fatores.

De acordo com Martínez-Huitle e Brillas (2008), quando um ânodo que contém ferro é utilizado na EC, o íon ferroso (Fe^{2+}) é gerado no efluente a partir da

reação de oxidação do ânodo ($E^{\circ}_{\text{oxi}}=0,44$ V) (Equação 1), enquanto que, gás hidrogênio e íon hidroxila são gerados no cátodo a partir da reação de redução da água ($E^{\circ}_{\text{red}}=0,83$ V) (Equação 2):



A produção de OH^{-} a partir da reação representada pela Equação 2, provoca um aumento do pH durante a eletrólise (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2008).

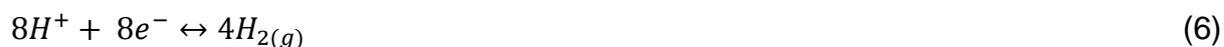
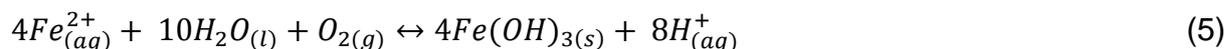
A formação de $Fe(OH)_{2(s)}$ ocorre no ânodo (Equação 3), através da combinação dos íons ferrosos com os íons hidroxilas, resultantes das reações representadas pelas Equações (1) e (2), respectivamente .



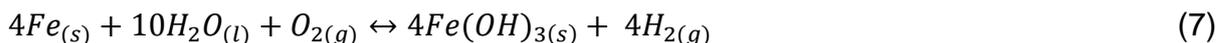
Logo, a reação global para o processo eletrolítico a partir da sequência de reações (1) - (3) é a seguinte (Equação 4):



Considerando a presença de oxigênio, os íons ferrosos poderão ser oxidados para a formação de $Fe(OH)_{3(s)}$. (Equação 5) e prótons H^{+} podem ser diretamente reduzidos formando gás hidrogênio no cátodo (Equação 6):



Dessa forma, a combinação das reações (1), (5) e (6), resulta na reação global a seguir (Equação 7):



De acordo com Mollah *et al.*, (2004), íons férricos gerados pela oxidação eletroquímica poderão se submeter imediatamente a reações espontâneas adicionais para produzir não só hidróxidos férricos, mas também complexos hidroxipoliméricos, como: $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Fe(H_2O)_5(OH)_2^+$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Fe_2(H_2O)_8(OH)_2^{4+}$, $Fe_2(H_2O)_6(OH)_4^{4+}$, dependendo do pH do meio aquoso. Esses compostos hidróxidos, poli-hidróxidos e poli-hidróxidos metálicos têm forte afinidade por partículas dispersas e também íons que causam coagulação.

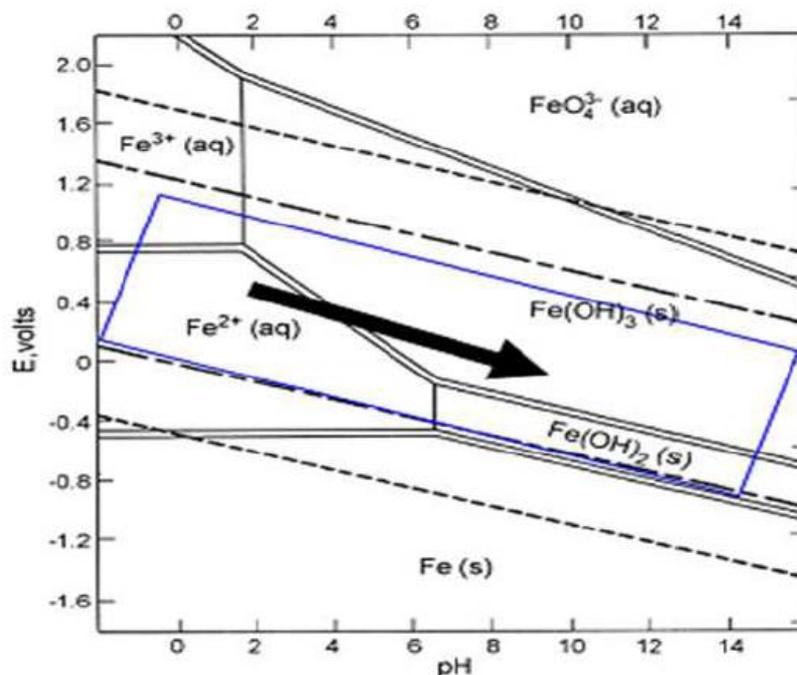
A forma mais estável de compostos férricos é o composto α -FeO(OH), o qual pode formar complexos em que o corante, como também outros poluentes do efluente têxtil, atuam como um ligante (L), de acordo com a Equação 8 (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2008).



Em altas densidades de corrente, o valor do pH que se desenvolve próximo ao cátodo é mais alto devido ao rápido consumo de íons H^+ , e resulta em uma cinética de oxidação do Fe (II) mais rápida. Hidróxidos de Fe (III) formados pela oxidação do Fe (II) (Equação 5) são, normalmente, o produto alvo do processo de EC do ferro (BUKHARI, 2008; LAKSHMANAN, CLIFFORD, SAMANTA, 2009).

Moreno-Casillas *et al.*, (2007) comentaram que o processo de EC demonstra ocorrer em uma região paralela à linha representativa da evolução do hidrogênio e que as condições tendem a mudar para a direita, como destacado na Figura 3. Entre pH 6 e 9, iniciam-se as reações de precipitação de hidróxido de ferro (III) e de hidróxido de ferro (II), propiciando a formação de flocos de cor verde. Os flocos são formados devido à polimerização dos oxihidróxidos. A faixa de pH que os hidróxidos de ferro apresentam menor solubilidade está entre 7 e 8 (MORENO-CASILLAS *et al.*, 2007).

Figura 3 – Diagrama de Pourbaix para o ferro.



Fonte: Moreno-Casillas *et al.*, (2007).

2.6.3 Parâmetros associados ao processo de EC

Antes de serem aplicadas efetivamente em escala industrial, as tecnologias para tratamento de efluentes devem ser estudadas e otimizadas com o objetivo de alcançar a máxima remoção dos contaminantes presentes em determinado tipo de efluente ao menor custo operacional. Dentre os parâmetros ou fatores que podem interferir no desempenho do processo de EC estão: tipos de corrente elétrica e de arranjo de ligação dos eletrodos, a velocidade de agitação, e o espaçamento entre os eletrodos.

2.6.3.1 Tipos de corrente elétrica

A maioria dos estudos relatados na literatura tem utilizado corrente contínua (CC) no processo de EC. Porém, o uso de CC provoca a corrosão no ânodo devido à oxidação, como também a formação de uma película isolante de óxido no cátodo reduzindo o fluxo de corrente entre o cátodo e o ânodo e, portanto, diminuindo a eficiência de remoção de poluentes (KHANDEGAR e SAROHA, 2013). Além disto, a passivação do eletrodo também aumenta o consumo de energia. Em

busca de solucionar estas limitações, alguns estudos vêm investigando a utilização de outros tipos de corrente elétrica na EC, embora ainda em um número bastante reduzido.

Kamaraj *et al.*, (2013) verificaram que a corrente alternada (CA) apresentou o mesmo efeito na remoção de cobre da água por EC com CC, porém a CA proporcionou um menor consumo de energia, devido à prevenção da formação da camada de óxido nos eletrodos.

Pesquisas utilizando o sistema de EC com eletrodos de ferro mostraram que a corrente alternada pulsada (CAP) foi eficaz na prevenção da passivação (KESHMIRIZADEH; YOUSEFI; ROFOUEI, 2011); (GOLDER *et al.*, 2011). Eyvaz *et al.*, (2009) verificaram que é possível alcançar eficiências de remoção de carbono orgânico total (COT) e cor mais elevadas em um menor tempo de EC usando o sistema com CAP, quando comparado ao sistema com CC. No sistema com CC as porcentagens de remoção aumentaram até certo tempo, e em seguida elas diminuíram, enquanto o sistema continuou em funcionamento. Isto pode ter ocorrido devido à passivação do cátodo provocada pela eletrodeposição (EYVAZ *et al.*, 2009). Assim, o sistema com CAP pode ser utilizado para evitar estes inconvenientes ocasionados com o uso do sistema de CC.

Por outro lado, foi verificado que a CAP melhorou a estabilidade do filme passivo em aço inoxidável (FUJIMOTO; TSUJINO; SHIBATA, 2001). Também foi verificada que a inversão periódica dos eletrodos inibe eficazmente a passivação dos eletrodos (SECULA *et al.*, 2013); (PI *et al.*, 2014).

2.6.3.2 Arranjo de ligação dos eletrodos

Segundo Khandegar e Saroha (2013), o modo de ligação dos eletrodos desempenha um papel significativo na análise do custo do processo de EC. Utilizam-se geralmente três modos diferentes de ligações de eletrodos, como apresentado na Figura 4 (a) - (c): eletrodos arranjos de modo monopolar conectados em série ou em paralelo e eletrodos de modo bipolar conectados em série.

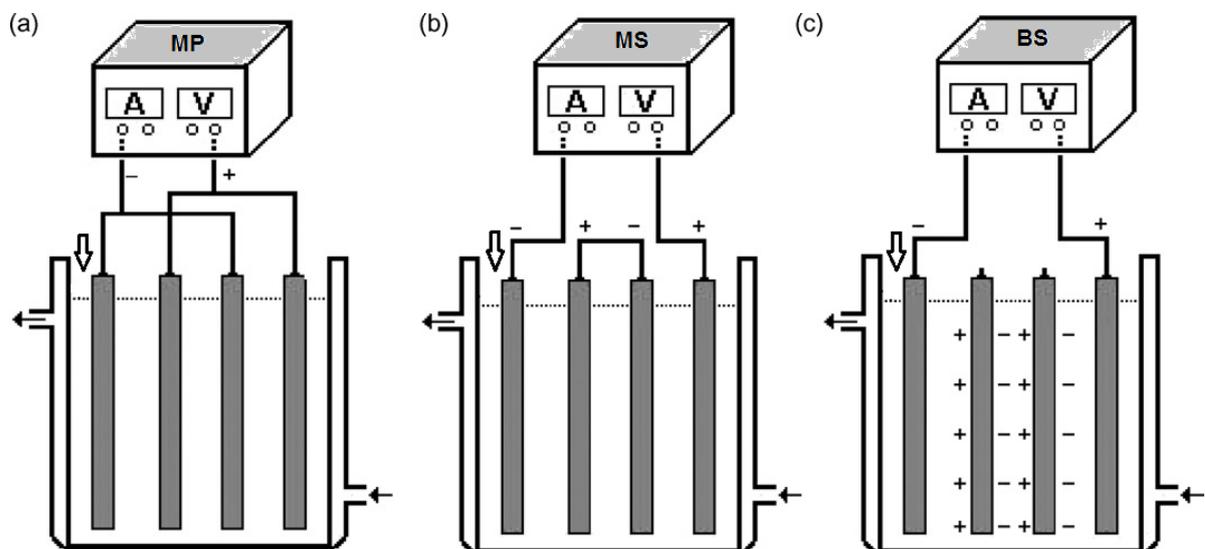
No arranjo monopolar em paralelo, ânodos e cátodos estão ligados em paralelo e a corrente é dividida entre todos os eletrodos em relação à resistência de cada placa individualmente. Assim, uma diferença de potencial inferior é requerida

na ligação em paralelo, quando comparado com ligações em série (KOBYA; BAYRAMOGLU; EYVAZ, 2007).

Nos eletrodos monopolares conectados em série, cada par de eletrodos de sacrifício está conectado internamente com o outro. Assim, uma diferença de potencial mais elevada é requerida para uma dada corrente de fluxo, pois os eletrodos conectados desta forma possuem uma resistência mais elevada. A mesma corrente, entretanto, correria através de todos os eletrodos. (WIMMER, 2007).

Alguns pesquisadores vêm utilizando eletrodos bipolares em série. Neste arranjo não há nenhuma ligação elétrica entre os eletrodos interiores, apenas os eletrodos exteriores estão ligados à fonte de alimentação. Os eletrodos exteriores são monopolares e os internos são bipolares. Este modo de conexão tem uma configuração simples e proporciona um menor custo de manutenção durante a operação (KOBYA; BAYRAMOGLU; EYVAZ, 2007). Os eletrodos bipolares possuem a capacidade de gerar cargas positivas e negativas, durante o processo de EC. Quando uma corrente elétrica é passada através dos dois eletrodos monopolares, eles saem do estado neutro e ficam eletricamente carregados, fazendo com que o lado do eletrodo interno vizinho ganhe uma carga oposta.

Figura 4 – (a) Sistema monopolar em paralelo; (b) Sistema monopolar em série; (c) Sistema bipolar em série.



Fonte: Adaptado de Kobya, Bayramoglu e Eyvaz (2007).

2.6.3.3 Velocidade de agitação

A agitação ajuda a manter as condições uniformes e evita a formação de gradiente de concentração na célula de eletrólise (KHANDEGAR; SAROHA, 2013). Além disso, a agitação na célula de eletrólise facilita o movimento dos íons gerados. Logo, com o aumento da mobilidade dos íons, os flocos são formados de forma mais rápida, o que resulta em um aumento na eficiência de remoção de poluentes em um tempo de eletrólise específico. Porém, de acordo com Modirshahla, Behnajady e Mohammadi-Aghdam (2008), é necessário identificar o nível ótimo de velocidade de agitação, pois o seu aumento pode ser favorável apenas até certo valor. Com uma alta turbulência os flocos podem acabar colidindo entre si, diminuindo a eficiência na remoção dos poluentes.

Mollah *et al.* (2004) afirmaram que, no processo de EC, o aumento do nível da turbulência pode proporcionar um o transporte de massa mais eficiente como também ajudar a reduzir a passivação das placas dos eletrodos.

Ainda, segundo Mollah *et al.*, (2004), as bolhas de gás oxigênio e hidrogênio produzidas durante a EC, são esferas com propriedade isolantes, e se estas acumularem-se na superfície do eletrodo irá aumentar a resistência elétrica do eletrodo e, como resultado, maior diferença de potencial deverá ser utilizada para alcançar melhor eficiência de remoção. Assim, para minimizar ou eliminar o acúmulo de bolhas em torno dos eletrodos, o nível de velocidade de agitação dentro do reator deverá ser suficiente.

2.6.3.4 Espaçamento entre as placas ou eletrodos

A relação entre o espaçamento entre as placas e à eficiência de remoção dos poluentes diverge muito dentre os estudos encontrados na literatura.

Nanseau-Njiki *et al.*, (2009), no estudo de EC de uma solução aquosa de mercúrio (II) avaliaram a influência da distância entre os eletrodos, variando o intervalo de 1 a 5 cm. Os experimentos realizados mostraram que o aumento da distância entre os eletrodos, aumentou ligeiramente a remoção do poluente e isto foi observado quando se utilizaram eletrodos de ferro como também de alumínio. Um comportamento semelhante foi observado por Daneshvar, Sorhabi e Kasiri (2004),

durante o tratamento da solução do corante ácido Vermelho 14, variando o intervalo da distância de 0,5 à 3,0 cm. Isto foi explicado a partir do fato de que o campo elétrico, o qual depende da distância entre os eletrodos, diminui à medida que esta distância aumenta, provocando um movimento mais lento dos íons gerados e dessa forma existirá um tempo maior para que o hidróxido de metal gerado aglomere-se para formar os flocos resultando em um aumento na eficiência de remoção do poluente da solução. Enquanto que, com uma menor distância, devido à elevada atração eletrostática, os flocos formados podem ser desconstruídos pela colisão de um com o outro (DANESHVAR; SORHABI; KASIRI, 2004).

Já no estudo realizado por Modirshahla, Behnajady e Kooshaiian (2007), utilizando a EC para a remoção de Tartrazina (corante ácido Amarelo 23) foi observado o efeito contrário. Com o aumento da distância entre os eletrodos de 0,5 para 3 cm, a eficiência de remoção diminuiu cerca de 27%. Modirshahla, Behnajady e Kooshaiian (2007) relataram que, uma vez que a distância entre os eletrodos aumenta, a corrente elétrica diminui. Para atingir uma certa densidade de corrente, a tensão então, deve ser aumentada. Com o aumento da distância, menor interação com íons de hidróxidos poliméricos é esperada. Comportamento semelhante foi observado por Mondal *et al.*, (2013), os quais aplicaram a EC para o tratamento do efluente de banho de estampagem têxtil variando os valores de espaçamento entre os eletrodos de 0,5 à 2,5 cm. Os resultados mostraram que a diminuição do espaçamento entre as placas promoveu uma maior remoção de DQO e cor do efluente.

No estudo de Phalakornkule *et al.*, (2009), o qual abordava a EC para o tratamento de corantes das classes reativo e disperso, a variação da distância entre os eletrodos (5-12 mm) não influenciou na eficiência de remoção. Porém, a variação da distância influenciou no consumo de energia elétrica, o qual foi mais baixo para uma distância de 8 mm, seguido em ordem crescente pelas distâncias de 12 mm e 5 mm. A explicação para o que ocorreu foi que nos eletrodos espaçados por 5 mm partículas sólidas e bolhas ficaram acumuladas entre o ânodo e o cátodo, resultando em uma resistência elétrica mais elevada.

Segundo Daneshvar, Oladegaragoze e Djafarzadeh (2006); Modirshahla, Behnajady e Kooshaiian (2007), a variação da eficiência de remoção de cor em

função da distância entre os eletrodos vai depender da natureza dos poluentes, da configuração do eletrodo e das condições do processo hidrodinâmico.

De acordo com Giordano e Barbosa Filho (2000), a eficiência do processo está relacionada com a distância entre as placas, pois a distância é proporcional à resistência elétrica da solução, oferecida à passagem da corrente. O aumento da resistência elétrica encarece o processo eletrolítico, pois ocorre um desperdício de energia, sendo necessário investigar a distância ótima que promova a reação, mas que também diminua o número de pares de eletrodos a serem confeccionados, reduzindo assim os custos com matéria-prima (RAMALHO, 2008).

No que se refere ao custo de operação da unidade, Crespilho e Rezende (2004) recomendam a utilização de maior espaçamento entre os eletrodos, quando a condutividade do efluente for relativamente alta. Enquanto que, em situações de valor de condutividade moderado, recomenda-se usar um menor afastamento entre os eletrodos, pois isso reduzirá o consumo de energia sem alterar a eficiência do processo de EC.

2.6.4 Estudos sobre a EC no tratamento de efluentes têxteis

A partir da revisão bibliográfica realizada, verificou-se que são encontrados com maior frequência estudos em que se aplicam a EC em soluções sintéticas de corantes têxteis, quando comparado à aplicação em efluentes têxteis reais. Logo, além de possibilitar a aproximação às condições reais, este também foi um dos motivos para a escolha do próprio efluente têxtil como matriz para tratamento do presente trabalho. A seguir foram descritos, resumidamente, alguns desses estudos:

A EC do corante Laranja II foi realizada por Mollah *et al.*, (2009), através de eletrodos sacrificiais de alumínio sob condições variáveis de concentração de corante, densidade da corrente, taxa de fluxo, condutividade e pH inicial da solução do corante, a fim de otimizar os parâmetros de operação para a máxima eficiência de descoloração. O valor máximo obtido foi de 94,5% de remoção de cor nas seguintes condições: concentração de corante = 10 ppm, densidade de corrente = 160 A/m², pH inicial=6,5, condutividade = 7,1 mS/cm, taxa de fluxo=350 mL/min e concentração de NaCl adicionado=4,0 g/L.

Parsa, Vahidian e Abbasi (2011), empregaram o processo de EC para a degradação de uma solução aquosa (50 mg.L^{-1}) do corante ácido Brown 14 nas escalas de bancada e piloto. De acordo com os resultados deste estudo o alumínio apresentou uma operação melhor do que o ferro como ânodo. As condições mais adequadas para a degradação do corante ácido Brown 14 foram: NaCl como eletrólito suporte com concentração de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$; pH natural de 6,4 e tensão aplicada de 2 V. Com as condições ótimas para o reator de bancada após 18 min, 91% e 87% do teor de corante e DQO da solução foram removidos, respectivamente. Em última análise, quando utilizou-se o reator em escala piloto, após cerca de 200 min, 80% e 64% do teor de corante e DQO foram removidos, respectivamente. Concluiu-se neste estudo que o processo de EC é promissor no que diz respeito ao tratamento de efluentes contendo corantes azo.

Mondal *et al.*, (2013) aplicaram o sistema de EC em modo batelada, utilizando eletrodos de alumínio para o tratamento de efluente de banho de estampagem têxtil. A partir das condições experimentais ótimas obtidas (pH=6,6; distância entre os eletrodos=0,5 cm; tempo=102 min e densidade de corrente= $19,51 \text{ mA/cm}^2$), foram alcançados percentuais de remoção de 94% para DQO e 99,7% para cor.

Phalakornkule *et al.*, (2009) investigaram a eficiência da EC utilizando eletrodos de ferro e de alumínio na remoção de cor de águas residuais têxteis sintéticas e reais. Foram utilizadas soluções têxteis sintéticas de 100 mg/L , do corante Azul Reativo 140 e do corante Vermelho Disperso 1. Neste estudo, os dados de consumo de energia e de eficiência de remoção se mostraram superiores para o eletrodo de ferro. Para o Vermelho Disperso 1, o conjunto de eletrodos com ânodos combinados também se mostrou um meio eficaz de tratamento. Embora os valores adequados de alguns parâmetros fossem diferentes para cada corante, foi determinado um conjunto de valores dos parâmetros de funcionamento que podem ser utilizados para tratar separadamente cada corante e uma mistura destes corantes, alcançando uma remoção de cor maior que 95%: ânodos de ferro, distância entre os eletrodos de 8 mm e densidade de corrente de 30 A/m^2 para o período de 5 min de EC. No entanto, a remoção da cor das águas residuais provenientes do beneficiamento têxtil foi considerada mais complicada do que das soluções sintéticas têxteis, pois com o conjunto de parâmetros operacionais

utilizados, um entre cinco testes falharam no tratamento das águas residuais têxteis. Concluiu-se que um estudo adicional seria necessário para compreender o problema, a fim de aumentar o desempenho da viabilidade técnica de EC para águas residuais têxteis, diante do alto potencial para degradação de corantes.

No trabalho realizado por Kabdaşlı *et al.*, (2008), foi investigada a aplicação da EC com eletrodos de alumínio e aço inoxidável para um efluente simulado de banho de corante reativo, com a distância entre os eletrodos fixada em 3 mm. Uma mistura de corantes e produtos químicos auxiliares, em vez de um único corante foi utilizada para refletir as condições reais de tingimento reativo. Verificou-se através dos estudos experimentais que a EC usando eletrodos de aço inoxidável em particular foi mais eficaz para a redução da cor. O composto Na_2CO_3 reduziu significativamente a eficiência do processo, tanto em termos de cor e de DQO. Um efeito negativo na eficiência de remoção de DQO também foi observado para o agente sequestrante. Por outro lado, o aumento da concentração de NaCl não só aumentou as eficiências de remoção de cor e DQO, mas também compensou os efeitos adversos de Na_2CO_3 e do agente sequestrante sobre o processo de EC. Os mecanismos dominantes para a remoção de cor e DQO do efluente de banho reativo por EC mostraram-se ser coagulação e adsorção em valores de pH acima de 11.

Eyvaz *et al.*, (2009) realizaram um estudo com a aplicação da EC utilizando eletrodos de alumínio, a partir de dois modos diferentes de fonte de alimentação (CC e CAP) nas soluções aquosas de dois tipos de corantes têxteis (Amarelo Procion e Amarelo Dianix). Os maiores percentuais de remoção de COT e cor foram obtidos quando se utilizou o modo CAP, para ambas as soluções de corantes. Os quais, para o Amarelo Procion foram: 57% de remoção de COT e 63% de remoção de cor. Enquanto para o Amarelo Dianix, foram atingidos 89% e 99,9% de remoção de COT e cor, respectivamente.

2.7 Planejamento Experimental

A aplicação de planejamentos experimentais envolvendo métodos estatísticos vem tornando-se mais frequente em atividades científicas e industriais por proporcionar, principalmente, o alcance das informações procuradas mais rapidamente e com um menor custo.

Na otimização da maioria dos processos físico-químicos existe a necessidade de ajustar muitas variáveis para o estabelecimento das melhores condições de operação a fim de se alcançar o resultado pretendido. A metodologia de otimização clássica ou univariada, apesar de ser simples e de fácil interpretação, possui a desvantagem de permitir a otimização de um fator ou parâmetro por vez, fixando-se um determinado valor de um fator e variando os níveis dos outros fatores envolvidos no processo, além de não possibilitar uma previsão para uma experiência que não foi realizada. Enquanto que, utilizando-se a otimização multivariada, na qual os recursos matemáticos e estatísticos são envolvidos, é possível que todos os fatores sejam variados simultaneamente, de forma que se houver alguma interação entre eles, esta será reconhecida. Segundo Calado e Montgomery (2003), o planejamento fatorial é a única maneira de prever interação entre os fatores. Para isto, tem sido de aplicação bastante relevante, a metodologia de superfície de resposta, desenvolvida pelo inglês George Edward Pelham Box em 1950.

2.7.1 Otimização das condições experimentais: Metodologia de Superfícies de Resposta (MSR)

Teófilo e Ferreira (2006), definiram o termo otimizar, como encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, ou seja, encontrar a região ótima na superfície definida pelas variáveis. A metodologia de superfície de resposta (MSR) consiste em um conjunto de técnicas matemáticas muito úteis quando se quer avaliar a influência das variáveis independentes (fatores) sobre uma variável dependente (variável resposta). Esse conjunto de técnicas permite obter curvas que ilustram o comportamento da variável resposta para diversas combinações das variáveis independentes. A MSR é capaz de avaliar a significância relativa de muitos fatores que são afetados por interações complexas (MURAT, 2002).

A MSR pode ser dividida em duas etapas: modelagem e deslocamento, as quais podem ser repetidas até atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos) a respostas obtidas com planejamentos fatoriais ou planejamentos fatoriais ampliados. (BARROS NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2010). Nesta 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 exhibe uma curvatura próxima do ótimo (MAIA, 2014).

De acordo com Barros Neto, Scarmínio e Bruns (2010), o deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada. No deslocamento os níveis dos fatores selecionados são ajustados 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 (MAIA, 2014).

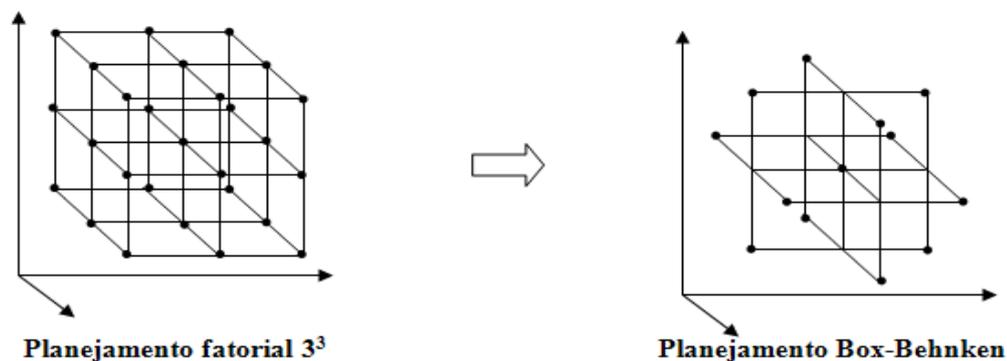
Estabelecido o modelo matemático significativo, as condições ótimas são determinadas, ou seja, os níveis dos fatores anteriormente selecionados e importantes ao processo (MYERS; MONTGOMERY, 1995). Por fim, o modelo matemático obtido é testado com a realização de experimentos nas condições otimizadas e os resultados determinados em análises são comparados com os valores preditos pela equação do modelo (ZHUANG *et al.*, 2006).

2.7.1.1 Planejamento Box-Behnken

O planejamento Box-Behnken consiste em um delineamento fatorial incompleto (KAMMOUN; NAILI; BEJAR, 2008), o qual se baseia na metodologia de superfícies de resposta para a otimização de processos. Este delineamento foi estabelecido por Box e Behnken em 1960, e é obtido pela subtração de pontos de um planejamento fatorial de três níveis original (MASSART *et al.*, 1997), como pode ser visualizado na Figura 5.

Para dar início a um delineamento Box-Behnken (DBB) é necessário a definição dos fatores ou parâmetros que serão estudados, conhecidos também como variáveis independentes e dos seus respectivos intervalos de variação, os níveis. O parâmetro em relação ao qual o processo será otimizado é definido como resposta ou variável dependente, pois a mesma poderá sofrer influência das outras variáveis envolvidas.

Figura 5 – Obtenção dos pontos experimentais para a matriz Box-Behnken a partir de um planejamento fatorial de três níveis para três variáveis.



Fonte: MASSART *et al.*, 1997.

De acordo com o desenho acima (Figura 5), considerando que os vértices do cubo correspondem aos valores máximos e mínimos das variáveis em estudo, o DBB consiste em estudar o ponto central do cubo e o ponto médio dos extremos da região em estudo. Diante disso, o DBB apresenta a vantagem de evitar a realização de experiências nas condições extremas, uma vez que as combinações propostas pelo modelo não consideram o estudo dos fatores nos seus limites mais altos e mais baixos simultaneamente, evitando a ocorrência de resultados insatisfatórios.

Através do DBB é possível obter como informações, os efeitos principais das variáveis ou individuais e os efeitos de interações entre as variáveis avaliadas duas a duas.

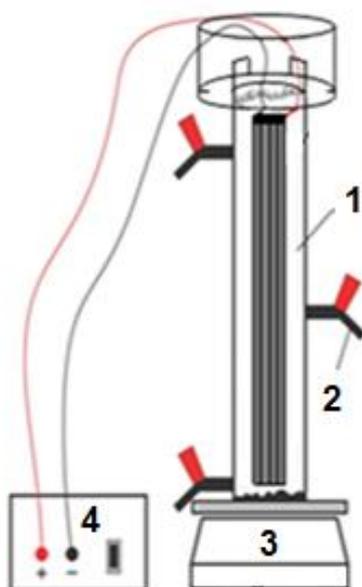
Esta técnica permite eficiência no processo experimental através do uso de métodos estatísticos na análise dos dados obtidos, resultando em objetividade científica nas conclusões (SANTANA, 2007). Além disso, o DBB permite a redução do número de experimentos, do tempo de trabalho laboratorial e um conseqüente menor consumo de reagentes, traduzindo-se numa diminuição dos custos associados à mão de obra (MOTA, 2011). Desta forma, com o DBB é possível obter um modelo matemático apropriado para descrever certo fenômeno, utilizando o mínimo possível de experimentos.

3 METODOLOGIA

3.1 Sistema experimental

O sistema eletrolítico foi composto por: um reator ou célula eletrolítica de bancada, um conjunto de eletrodos metálicos, uma fonte de tensão elétrica, um circuito elétrico, um medidor de consumo de energia (wattímetro), um multímetro digital e um agitador magnético. O reator de EC foi operado em batelada, conforme apresentado na Figura 6, e montado no Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LPOA), localizado no Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará – UFC.

Figura 6 – Esboço do experimento de EC utilizado na pesquisa.



Fonte: Adaptado de Maia (2014).

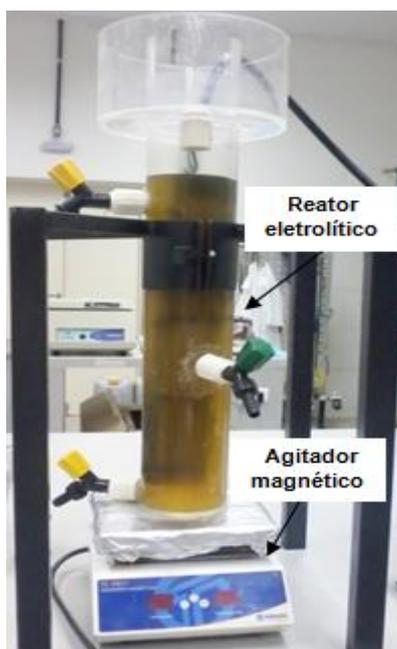
Legenda: 1- Conjunto de eletrodos; 2-Torneira de coleta; 3 - Agitador magnético 4.Fonte de tensão.

O reator eletrolítico foi construído em formato cilíndrico, de acrílico, com dimensões de 60,0 cm de altura e 10,0 cm de diâmetro, resultando em um volume total de 4.710 cm³, conforme apresentado na Figura 7. Circundando a sua parte superior (topo) foi instalado um compartimento, também em formato cilíndrico, o qual tem como função coletar o material flotado (escuma) formado, impedindo-o de transbordar. O material acrílico foi preferido por possibilitar um melhor acompanhamento dos processos eletrolíticos envolvidos através da sua

transparência. Quanto ao formato cilíndrico, foi utilizado a fim de proporcionar uma excelente área de contato do efluente com os eletrodos, como também evitar cantos “mortos” dentro do reator, como acontece em reatores de formato tipo tanque (cúbico).

Para os experimentos em que a agitação foi requerida, utilizou-se um agitador magnético fabricado pela Tecnal[®] TE-0851[™], como ilustra a Figura 7.

Figura 7 – Reator eletrolítico e agitador magnético.



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

A coleta das alíquotas de efluente tratado foi realizada na torneira localizada na parte mediana do reator.

Os conjuntos de eletrodos utilizados foram compostos por 4 placas de aço inoxidável do tipo 304 (Figura 8), conectadas por um arranjo bipolar em série (Figura 4-c), cada uma medindo 5 x 40 x 0,3 cm, resultando numa área superficial total de 800 cm². Cada conjunto foi feito com um espaçamento específico entre as placas, conforme foi necessário para as investigações envolvidas neste trabalho, apresentados nos itens 3.2.1 e 3.2.3.

A composição química do aço inoxidável utilizado (tipo 304) encontra-se na Tabela 1.

Figura 8 – Conjuntos de eletrodos utilizados nos ensaios de EC com espaçamentos de (1,0); (5,5) e (10,0) mm.



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Tabela 1 – Percentual da composição química do aço inoxidável 304 utilizado nos experimentos de EC.

Composição química - Aço inoxidável 304 (%)							
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Fe
0,08	2,00	1,00	0,045	0,03	18,00	8,00	70,84

Fonte: Associação Brasileira do Aço Inoxidável, 2014.

A potência consumida pelo sistema de EC foi monitorada por meio de um wattímetro da marca Wanf (Figura 9-b).

O tipo de corrente elétrica empregado neste trabalho, de acordo com Abdala Neto (2012), foi elaborado com o intuito de provocar a geração de um campo elétrico uniformemente variado. Para isto, foi utilizada uma fonte de tensão elétrica Hayama[®] HY-1320 Plus[™] 220 V - 13,8 V 20 A (Figura 9-a), conectada a um circuito elétrico capaz de gerar pulsos de corrente, caracterizando-se como uma forma de aplicação de corrente contínua pulsada (CCP). Este circuito elétrico foi configurado para emitir elétrons, em uma faixa de frequência regulável de 0 a 2200 Hz, aos eletrodos submersos no efluente. Por outro lado, as moléculas presentes possuem também sua faixa de frequência vibratória natural, 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. A isto se denomina de frequência natural da matéria, portanto desde planetas a átomos possuem elasticidade própria e vibram em uma ou mais frequência natural (ABDALA NETO, 2012).

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 *et al.* 2011; TIPLER; MOSCA, 2009). Abdala Neto (2012) explicou que isto se caracteriza como um fenômeno de ressonância e ocorre quando a frequência de vibração forçada de uma determinada matéria se iguala à frequência natural desta. Este efeito só é alcançado quando é empregada uma força capaz de trazer a matéria a sua posição original e energia suficiente para mantê-lo vibrando. (ABDALA NETO, 2012).

Figura 9 – a) fonte de tensão; b) medidor de consumo de energia (wattímetro).



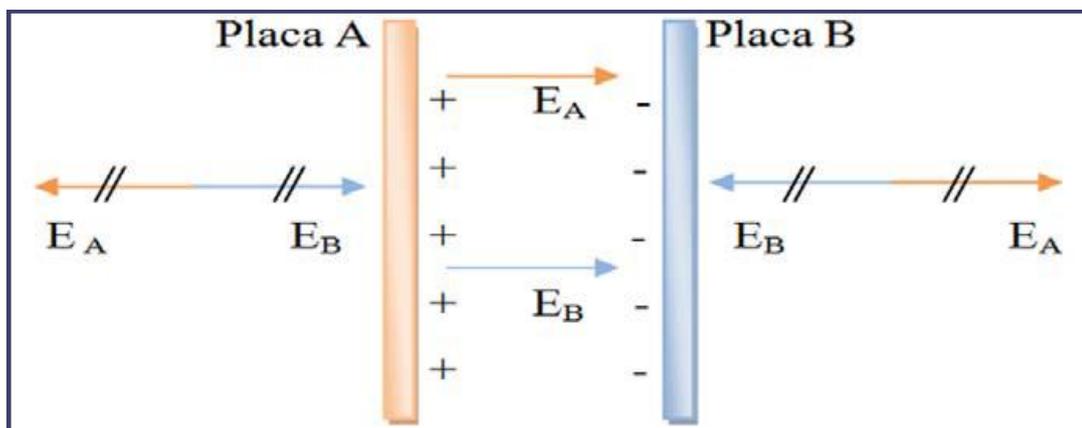
Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Abdala Neto (2012) relatou que o processo eletrolítico baseado nestes princípios físicos pode apresentar muitas vantagens em comparação com a eletrólise por corrente contínua, pois, além de seguir os aspectos inerentes do campo uniforme, o mesmo poderá ser favorecido de acordo com a frequência dos pulsos aplicada, através do fenômeno de ressonância, avaliando a possibilidade de romper ligações moleculares mais facilmente e em um tempo menor e ainda, diminuir o consumo de energia elétrica.

O campo elétrico é uma propriedade física estabelecida em todos os pontos do espaço que estão sob a influência de uma carga elétrica (TIPLER; MOSCA 2009; BISCUOLA; BÔAS; DOCA, 2007). No reator eletrolítico, o campo elétrico foi provocado entre placas metálicas submersas no efluente, de modo a exercer um torque nas moléculas polares, como as 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-espaço, um campo elétrico, tendo, em todos os pontos, a mesma intensidade, direção e o mesmo sentido (ABDALA NETO, 2012).

Na Figura 10, é apresentada a representação gráfica do campo elétrico uniforme contendo linhas de força retas e 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 10 – Linhas de um campo elétrico uniforme entre placas planas.



Fonte: Adaptado de Biscuola, Bôas e Doca, 2007.

3.2 Planejamento Experimental

Visando obter as condições operacionais ótimas para a remoção de cor, turbidez e DQO do efluente têxtil utilizando o processo de EC com CCP foi realizado um planejamento experimental a partir de recursos estatísticos e matemáticos. Este foi dividido nas seguintes etapas:

- a) Etapa 1: Seleção dos fatores e níveis para a construção da matriz do delineamento de Box-Behnken (DBB);

- b) Etapa 2: Obtenção dos modelos a partir dos resultados experimentais do DBB e análise estatística;
- c) Etapa 3: Validação do modelo obtido para a remoção de DQO com um conjunto adicional de dados experimentais e nova amostra;
- d) Etapa 4: Construção dos gráficos de superfícies de resposta e de contorno, demonstrando as condições ótimas de operação para a remoção de cor, turbidez e DQO.

Todos os cálculos contemplados nestas etapas foram realizados com auxílio do software R (R CORE TEAM, 2014). A seguir, os itens 3.2.1 a 3.2.4, abordam uma descrição mais detalhada de cada uma delas.

3.2.1 Seleção dos fatores e níveis para a construção da matriz do DBB.

Diante da revisão bibliográfica realizada, os parâmetros velocidade de agitação e espaçamento entre os eletrodos destacam-se dentre os parâmetros citados na última década como interferentes do processo de EC. Estas duas variáveis podem influenciar diretamente na eficiência e de forma indireta nos custos desse tipo de tratamento.

Enquanto que, o parâmetro frequência dos pulsos, apresenta-se como uma variável fundamental para o presente estudo em particular, pois, segundo o princípio da superposição de ondas (descrito no item 3.1), o qual foi tomado como base para a aplicação da EC com a possível geração do campo uniformemente variado, dependendo dos níveis utilizados de frequência, poderá ocorrer a interferência construtiva ou não. Logo, estes parâmetros foram definidos como variáveis independentes para serem investigadas sobre o percentual de remoção de cor, turbidez e DQO, através do DBB.

Este tipo de delineamento caracteriza-se por um planejamento de experimentos com 3 níveis dos fatores: baixo (-1), médio (0) e alto (+1), para a estimativa de coeficientes em um polinômio de segundo grau.

Na Tabela 2, apresentam-se os valores codificados e não codificados dos níveis dos fatores selecionados.

Tabela 2 – Fatores e níveis do planejamento fatorial Box-Behnken.

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Velocidade de agitação (rpm)	0	200	400
Frequência dos pulsos (Hz)	600	1400	2200
Espaçamento entre os eletrodos (mm)	1	5,5	10

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Segundo Aslan e Cebeci (2007), o número mínimo de experimentos (N) necessários para o desenvolvimento do DBB é definido de acordo com a Equação 9:

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (9)$$

Onde k é o número de fatores ou variáveis independentes e C_0 é o número de replicatas do ponto central.

Dessa maneira, como foram selecionados três fatores e realizadas quatro repetições do ponto central para o presente planejamento, o mesmo resultou em um número total de 16 experimentos. Todos os experimentos foram realizados em duplicata, totalizando 32 experimentos. As respostas ou variáveis dependentes, Y_1 , Y_2 e Y_3 , foram expressas como a média simples dos valores do percentual de remoção de cor, turbidez e DQO, respectivamente, obtidos nas replicatas de cada experimento.

De acordo com a Tabela 3, apresenta-se a matriz codificada do planejamento fatorial com os três níveis (-1, 0 e 1) utilizados para as variáveis independentes: velocidade de agitação, frequência dos pulsos e espaçamento entre os eletrodos, X_1 , X_2 e X_3 respectivamente.

Tabela 3 – Matriz codificada do Delineamento de Box-Behnken.

Exp	Fatores			Respostas (Percentual de remoção %)		
	X ₁	X ₂	X ₃	Cor	Turbidez	DQO
1	-1	-1	0	Y _{1,i}	Y _{2,i}	Y _{3,i}
2	1	-1	0			
3	-1	1	0			
4	1	1	0			
5	-1	0	-1			
6	1	0	-1			
7	-1	0	1	.	.	.
8	1	0	1	.	.	.
9	0	-1	-1	.	.	.
10	0	1	-1	.	.	.
11	0	-1	1			
12	0	1	1			
13	0	0	0			
14	0	0	0			
15	0	0	0			
16	0	0	0	Y _{1,n}	Y _{2,n}	Y _{3,n}

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

3.2.2 Modelagem e análise estatística

A partir dos resultados experimentais, foi possível a elaboração dos modelos matemáticos a partir do método dos mínimos quadrados ordinários. Este método é utilizado para estimar os coeficientes ($\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$) do modelo utilizado na modelagem da resposta Y, de tal forma que a soma dos quadrados dos resíduos seja a menor possível. A fórmula geral da equação aplicada à remoção de cor, turbidez e DQO individualmente, é apresentada a seguir (Equação 10):

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \varepsilon \quad (10)$$

Onde:

- Y₁ é a variável dependente;
- x₁, x₂, x₃ são os níveis codificados das variáveis independentes;
- β 's são os coeficientes estimados pelo método dos mínimos quadrados;
- ε é o resíduo que mede o erro experimental.

Com a obtenção dos estimadores de mínimos quadrados, foi realizada a avaliação da validade da suposição de normalidade dos resíduos. Pois, a análise de

regressão baseia-se também, em que os erros seguem uma distribuição normal. De acordo com Jacobi, Souza e Pereira (2002), a condição de normalidade dos resíduos é fundamental para a definição de intervalos de confiança e testes de significância.

Nesta etapa, realizou-se o estudo do efeito das variáveis independentes e suas interações sobre as variáveis-resposta, bem como a verificação da significância estatística dos modelos.

3.2.3 Validação do modelo obtido para a remoção de DQO com um conjunto adicional de dados experimentais e nova amostra

Como dentre os três parâmetros avaliados no estudo de otimização (cor, turbidez e DQO), o parâmetro DQO é o que está inserido nos padrões de lançamento exigidos pela legislação ambiental vigente (Portaria n.º154/2002 da Superintendência Estadual do Meio Ambiente - SEMACE), optou-se validar o seu modelo matemático também com um conjunto adicional de dados experimentais intermediários, porém pertencentes ao mesmo domínio das variáveis de entrada do planejamento Box-Behnken, utilizando uma amostra de efluente têxtil de composição diferente da utilizada para a obtenção do mesmo. Este estudo foi composto por 8 experimentos, realizados em duplicata. Os níveis utilizados apresentam-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Experimentos com os fatores e níveis do estudo de validação do modelo para a remoção de DQO com um conjunto adicional de dados e nova amostra.

EXP	Agitação (rpm)	Frequência (Hz)	Espaçamento (mm)
1	100	1000	3
2	100	1800	3
3	300	1000	3
4	300	1800	3
5	100	1000	7,5
6	100	1800	7,5
7	300	1000	7,5
8	300	1800	7,5

Fonte: Elaborada pela autora (2015). Legenda: EXP=Experimento.

Os percentuais de remoção de DQO obtidos nos experimentos foram então, comparados com os valores calculados a partir do modelo polinomial gerado para a verificação da validade do mesmo.

3.2.4 Construção dos gráficos de superfícies de resposta e de contorno

Os gráficos de superfícies de resposta e de contorno foram construídos com o intuito de visualizar a região ótima definida pelas variáveis, ou seja, verificar os valores das variáveis que produziram a melhor resposta desejada para a remoção de cor, turbidez e DQO do efluente têxtil a partir do processo de EC com CCP.

3.3 Procedimento Experimental

3.3.1 Coleta e preservação das amostras

Para a execução dos experimentos de EC foi coletado o efluente resultante da etapa de beneficiamento têxtil de uma indústria de redes de dormir localizada no município de Jaguaruana, interior do estado do Ceará.

Foram realizadas duas amostragens, de maneira simples, denominadas de (A1) e (A2). Na A1, coletou-se o volume requerido de 100L de efluente para a realização de todos os experimentos que fizeram parte da etapa de otimização do processo de EC, a fim de não comprometer a confiabilidade e representatividade dos dados gerados. Na A2, de forma análoga, coletou-se o volume necessário de 50L de efluente, para a utilização em todos os experimentos da etapa de validação do modelo descritivo da remoção de DQO utilizando um conjunto adicional de dados experimentais. Em ambas, o efluente foi preservado de acordo com a Agência Nacional das Águas (ANA) e a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) (2011), através do Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras.

3.3.2 Caracterização físico-química do efluente bruto e verificação da eficiência do tratamento com as condições operacionais ótimas

As análises físico-químicas, apresentadas na Tabela 5, foram realizadas no Laboratório de Saneamento (LABOSAN) e no Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará. Estas foram realizadas com o efluente bruto e com o efluente tratado resultante do experimento de EC com as condições ótimas de operação.

As análises foram realizadas em duplicata e os parâmetros físico-químicos foram determinados segundo metodologias recomendadas pela American Public Health Association (APHA, 2005), conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Análises e métodos analíticos descritos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

PARÂMETRO	MÉTODO ANALÍTICO
pH	4500 H ⁺ B Eletrométrico
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	2510 B Eletrométrico
Turbidez (UNT)	2130 B Nefelométrico
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	5220 D Colorimétrico com Refluxo fechado
Cloreto (mg.L ⁻¹)	4500 B Cl ⁻ Argentimétrico
SST (mg.L ⁻¹)	2540 D Sólidos Suspensos Totais 103-105°C
Materiais sedimentáveis (ml.L ⁻¹)	2540 F Cone Imhoff
Cromo total (mg.L ⁻¹)	3111 B Absorção atômica
Ferro solúvel (mg.L ⁻¹)	3111 B Absorção atômica
Manganês dissolvido (mg.L ⁻¹)	3111 B Absorção atômica
Níquel (mg.L ⁻¹)	3111 C Absorção atômica
Sulfato (mg.L ⁻¹)	4500 E SO ₄ ²⁻ Turbidimétrico
Sulfeto total (mg.L ⁻¹)	4500 E S ²⁻ Iodométrico
Alcalinidade total (mg.CaCO ₃ L ⁻¹)	2320 B Titulação e eletrométrico
Bicarbonato (mg HCO ₃ ⁻ .L ⁻¹)	2320 B Titulação e eletrométrico
Carbonato (mg CO ₃ ²⁻ .L ⁻¹)	2320 B Titulação e eletrométrico

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Além dos parâmetros apresentados anteriormente, também foram verificados o potencial de oxidação-redução (ORP), a cor verdadeira, o nitrogênio total e a presença de materiais flutuantes ou não.

O potencial de oxidação-redução (ORP) foi medido através do método eletrométrico, a partir de uma sonda multiparamétrica de marca HANNA, modelo HI9829.

A cor verdadeira foi analisada através da leitura da absorbância na faixa de 200-850 nm em um espectrofotômetro UV-Vis. Enquanto a presença ou não de sólidos flutuantes foi analisada visualmente.

A determinação do teor de nitrogênio total foi realizada no Laboratório de Tecnologia da Biomassa, localizado na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) utilizando os princípios da combustão quimiluminescente oxidativa através do analisador de nitrogênio total TNM – 1, da marca Shimadzu, o qual é acoplado ao equipamento TOC – V_{CPN}.

Os metais ferro, cromo, níquel e manganês foram selecionados para análise por serem os principais constituintes do material dos eletrodos utilizados (aço inox 304) (Tabela 1), como também constarem como parâmetros para descarte nas legislações ambientais vigentes.

3.3.3 Ensaios de toxicidade aguda com sementes de *Lactuca sativa*.

Algumas organizações internacionais como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e a Organização para a Cooperação Econômica e Desenvolvimento (OECD), desenvolveram normalizações para ensaios de toxicidade com plantas (KERN, 2012). O National Water Research Institute, localizado no Canadá, recomenda o emprego de sementes de alface em testes de toxicidade de efluentes, solos ou sedimentos, devido ao crescimento rápido e a pouca reserva de energia necessária para sua germinação (PALÁCIO *et al.*, 2012).

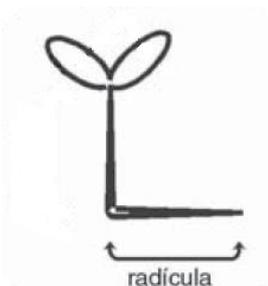
O ensaio de toxicidade aguda utilizando sementes de alface (*Lactuca sativa*) avalia o efeito tóxico das amostras sobre a germinação e alongação da raiz, que pode apresentar sensibilidade a diferentes compostos, em diferentes níveis.

O procedimento utilizado baseou-se na metodologia proposta por Sobrero e Ronco (2004). Os ensaios foram conduzidos utilizando sementes de alface da variedade Babá de Verão (Manteiga), as quais foram expostas às

diferentes concentrações dos efluentes bruto e tratado (100%, 75%, 50%, 10% e 1%), a fim de avaliar tanto os efeitos letais por meio da não germinação das sementes como os efeitos subletais por meio do desenvolvimento das radículas. Para isto, as sementes foram semeadas utilizando placas de Petri e em triplicata para cada concentração testada. Cada placa foi preparada colocando-se um papel de filtro na base, onde se adicionou 4 mL de amostra do efluente e com o auxílio de uma pinça, 20 sementes foram dispostas de maneira equidistante de modo que houvesse espaço suficiente entre elas para permitir o crescimento das raízes. Após este preparo, as placas foram imediatamente fechadas para evitar a perda de umidade e envoltas por um papel escuro para a proteção contra a luz e acondicionadas a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, por 120 horas (5 dias). Para cada ensaio água destilada foi utilizada como controle negativo. Em paralelo, foram realizados testes de sensibilidade com o cloreto de sódio (NaCl), representando o controle positivo. Tomando-se como base a solução de NaCl $9,16 \text{ g.L}^{-1}$ foram realizadas as diluições de: 50, 25 e 10%, seguindo o mesmo procedimento dos ensaios com amostra. A concentração da solução de NaCl 100% ($9,16 \text{ g.L}^{-1}$) foi definida de forma a tentar aproximá-la da concentração de NaCl que provavelmente o efluente puro continha, calculada a partir da quantidade de íons Cl^- analisada, para fins de comparação.

Terminado o tempo de exposição, foi quantificado o número de sementes que germinaram normalmente, considerando como critério, o aparecimento efetivo da raiz e medidos cuidadosamente os comprimentos das radículas (Figura 11) de cada uma das plântulas.

Figura 11 – Esquema de plântula de *L. sativa* ao finalizar o período de exposição.



Fonte: Adaptado de Sobreiro e Ronco (2004).

A partir dos dados de germinação e comprimento de radícula, foi calculado o Índice de Crescimento Relativo (ICR) de acordo com Alvarenga *et al.*,

(2007) e o Índice de Germinação (IG) de acordo com Zucconi *et al.*, (1985, *apud* Young *et al.*, 2012), para uma análise da influência dos efluentes. O cálculo desses valores foi feito seguindo as Equações (11) e (12) a seguir:

$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad (11)$$

$$IG = ICR \times \left(\frac{SGA}{SGC} \right) \times 100 \quad (12)$$

Onde, CRA é o Comprimento da Radícula na Amostra, CRC é o Comprimento da Radícula no Controle Negativo, SGA é o número de Sementes Germinadas da Amostra e SGC é o número de Sementes Germinadas no Controle Negativo.

Segundo Young *et al.*, (2012), os valores de ICR são classificados em três categorias de acordo com os efeitos de toxicidade observados:

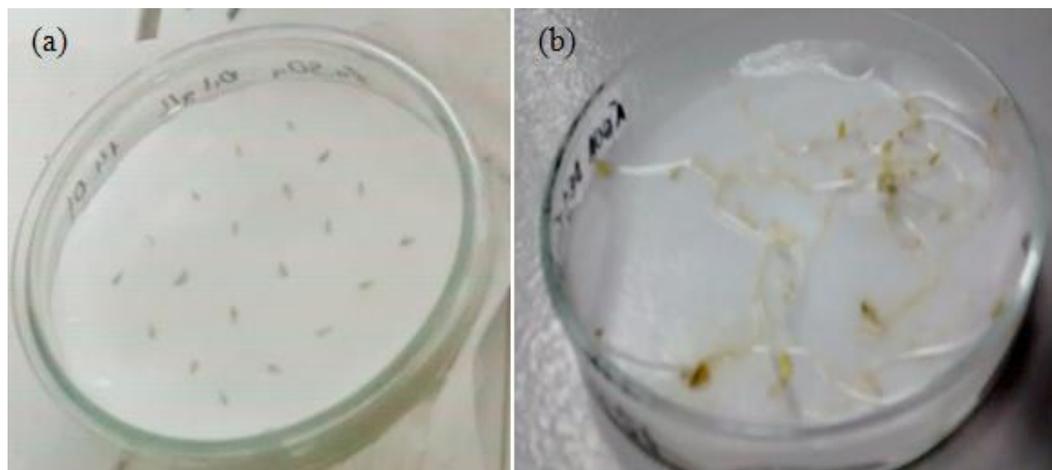
- a) Inibição do Crescimento da Raiz (I): $0 < x < 0,8$
- b) Efeitos não significativos (ENS): $0,8 \leq x \leq 1,2$
- c) Estimulação do Crescimento da Raiz (ECR): $x > 1,2$

Onde x é o valor obtido para ICR.

A menor concentração aproximada que apresenta um efeito significativo de toxicidade foi calculada com auxílio do software Excel através de regressão polinomial.

A metodologia utilizada foi resumidamente descrita no quadro a seguir (Tabela 6), enquanto a Figura 12 (a) - (b) ilustra uma placa de Petri com as sementes antes do início do ensaio e com as radículas desenvolvidas de *Lactuca sativa* após o ensaio, respectivamente.

Figura 12 – (a) Sementes de *Lactuca sativa* antes do início do teste; (b) Plântulas de *Lactuca sativa* após o teste com o controle negativo.



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Tabela 6 – Condições gerais utilizadas no ensaio de germinação e desenvolvimento de *L. sativa* e critérios de aceitabilidade.

Tipo de ensaio	Estático
Temperatura	25 ± 1°C
Volume da solução	4,0 mL
Número de réplicas	3
Número de sementes por réplica	20
Substrato	Papel de filtro qualitativo
Água de diluição	Água destilada
Recipiente do ensaio	Placa de Petri (diâmetro 9,5 cm)
Duração	120 horas
Controle negativo	Água destilada
Controle positivo	NaCl
Efeito avaliado	Número de sementes germinadas e comprimento das radículas
Crítérios de aceitabilidade	Germinação das sementes no controle negativo ≥ 90%; Variabilidade do comprimento das radículas ≤ 30% no controle negativo.
Resultado final	ICR e IG (%)

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

3.3.4 Experimentos de EC

No reator de EC adicionou-se 2,6 L do efluente têxtil e em seguida os eletrodos foram inseridos de maneira que ficaram submersos no líquido.

Posteriormente, a fonte de tensão foi conectada ao circuito elétrico e este aos eletrodos. Em seguida, ligou-se a fonte e acionou-se o cronômetro, monitorando o efluente durante os 60 minutos de eletrólise. Foram retiradas alíquotas de 40 mL, antes do início de cada experimento e nos tempos de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min de EC, as quais eram armazenadas em tubos de falcon para a realização das análises de pH, condutividade, cor, turbidez e DQO. Além desses parâmetros, também foi realizado o monitoramento da potência e da temperatura, nos mesmos intervalos de tempo. A lavagem dos eletrodos foi feita com esponja e sabão ao final de cada experimento para extração de possíveis materiais aderidos durante o tratamento, como realizado por Sinoti e Souza (2005). É importante ressaltar que antes do início de cada experimento os parâmetros de operação foram ajustados conforme o planejamento experimental.

3.3.4.1 Análises e Determinações

Após a coleta nos tempos de EC estabelecidos, as alíquotas ficavam em repouso e os flocos contidos sofriam o processo de sedimentação (Figura 13), até alcançar uma visível separação em duas fases. O período de 1 hora de repouso foi considerado como padrão para a leitura da turbidez do sobrenadante das alíquotas, a qual foi realizada a partir do método nefelométrico em um turbidímetro portátil da Hach® 2100P™.

Figura 13 – Alíquotas de efluente tratado durante o processo de sedimentação dos flocos.



Fonte: Elaborada pela autora, (2015).

As análises de cor e DQO foram realizadas dos sobrenadantes das amostras após a separação dos sólidos suspensos, através de centrifugação a 4000 rpm durante o tempo de 5 minutos. Este cuidado foi tomado, pois ambas as análises envolvem em seus procedimentos analíticos a leitura das amostras em um espectrofotômetro UV-Vis, portanto, é importante que a amostra esteja livre de sólidos suspensos para evitar qualquer interferência na leitura. O espectrofotômetro utilizado foi da marca Shimadzu® UV-1800™.

Para a análise de cor foi realizada uma varredura da absorbância no espectrofotômetro UV-Vis, no intervalo de 200-850 nm. A remoção de cor foi avaliada através do valor da absorbância no comprimento de onda que se apresentou dominante na caracterização do efluente têxtil bruto (400 nm).

Para a análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi adotada uma diluição de 1:5 das amostras em água *Milli-Q*, as quais foram aquecidas a 150°C em um bloco digestor de modelo AT-525, durante 2 horas na presença de um agente oxidante forte (dicromato de potássio). Logo, os compostos orgânicos oxidáveis reduziram o íon dicromato a Cr^{3+} . Nesse processo também foi utilizada uma solução contendo íons Ag^+ , que atuaram como catalisador. Enquanto que íons Hg^{2+} foram utilizados na solução digestora para eliminar eventuais interferências de íons Cl^- presentes nas amostras. Após o resfriamento a temperatura ambiente, a absorbância foi medida no comprimento de onda de 420 nm, acompanhando-se a diminuição do íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Os valores de absorbância encontrados foram inseridos na equação obtida a partir da curva de calibração construída com soluções padrões de diferentes concentrações de biftalato de potássio, fornecendo uma medida indireta da concentração de matéria orgânica contida nas amostras em mg O_2 consumido. $\cdot\text{L}^{-1}$.

O valor do pH foi determinado pelo método eletrométrico utilizando um pHmetro da Tecnal® Tec 5™. A medida da condutividade foi realizada com um condutímetro Hanna®, HI4321™. Enquanto que a temperatura foi medida por um termômetro, o qual foi posicionado, para todos os experimentos, a 20 cm do topo do reator.

3.3.5 Estudo de cinética de eletrocoagulação

No estudo de cinética foi considerado como parâmetro a DQO, devido à variedade de compostos orgânicos presentes em efluentes têxteis. A literatura tem mostrado (ARSLAN-ALATON *et al.*, 2008; GHANBARI; MORADI, 2015), que a remoção de DQO por eletrocoagulação pode ser descrita através das leis de velocidade integradas de primeira e de segunda ordem, representadas pelas Equações 13 e 14, respectivamente. Logo, estes dois modelos de cinética foram avaliados no presente estudo.

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (13)$$

$$C_t = \frac{C_0}{1+kt C_0} \quad (14)$$

onde C_0 e C_t , representam a concentração de DQO (mg O_2/L) no início e depois de um tempo específico de EC, nesta ordem. K significa a constante de velocidade de acordo com cada modelo e t é o tempo de EC (min).

3.3.6 Análise do resíduo sólido

O material sólido gerado no experimento com as condições ótimas de operação foi separado e acondicionado em estufa para secagem em temperatura de 105°C até obtenção do peso constante. A massa seca foi submetida à análise de fluorescência de raios-x para a avaliação da composição química utilizando-se o equipamento Rigaku - ZSX Mini II. Esta análise foi realizada no Laboratório de Raios-x, localizado no Departamento da Física - UFC.

3.3.7 Custo de operação

Segundo Kobya *et al.* (2006), o custo de operação inclui material, principalmente do eletrodo, custo de energia elétrica, do trabalho, da manutenção, da desidratação do lodo e disposição, além dos custos fixos. Entretanto, a soma dos custos de energia e do material do eletrodo representa a maior parte dos custos de operação. Portanto, considerando apenas estes dois fatores conforme Kobya *et al.* (2006), o cálculo do custo operacional foi realizado da seguinte forma (Equação 15):

$$Custo_{operacional} = a.C_{Energia} + b.C_{Eletrodo} \quad (15)$$

Onde, a : preço de energia elétrica (R\$/kWh);

b : preço do eletrodo (R\$/kg);

$C_{Energia}$: consumo de energia elétrica (kWh/m³);

$C_{Eletrodo}$: consumo de eletrodo em massa (kg/m³);

O consumo energético do reator eletrolítico foi calculado de acordo com Kobya *et al.* (2006), os quais apresentaram o consumo de energia em um reator operando em batelada expresso pela Equação 16:

$$C_{energia} = \frac{U.i.t}{V} \quad (16)$$

Onde:

$C_{energia}$ é o consumo de energia (Wh/m³);

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 (m³).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

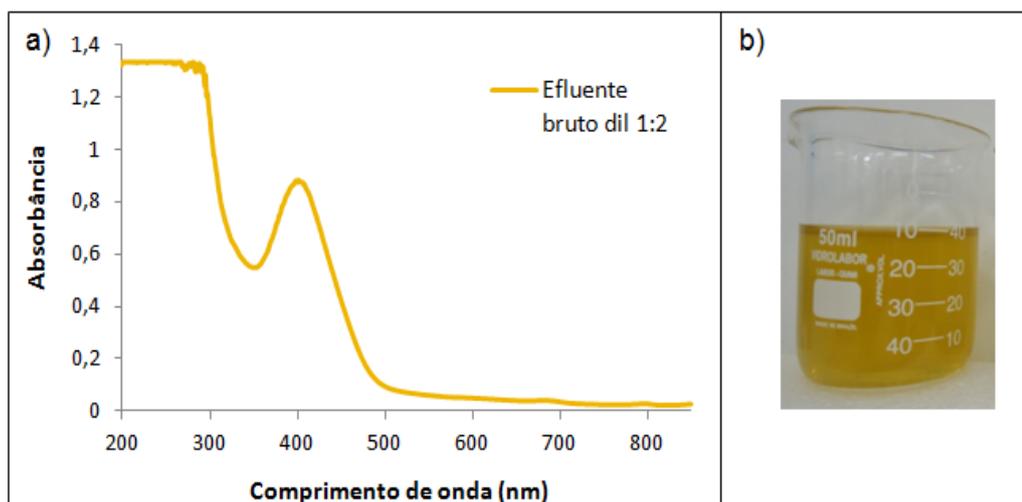
4.1 Caracterização físico-química do efluente bruto

Para avaliar e otimizar um processo de tratamento é essencial conhecer as características do efluente a ser tratado. Como ficou evidenciado na seção de revisão bibliográfica do presente trabalho, quando se trata de efluentes de indústrias têxteis, esse ponto se torna mais crítico devido à imensidão de opções de corantes, pigmentos e outros produtos auxiliares existentes que podem ser utilizados.

Além disso, é de suma importância verificar se o efluente está de acordo com os limites permitidos de lançamento pela legislação ambiental vigente. Diante disto, após a sua coleta, foi realizada a caracterização físico-química do efluente têxtil, proveniente da indústria de redes de Jaguaruana-CE.

O efluente têxtil (correspondente à A1), apresentou visualmente uma coloração amarelo escura e foi submetido à análise da absorvância na região do UV-visível (Figura 14). Para esta análise o efluente foi diluído 1:2 em água *Milli-Q*.

Figura 14 – a) Espectro de absorvância na região do UV-Vis e b) Aspecto do efluente bruto (A1).



Fonte: Elaborado pela autora (2015).

A partir do espectro obtido, (Figura 14-a) foi observada a presença de um pico em 400 nm, ou seja, este foi o comprimento de onda no qual foi alcançada a absorvância máxima. Logo, este comprimento dominante foi utilizado como base para o cálculo de remoção de cor das amostras do efluente tratado por EC.

A Tabela 7 apresenta os valores dos padrões ambientais de lançamento de acordo com a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 430/2011 (BRASIL, 2011), a qual dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluente, como também os valores que constam no artigo 4º da Portaria nº 154/2002 da SEMACE (CEARÁ, 2002), que dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, e ainda a média simples dos resultados analíticos de caracterização do efluente bruto. O artigo 4º citado se refere às indústrias ou qualquer fonte poluidora localizadas em áreas não dotadas de Rede Pública de Esgoto provida de Sistema de Tratamento, caso da indústria citada.

Tabela 7 – Resultados analíticos dos parâmetros do efluente têxtil bruto (A1) proveniente da indústria de redes.

Parâmetros	Valores máximos permitidos	Efluente bruto
pH	5 a 9 ^{a,b}	7,42
Condutividade/mS.cm ⁻¹	*	12,91
Turbidez/UNT	*	105,58
DQO/mg O₂.L⁻¹	200,0^a	848,75
Cor/absorbância ^c	*	2,653
Sólidos Suspensos totais/mg.L⁻¹	100,0^a	174
Sólidos Flutuantes	AUSÊNCIA ^b	AUSÊNCIA
Sólidos Sedimentáveis/ml.L ⁻¹	Até 1,0 teste de 1h ^{a,b}	0,8
Cloreto/mg.L ⁻¹	*	5555,8
Nitrogênio total/mg.L ⁻¹	*	33,28
Sulfato/mg.L⁻¹	500^a	661
Sulfeto total/mg.L⁻¹	1,0^{a,b}	2,21
Alcalinidade/mg CaCO ₃ L ⁻¹	*	1017,5
Bicarbonato/mg.L ⁻¹	*	1241,35
Ferro dissolvido/mg.L ⁻¹	15,0 ^{a,b}	0,127
Cromo total/mg.L ⁻¹	5,0 ^a	Abaixo LQ ^d
Manganês Solúvel/mg.L ⁻¹	1,0 ^{a,b}	0,013
Níquel/mg.L ⁻¹	2,0 ^{a,b}	0,22

Fonte: Elaborada pela autora (2015). Legenda: * não é exigido para lançamento de esgoto, ^apadrão de lançamento de acordo com o art 4º da Portaria n.º154/2002 da SEMACE, ^bpadrão de lançamento de acordo com a Resolução n.º 430 de 2011 do CONAMA, ^c Absorbância no λ_{\max} = 400 nm, ^dLQ Cr= 0,1205 mg L⁻¹.

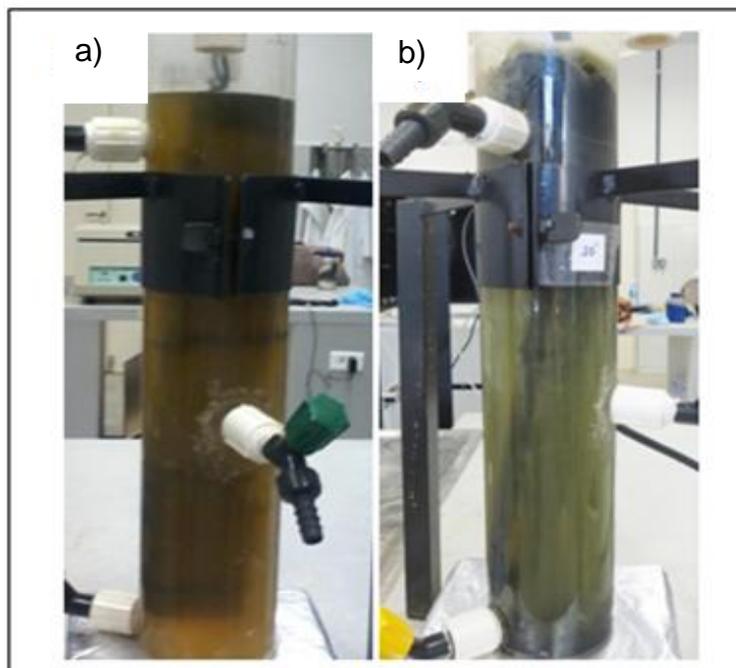
De acordo com os resultados das análises apresentados na Tabela 7, verificou-se que alguns parâmetros ultrapassaram o limite exigido pelas resoluções para lançamento direto no corpo receptor (destacados em negrito), atraindo maior atenção a concentração de matéria orgânica (DQO), o qual obteve em torno de 849 mg O₂ L⁻¹, enquanto é exigido pela Portaria n.º154/2002 da SEMACE, o máximo de 200 mg O₂ L⁻¹.

Os valores obtidos para íons cloreto (5555,8 mg.L⁻¹) e condutividade elétrica (12,91 mS.cm⁻¹) mostraram-se bastante elevados. Isso se deve provavelmente a dissociação do NaCl utilizado no processo produtivo têxtil. Diante dessas características, não foi necessária a adição de sais, como alguns pesquisadores a recorrem para aumentar a quantidade de íons condutores de energia elétrica e dessa forma, favorecer o processo eletrolítico.

4.2 Experimentos de EC

Os experimentos foram executados conforme o planejamento de Box-Behnken (Tabela 3). A Figura 15 (b) mostra que em apenas 10 minutos de EC, já era possível visualizar o material flotado composto pelos flocos na superfície do líquido. Porém, durante os experimentos ausentes de agitação no interior do reator, era possível visualizar não só a parcela de materiais flotados como também a parcela daqueles que sedimentaram. A Figura 15 (a) mostra o reator eletrolítico antes do início do processo.

Figura 15 – Imagem do reator a) antes do início da EC e b) após completados 10 minutos de EC realizada com as condições: agitação=200 rpm; frequência=600 Hz e espaçamento= 1 mm.



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

A Tabela 8 apresenta os fatores e níveis correspondentes aos 16 experimentos de EC realizados, bem como os valores médios da potência e densidade de corrente mensurados e os valores de temperatura, condutividade, pH, absorvância, turbidez e DQO após 60 minutos de processo.

Notou-se que a partir dos experimentos (5), (6), (9) e (10), os quais possuem em comum o espaçamento de 1 mm (linhas destacadas em cor laranja na Tabela 8), foram obtidos os maiores valores médios de potência, como também de densidade de corrente, enquanto que à medida que o espaçamento entre os eletrodos foi acrescido estes valores diminuíram. Isto é compreensível, pois, a solução possui resistividade à passagem de corrente elétrica (CRESPILO E REZENDE, 2004; CERQUEIRA, 2011; WIMMER, 2007), logo, como os conjuntos de eletrodos possuem a mesma área superficial, quanto maior for a distância entre os eletrodos mais dificultado será o fluxo de íons entre os mesmos e a densidade de corrente obtida será menor, diminuindo o consumo de energia. Portanto, confirmou-se que a distância é proporcional à resistência elétrica da solução oferecida à passagem de corrente.

Tabela 8 – Resultados obtidos correspondentes aos 16 experimentos de EC.

Exp	X ₁ (rpm)	X ₂ (Hz)	X ₃ (mm)	Potência média (W)	Densidade de corrente média (mA.cm ⁻²)	VALORES OBTIDOS APÓS 60 MINUTOS DE EC					
						Temperatura (°C)	Condutividade (mS.cm ⁻¹)	pH	Turbidez (NTU)	Abs ^a	DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)
1	0	600	5,5	69,10	0,393	30,8	13,48	10,60	20,8	0,037	181,36
2	400	600	5,5	66,11	0,376	29,0	13,36	9,78	16,9	0,030	172,39
3	0	2200	5,5	69,16	0,393	30,5	13,29	10,50	26,8	0,048	242,27
4	400	2200	5,5	68,83	0,391	30,5	13,39	9,72	15,3	0,042	230,34
5	0	1400	1	91,62	0,521	30,0	13,33	11,06	16,8	0,038	178,52
6	400	1400	1	91,81	0,522	31,3	13,06	10,42	12,2	0,025	167,16
7	0	1400	10	64,49	0,366	30,8	13,41	10,72	21,3	0,039	220,68
8	400	1400	10	63,78	0,362	31,5	13,11	9,86	18,2	0,031	244,55
9	200	600	1	90,15	0,512	31,5	13,10	10,20	10,7	0,023	85,91
10	200	2200	1	92,02	0,523	31,3	13,52	10,20	11,3	0,027	117,16
11	200	600	10	63,11	0,359	30,5	13,38	9,84	15,2	0,036	171,82
12	200	2200	10	64,54	0,367	32,3	13,23	9,77	20,2	0,043	166,02
13	200	1400	5,5	69,81	0,397	31,0	13,42	9,89	21,4	0,038	218,87
14	200	1400	5,5	69,97	0,398	30,0	13,40	9,75	17,5	0,034	214,32
15	200	1400	5,5	68,14	0,387	30,0	13,39	9,89	18,7	0,041	203,07
16	200	1400	5,5	68,86	0,391	29,0	13,59	9,81	19,0	0,036	205,34

Fonte: Elaborada pela autora (2015). Legenda: X₁=Velocidade de agitação; X₂=Frequência dos pulsos e X₃=Espaçamento entre os eletrodos. ^aabsorbância no $\lambda=400$ nm.

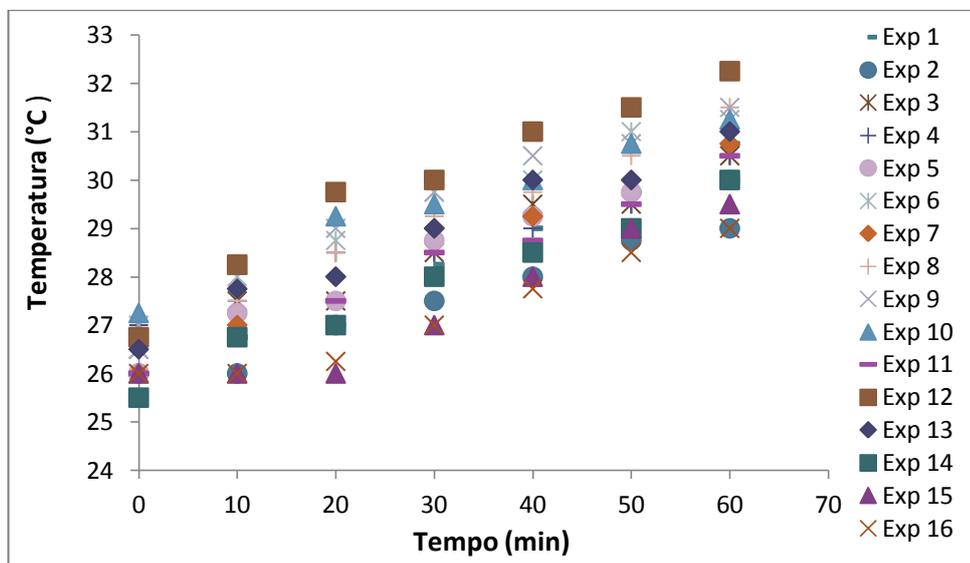
Os demais parâmetros serão discutidos nos próximos itens (4.2.1 e 4.2.2).

4.2.1 Comportamento da temperatura, condutividade e pH ao longo do tempo de EC

Na literatura, encontram-se muitos estudos sobre a influência do ajuste inicial dos parâmetros temperatura, condutividade e pH na eficiência do processo, porém poucos abordam o comportamento dos mesmos no período de aplicação da EC. Por isso, foi considerado relevante realizar um estudo a fim da compreensão do comportamento de cada um desses parâmetros ao longo do processo.

A Figura 16 apresenta o comportamento da temperatura durante a realização dos experimentos de EC.

Figura 16 – Variação da temperatura durante os 60 minutos de EC.



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

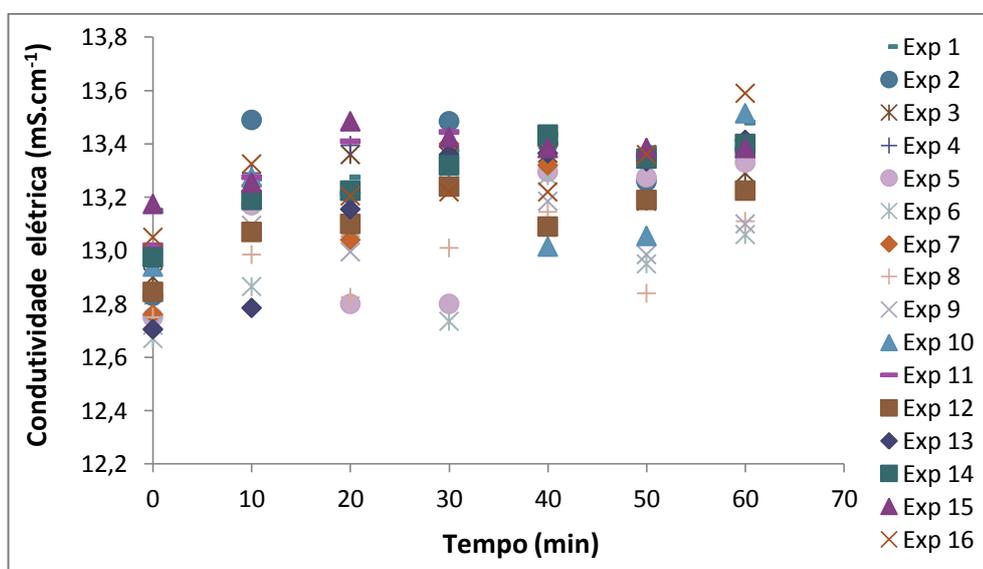
A partir do estudo de ajuste da temperatura da solução antes do processo de EC, Daneshvar *et al.*, (2007) afirmaram que o aumento da temperatura contribui para o acréscimo da eficiência de remoção causado pelo aumento da movimentação dos íons produzidos, o que facilita a colisão deles com o coagulante formado. Chen (2004) relatou que este aumento de temperatura proporciona maior condutividade, e consequentemente, menor consumo de energia.

Ilhan *et al.*, (2008) ao estudar a aplicação da EC em lixiviados, explicou que a temperatura no reator, ou seja, durante o período de aplicação da EC, pode aumentar como resultado das reações eletrolíticas, dependendo do tempo de contato, tipo de eletrodo e corrente elétrica aplicada. De acordo com os 16 experimentos realizados, como observado na Figura 9, este aumento foi evidenciado, sofrendo uma variação máxima de 5,5°C no experimento 12, o qual também atingiu a temperatura final máxima (32,3°C). Enquanto que, a variação mínima (3°C) foi observada nos experimentos 2 e 16, os quais também atingiram o valor mínimo de temperatura final (29°C).

Esse aumento da temperatura durante o processo de EC pode ser explicado através do efeito Joule. Pois, a partir da existência de corrente elétrica, os elétrons livres sofrem colisões com as outras partículas do condutor eletrolítico. Estas acabam recebendo parte da energia cinética dos elétrons e assim tendem a vibrar com maior intensidade. E então, a partir deste aumento do estado de agitação das partículas o aumento da temperatura do condutor eletrolítico é provavelmente proporcionado.

A Figura 17 apresenta o comportamento da condutividade elétrica durante os experimentos de EC.

Figura 17– Variação da condutividade elétrica durante os 60 minutos de EC.



Fonte: Elaborada pela autora, (2015).

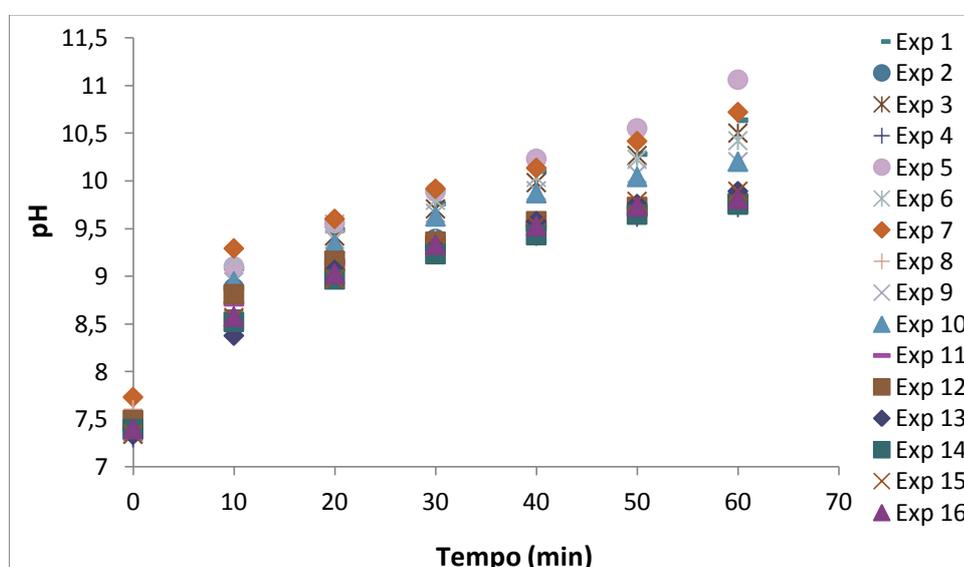
Notou-se, de acordo com a Figura 17, que os valores de condutividade elétrica oscilaram ao longo do tempo de EC, em todos os experimentos, mantendo-se próximos. Porém, ao analisar apenas os valores iniciais e finais de condutividade elétrica, no final dos experimentos houve um leve acréscimo, sofrendo a maior variação no experimento 13 ($710 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) e menor no experimento 15 ($210 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

De acordo com Bastos (2011), diferente da condução metálica, o aumento da temperatura geralmente aumenta a condutividade da solução e isto ocorre porque nessas soluções, não apenas a energia cinética média dos íons aumenta com o aumento da temperatura, mas também a viscosidade do solvente diminui e, portanto os íons podem mover-se com maior velocidade, o que melhora a condutividade elétrica.

Além disso, através das reações que ocorrem na célula eletrolítica íons estão sendo disponibilizados no meio líquido. Porém, durante o processo de EC também há um consumo de íons, decorrente de alguns mecanismos, como a evolução do H_2 no cátodo e a floculação e precipitação de espécies. Logo, isto explica o porquê do aumento de condutividade elétrica obtido nos experimentos não ter sido tão expressivo.

A Figura 18 mostra o comportamento do pH durante os experimentos de EC.

Figura 18 – Variação do pH durante os 60 minutos de EC.



Fonte: Elaborada pela autora, (2015).

De acordo com a Figura 18, observou-se que o valor de pH aumentou no decorrer do tempo de EC em todos os experimentos, apresentando uma variação maior nos primeiros 10 minutos de processo. De acordo com a Tabela 8, o valor de pH final máximo foi alcançado no experimento 5 (11,06) e o valor mínimo no experimento 4 (9,72). Esse aumento do pH durante a EC pode ser explicado em decorrência da reação de redução da água no cátodo, representada pela Equação 2, onde ocorre a evolução do H₂ e formação do íon hidroxila.

Arslan-Alaton *et al.*, (2009) também observaram o aumento do pH durante o processo de EC quando utilizaram eletrodos de aço inoxidável para tratar um efluente de banho de tingimento com corantes reativos. No entanto, o aumento do pH foi mais rápido quando o pH inicial do efluente tinha sido ajustado para 3 e 5, enquanto para valores iniciais de pH 7, 9 e 11, o acréscimo foi mais lento. Este aumento foi atribuído à formação contínua de OH⁻ no cátodo do reator.

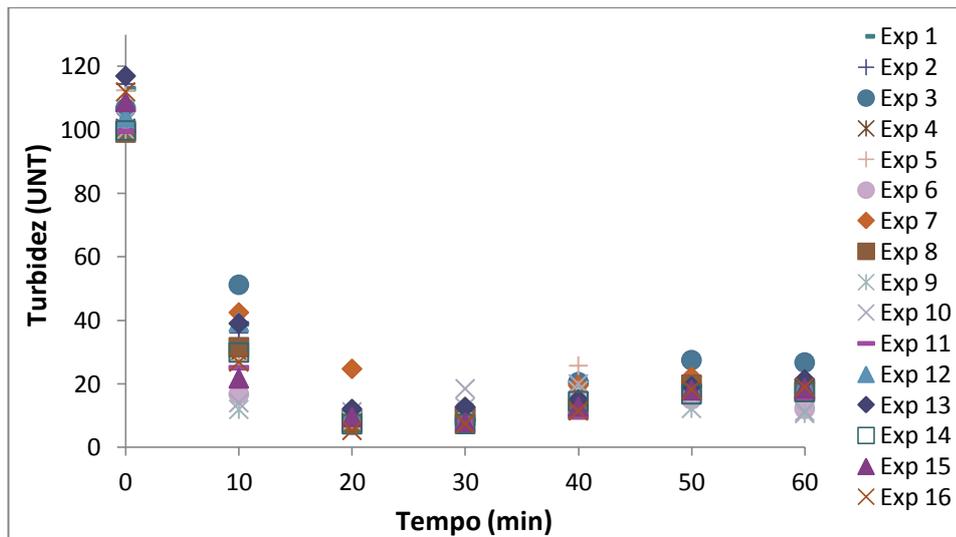
Karhu *et al.*, (2012) afirmaram que o aumento mais significativo ocorre em ensaios com pH inicial ácido e neutro. Segundo Chen *et al.*, (2000); Daneshvar, Sorkhabi e Kasiri, (2004) ocorre um aumento do pH quando o seu valor inicial é inferior a 7, caso o valor do pH seja superior a 9, a tendência é de haver diminuição durante o tratamento. Kobyas, Can e Bayramoglu, (2003) relataram que mudanças no valor de pH dependem do material do eletrodo e do pH inicial.

O aumento do pH em um efluente ácido, acredita-se ser devido à liberação de CO₂, pelo borbulhamento de hidrogênio, devido à formação de precipitados de outros ânions com Fe²⁺, e devido à mudança do equilíbrio para a esquerda da reação que produz H⁺ (LIMA, 2010). A diminuição do pH em condições alcalinas, pode ser resultado da formação de precipitados de hidróxidos com outros cátions (CHEN, 2004).

4.2.2 Remoção de turbidez, cor e DQO

A Figura 19 apresenta a variação de turbidez durante o processo de EC.

Figura 19 – Variação da turbidez durante o período de EC.

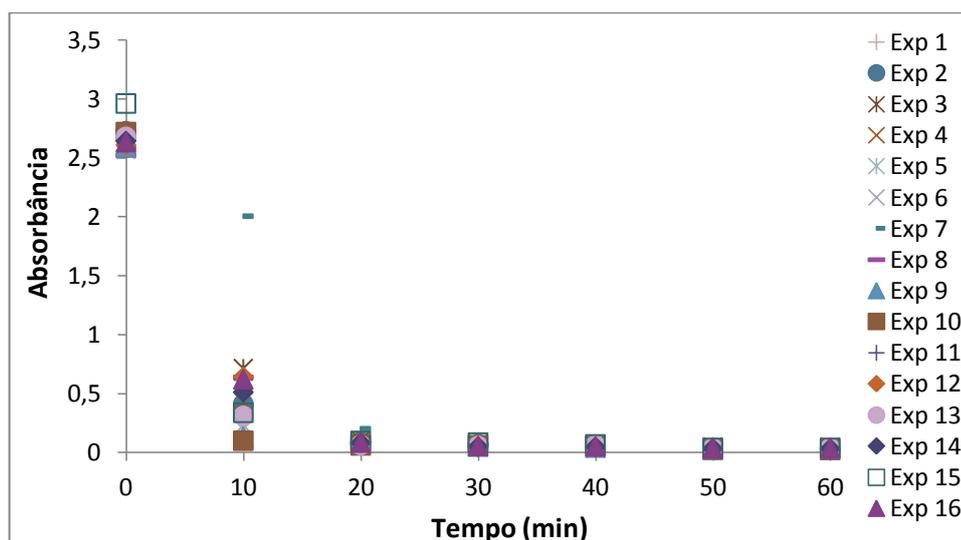


Fonte: Elaborada pela autora, (2015).

A remoção de turbidez foi satisfatória em todos os experimentos, com percentuais de remoção acima de 82% em apenas 30 minutos de operação. Observou-se na Figura 19, que após 30 minutos de EC, a turbidez segue a tendência de crescer levemente. Provavelmente, a partir deste período alguns flocos formados podem ter sido desconstruídos, gerando um maior número de partículas em suspensão. Após 60 minutos de EC a remoção mínima foi em torno de 75% (valor final de 26,8 UNT) no experimento 3 e máxima de aproximadamente 89% (valor final de 10,7 UNT) no experimento 9.

A Figura 20 mostra a variação da cor em relação ao tempo de EC.

Figura 20 – Variação da cor durante o período de EC.



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Como é possível notar, de acordo com a Figura 20, a absorvância decresceu ao longo de todos os experimentos de EC, alcançando percentuais de remoção acima de 92% em apenas 20 minutos de operação. Ao término do processo, os resultados de remoção de cor foram bastante semelhantes. O experimento 9 alcançou a maior remoção (99,13%), enquanto o experimento 3 obteve a mínima (98,19%).

A cinética de remoção de DQO foi estudada através do ajuste de regressão não linear. Para tal, utilizou-se o software R (R CORE TEAM, 2014). Neste estudo verificou-se a significância estatística dos modelos de primeira e segunda ordem, através do valor “p”, admitindo-se um intervalo de confiança de 95%. Assim, considerou-se o modelo estatisticamente significativo quando a probabilidade de significância apresentada foi menor que 0,05 ($p < 0,05$).

A Tabela 9 mostra os dados referentes à cinética de remoção de DQO, a partir dos experimentos do DBB.

Tabela 9 – Parâmetros dos modelos de cinética de primeira e segunda ordem da remoção de DQO nos experimentos do DBB.

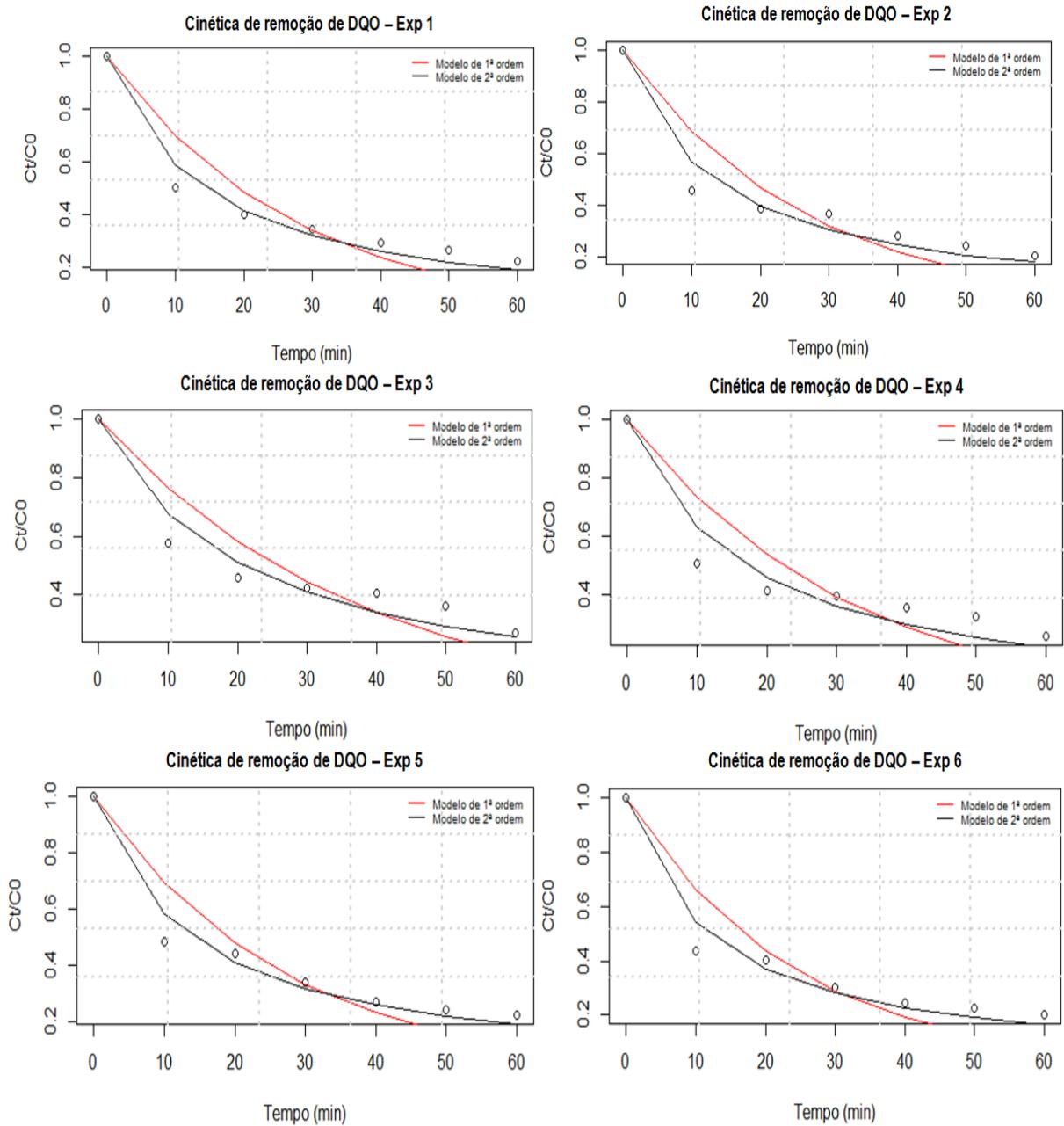
Exp	Modelo de 1ª ordem		Modelo de 2ª ordem	
	Valor p	Erro Padrão	Valor p	Erro Padrão
1	$3,96.10^{-4}$	$5,07.10^{-3}$	$2,65.10^{-5}$	$7,61.10^{-6}$
2	$6,98.10^{-4}$	$5,97.10^{-3}$	$1,32.10^{-4}$	$1,06.10^{-5}$
3	$3,28.10^{-3}$	$3,69.10^{-3}$	$9,15.10^{-5}$	$5,83.10^{-6}$
4	$7,64.10^{-4}$	$4,97.10^{-3}$	$2,48.10^{-4}$	$8,58.10^{-6}$
5	$3,42.10^{-4}$	$5,06.10^{-3}$	$3,70.10^{-5}$	$8,32.10^{-6}$
6	$6,48.10^{-4}$	$6,41.10^{-3}$	$7,51.10^{-5}$	$1,08.10^{-5}$
7	$4,46.10^{-5}$	$2,63.10^{-3}$	$2,92.10^{-5}$	$4,87.10^{-6}$
8	$1,54.10^{-5}$	$1,96.10^{-3}$	$1,90.10^{-6}$	$2,74.10^{-6}$
9	$8,03.10^{-4}$	$8,91.10^{-3}$	$4,03.10^{-5}$	$1,42.10^{-5}$
10	$7,53.10^{-4}$	$7,50.10^{-3}$	$8,94.10^{-5}$	$1,27.10^{-5}$
11	$4,94.10^{-5}$	$3,13.10^{-3}$	$2,13.10^{-6}$	$3,99.10^{-6}$
12	$1,08.10^{-4}$	$3,58.10^{-3}$	$7,55.10^{-6}$	$4,92.10^{-6}$
13	$6,90.10^{-5}$	$3,04.10^{-3}$	$6,34.10^{-6}$	$4,46.10^{-6}$
14	$5,31.10^{-5}$	$2,98.10^{-3}$	$1,76.10^{-6}$	$3,71.10^{-6}$
15	$8,52.10^{-5}$	$3,74.10^{-3}$	$1,12.10^{-6}$	$3,56.10^{-6}$
16	$1,92.10^{-4}$	$4,54.10^{-3}$	$5,21.10^{-6}$	$4,97.10^{-6}$

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Legenda: Exp-Experimento.

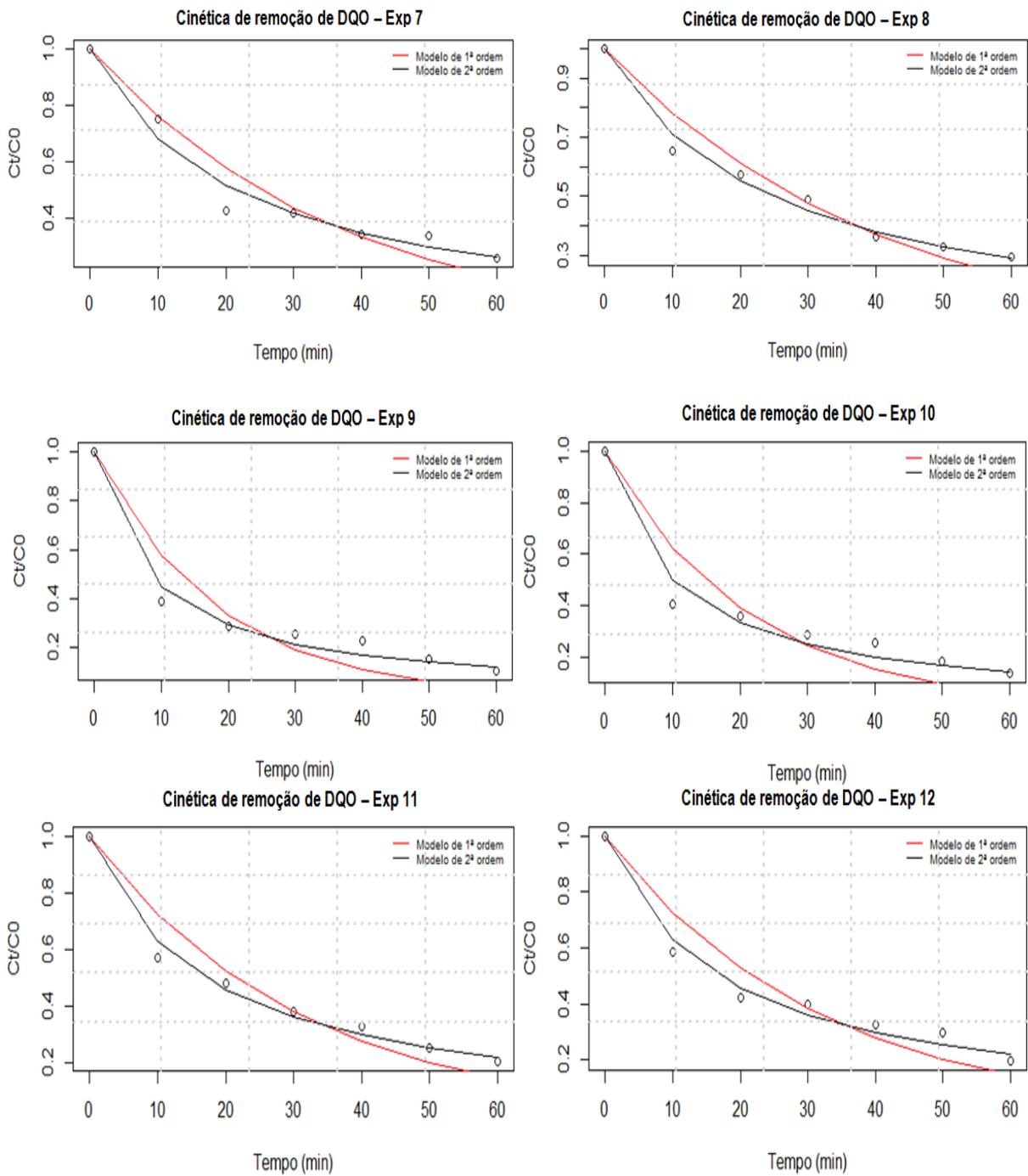
De acordo com a Tabela 9, verificou-se que todos os valores p obtidos para os modelos testados foram menores que (0,05), demonstrando que ambos os modelos, de primeira e segunda ordem, foram considerados significativos para todos os experimentos. Contudo, comparando os valores de erro padrão obtidos para cada modelo, quando se utilizou o modelo de segunda ordem, estes valores foram menores inferindo que os dados experimentais ajustaram-se melhor ao mesmo. Isto pode ser evidenciado através dos gráficos construídos, representados pelas Figuras 21. Diante disto, o modelo de cinética de segunda ordem foi escolhido como base de análise para a remoção de DQO no presente estudo.

Figura 21 – Degradação da matéria orgânica ao longo do período de EC; Experimentos 1 a 6.



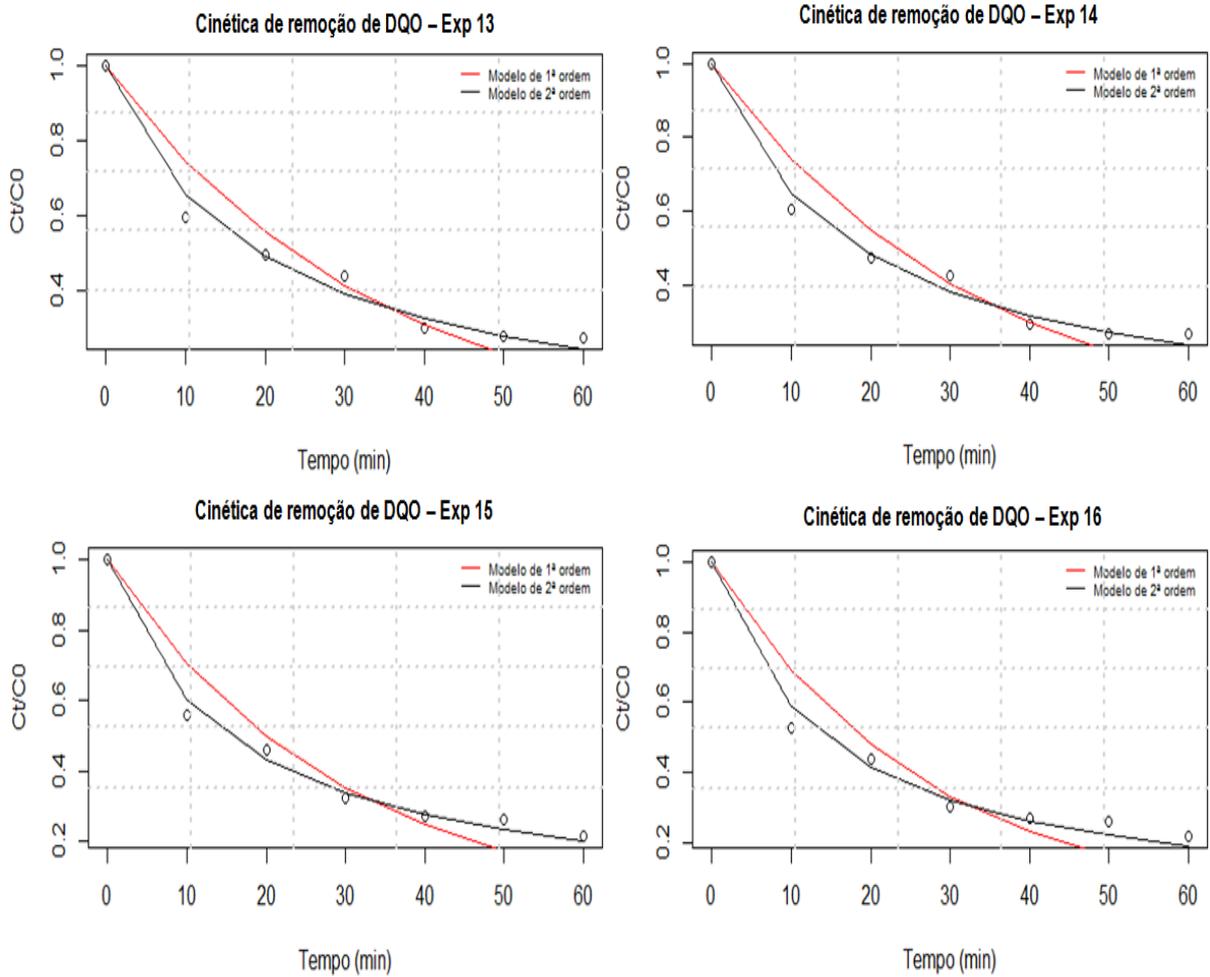
Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Figura 22 – Degradação da matéria orgânica ao longo do período de EC; Experimentos 7 a 12.



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Figura 23 – Degradação da matéria orgânica ao longo do período de EC; Experimentos 13 a 16.



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

A seguir, apresenta-se a Tabela 10 com os valores das constantes cinéticas e meias-vidas da concentração de DQO segundo o modelo de cinética de segunda ordem, referentes aos 16 experimentos do planejamento Box-Behnken.

Tabela 10 – Parâmetros dos modelos de cinética de segunda ordem da DQO nos experimentos do DBB.

Experimento	Constante cinética (L.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	t _{1/2}
1	8,73.10 ⁻⁵	14,3
2	9,12.10 ⁻⁵	13
3	5,38.10 ⁻⁵	20,8
4	6,62.10 ⁻⁵	17,0
5	9,00.10⁻⁵	13,8
6	1,03.10⁻⁴	11,8
7	5,49.10 ⁻⁵	21,4
8	4,93.10 ⁻⁵	24,5
9	1,51.10⁻⁴	8,2
10	1,17.10⁻⁴	9,9
11	7,04.10 ⁻⁵	16,9
12	7,00.10 ⁻⁵	16,9
13	6,54.10 ⁻⁵	19,1
14	6,75.10 ⁻⁵	18,4
15	7,01.10 ⁻⁵	15,2
16	7,53.10 ⁻⁵	14,1

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Como é possível observar na Tabela 10, os quatro maiores valores de constante cinética obtidos foram para os experimentos que utilizaram o eletrodo com espaçamento de 1 mm entre as placas (destacados em negrito), os quais também obtiveram os maiores valores médios de densidade de corrente como verificado anteriormente (Tabela 8). Entre todos os experimentos o maior valor de constante cinética foi 1,51.10⁻⁴ L.mg⁻¹.min⁻¹ para o experimento 9 (agitação= 200 rpm; frequência=600 Hz e espaçamento=1 mm). Enquanto o menor foi 4,93.10⁻⁵ L.mg⁻¹.min⁻¹ para o experimento 8 (agitação= 400 rpm; frequência=1400 Hz e espaçamento=10 mm).

As estimativas dos valores do tempo de meia-vida (t_{1/2}) da DQO com base no modelo de segunda ordem variaram de 8,2 a 24,5 minutos.

A partir da análise visual dos gráficos construídos, notou-se que é durante os primeiros 10 minutos de processo que o decaimento da concentração de matéria orgânica ocorre com mais ênfase, coincidindo com o período que ocorre a maior variação de pH do efluente, de 7,3 a 9,3, faixa de pH na qual, possivelmente, foi

mais propícia a formação de flocos de hidróxidos ferrosos e/ou férricos e assim, a remoção mais acelerada dos poluentes orgânicos.

Em 60 minutos de processo os experimentos 1, 2, 5, 6, 9, 10, 11 e 12 atingiram uma concentração de DQO abaixo de $200 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ (Limite exigido para o lançamento do efluente de acordo com a Portaria N.º154/2002 da SEMACE). Em 50 minutos de EC ajustaram-se ao limite exigido os experimentos 5, 6, 9 e 10 com (192,16); (187,05); (123,41) e (158,64) $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. Completados os 40 minutos de processo apenas o experimento 9 ajustou-se ao limite exigido com 185,35 $\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Em vista disto, optou-se realizar o estudo de otimização do processo de EC a partir da remoção obtida do tempo final de 50 minutos, o qual se demonstrou necessário para ao enquadramento do parâmetro de DQO dentro dos padrões exigidos pela legislação com uma margem de confiabilidade.

4.3 Otimização das condições operacionais

A Tabela 11 apresenta a matriz utilizada no DBB com as respostas obtidas em cada experimento, a partir do tempo total de 50 minutos de EC.

Os percentuais de remoção de cor, turbidez e DQO variaram, respectivamente de: (97,81 - 99,10%), (74,29 - 87,73%) e (63,98 - 84,74%).

Tabela 11– Matriz com os resultados experimentais para a remoção de cor, turbidez e DQO.

EXP	FATORES			PERCENTUAL DE REMOÇÃO (%)		
	X ₁ (rpm)	X ₂ (Hz)	X ₃ (mm)	Cor	Turbidez	DQO
1	Sem	600	5,5	98,60	82,70	73,45
2	400	600	5,5	98,88	84,06	75,73
3	Sem	2200	5,5	98,17	74,29	63,98
4	400	2200	5,5	98,14	81,61	67,67
5	Sem	1400	1	98,56	81,40	76,07
6	400	1400	1	98,97	84,71	77,35
7	Sem	1400	10	98,21	77,66	66,01
8	400	1400	10	97,81	80,09	67,34
9	200	600	1	99,10	87,73	84,74
10	200	2200	1	98,99	83,79	81,60
11	200	600	10	98,30	83,74	74,83
12	200	2200	10	98,26	81,49	70,33
13	200	1400	5,5	98,58	83,55	72,46
14	200	1400	5,5	98,68	83,23	73,17
15	200	1400	5,5	98,64	83,56	73,93
16	200	1400	5,5	98,60	83,71	73,80

Fonte: Elaborada pela autora (2015). EXP-Experimentos; X₁- Velocidade de agitação; X₂- Frequência de pulsos; X₃- Espaçamento entre os eletrodos.

4.3.1 Modelagem e análise estatística

A Tabela 12 apresenta os coeficientes dos modelos matemáticos estimados pelo software, bem como o desvio padrão dos coeficientes, os respectivos valores de t-Student e as significâncias de cada coeficiente das regressões através do valor “p”. Os coeficientes estatisticamente significativos, considerando um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$), foram destacados em negrito.

Tabela 12 – Coeficientes da regressão linear, desvio padrão dos coeficientes, valores de t e probabilidade de significância estatística (p) dos coeficientes dos modelos referentes à remoção de cor, turbidez e DQO.

Resposta	Fatores	Coeficiente	Desvio padrão	Valor t	Valor p
Cor	Intercepto	98,62250	0,077956	1.265,1104	< 2,2.10⁻¹⁶
	X ₁	0,0325	0,055123	0,5896	0,576976
	X₂	-0,16375	0,055123	-2,9706	0,024937
	X₃	-0,38125	0,055123	-6,9164	0,000452
	X ₁ :X ₂	-0,08	0,077956	-1,0262	0,344367
	X₁:X₃	-0,2025	0,077956	-2,5976	0,040792
	X ₂ :X ₃	0,0175	0,077956	0,2245	0,829828
	X₁²	-0,22625	0,077956	-2,9023	0,027253
	X ₂ ²	0,04875	0,077956	0,6254	0,554762
X ₃ ²	-0,01125	0,077956	-0,1443	0,889979	
Turbidez	Intercepto	83,50875	0,43149	193,5359	1,284.10⁻¹²
	X₁	1,80250	0,30511	5,9077	0,0010461
	X₂	-2,13062	0,30511	-6,9832	0,0004291
	X₃	-1,83188	0,30511	-6,0040	0,0009612
	X₁:X₂	1,48750	0,43149	3,4474	0,013677
	X ₁ :X ₃	-0,22000	0,43149	-0,5099	0,6283545
	X ₂ :X ₃	0,42125	0,43149	0,9763	0,3666344
	X₁²	-3,0325	0,43149	-7,0280	0,0004144
	X ₂ ²	0,18625	0,43149	0,4316	0,6810792
X ₃ ²	0,48875	0,43149	1,1327	0,3005640	
DQO	Intercepto	73,3388	0,7934	92,4275	1,081.10⁻¹⁰
	X ₁	1,0713	0,5611	1,9093	0,1048
	X₂	-3,1469	0,5611	-5,6087	0,0014
	X₃	-5,1569	0,5611	-9,1911	9,35.10⁻⁵
	X ₁ :X ₂	0,3538	0,7935	0,4458	0,6714
	X ₁ :X ₃	0,0138	0,7935	0,0173	0,9832
	X ₂ :X ₃	-0,34	0,7935	-0,4285	0,6832
	X₁²	-4,6581	0,7935	-5,8705	0,0011
	X ₂ ²	1,5256	0,7935	1,9227	0,1028
X₃²	3,0081	0,7935	3,7911	0,0091	

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

X₁- Velocidade de agitação; X₂- Frequência de pulsos; X₃- Espaçamento entre os eletrodos.

Os modelos obtidos somente com as parcelas que foram estatisticamente significativas pelo teste de probabilidade de significância ($p < 0,05$), os quais relacionam as variáveis respostas com as variáveis independentes apresentam-se a seguir de acordo com as Equações 17, 18 e 19.

Tem-se que X₁, X₂ e X₃, são os valores das variáveis independentes, velocidade de agitação, frequência dos pulsos e espaçamento entre os eletrodos,

respectivamente. Os valores dos coeficientes de cada parcela foram arredondados na quarta casa decimal.

$$\begin{aligned} \text{Remoção de cor (\%)} = \\ 98,6225 - 0,1638 X_2 - 0,3813 X_3 - 0,2263 X_1^2 - 0,2025 X_1 X_3 \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \text{Remoção de turbidez (\%)} = \\ 83,5088 + 1,8025 X_1 - 2,1306 X_2 - 1,8319 X_3 - 3,0325 X_1^2 + 1,4875 X_1 X_2 \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \text{Remoção de DQO (\%)} = \\ 73,3388 - 3,1469 X_2 - 5,1569 X_3 - 4,6581 X_1^2 + 3,0081 X_3^2 \end{aligned} \quad (19)$$

Os valores positivos dos coeficientes indicam um aumento no valor da resposta quando a variável segue em direção ao seu nível máximo estudado. Enquanto que, os valores negativos indicam um efeito de aumento da resposta quando a variável segue em direção ao seu nível mínimo. Para as interações, valores positivos indicam que a resposta aumentará se as duas variáveis forem em direção ao mesmo nível, inferior ou superior. E valores negativos indicam um aumento na resposta se as variáveis forem em direções contrárias, ou seja, uma variável em direção ao nível superior e a outra em direção ao nível inferior.

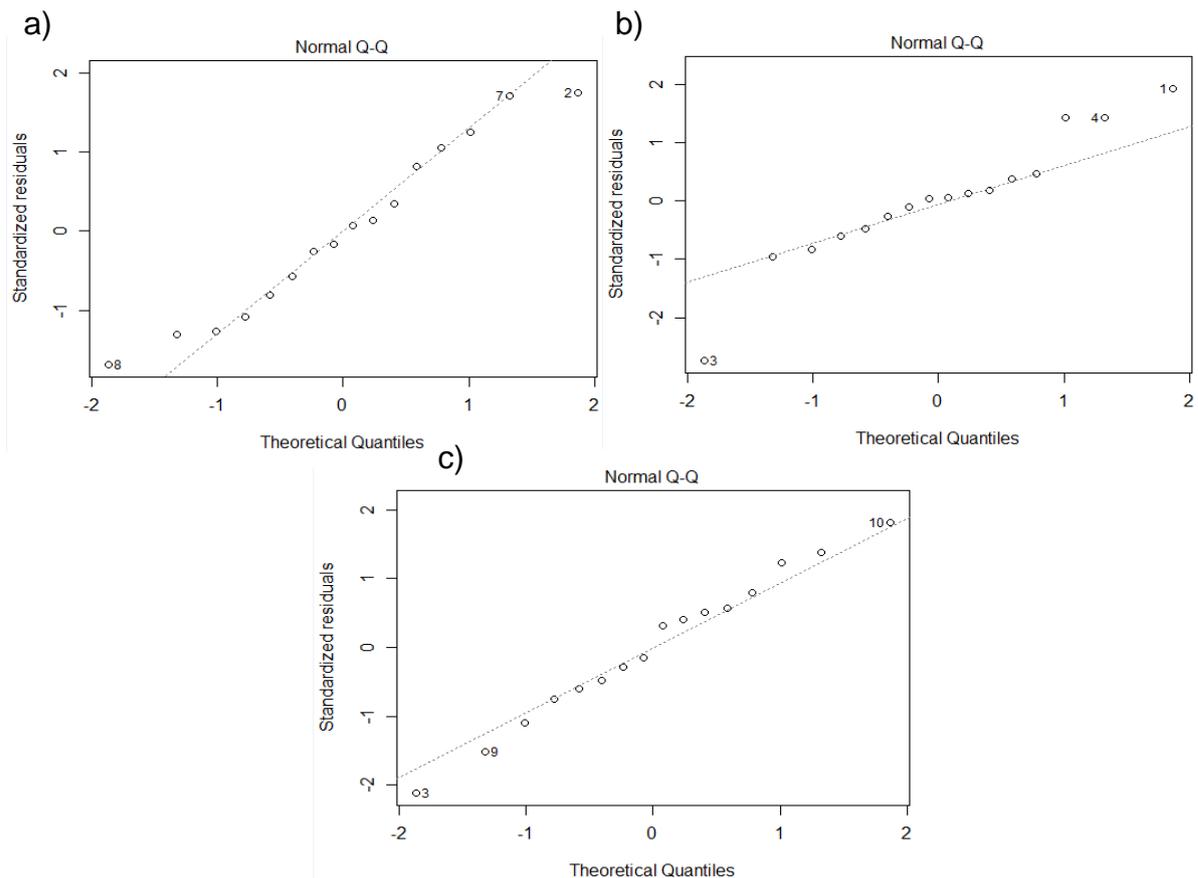
De acordo com a Tabela 12, verificou-se que as três variáveis independentes foram consideradas significativas em algum modo (em termos lineares, quadráticos ou de interação) para a remoção de cor, turbidez e DQO. Porém, nota-se que para a remoção de cor e DQO, o espaçamento entre os eletrodos no termo linear (X_3), se destacou dentre as demais variáveis, com valores “p” igual a $(4,52 \cdot 10^{-4})$ e $(9,35 \cdot 10^{-5})$, respectivamente, influenciando na remoção de ambos os parâmetros de forma inversa (valor negativo do coeficiente), ou seja, quanto maior o seu nível, menor é a eficiência de remoção.

Quanto à remoção de turbidez, destacaram-se a frequência dos pulsos (X_2) e o espaçamento entre os eletrodos (X_3), no termo linear, com valores “p” iguais a $(4,291 \cdot 10^{-4})$ e $(9,612 \cdot 10^{-4})$, respectivamente, e a velocidade de agitação no termo quadrático (X_1^2), com valor “p” igual a $(4,144 \cdot 10^{-4})$. Os coeficientes nestes três casos foram negativos, indicando que quando os valores de X_2 , X_3 e X_1^2 aumentarem a remoção de turbidez tenderá a diminuir.

A Figura 24 ilustra os gráficos Q-Q plot, os quais permitem a inspeção da normalidade comparando a freqüência acumulada dos resíduos padronizados com a curva normal para cada variável resposta.

A suposição de normalidade será válida se os pontos do gráfico estiverem localizados, aproximadamente, ao longo de uma linha reta. Na visualização da linha reta, devem ser enfatizados os valores centrais do gráfico, e não os extremos (JACOBI; SOUZA; PEREIRA, 2002).

Figura 24 – Gráficos de probabilidade normal dos resíduos para as variáveis respostas: remoção de a) cor, (b) turbidez e (c) DQO.



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

De acordo com a Figura 24, verifica-se que há indícios de que os erros são normalmente distribuídos, pois a maioria dos pontos está localizada de forma aproximada ao longo da reta, inferindo a confiabilidade dos pontos experimentais obtidos. Jacobi, Souza e Pereira (2002) relatam que na falta de normalidade, os estimadores são não tendenciosos, mas os testes não têm validade, principalmente

em amostras pequenas. Entretanto, pequenas fugas da normalidade não causam grandes problemas (NETER *et al.*, 1996).

O coeficiente de determinação calculado (R^2) representa o quanto da variância experimental pode ser explicada pelo modelo proposto. Diante disto, para a cor, em torno de 81%, enquanto para turbidez e DQO em torno de 92% da variância pode ser explicada pelos respectivos modelos construídos.

Enquanto que, os valores “p” obtidos para as regressões descritivas de remoção de cor, turbidez e DQO foram, respectivamente, $(9,346.10^{-3})$, $(7,805.10^{-4})$ e $(9,315.10^{-4})$, demonstrando a significância estatística das mesmas (valor $p < 0,05$).

4.3.1.1 Validação do modelo obtido para a remoção de DQO com um conjunto adicional de dados experimentais e nova amostra

Os dados referentes à caracterização físico-química da amostra (correspondente à A2), utilizada para esta validação encontram-se na Tabela 13.

O efluente têxtil, visualmente, apresentou uma coloração azul escura e foi submetido à análise da absorvância na região do UV-vis (Figura 25).

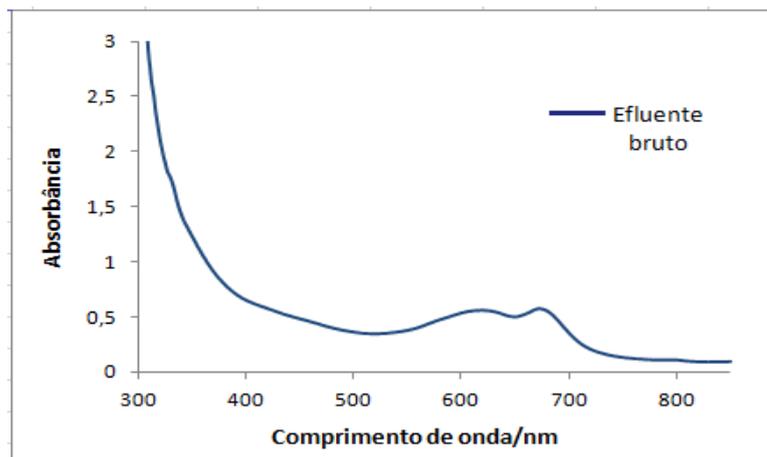
Tabela 13 – Características físico-químicas da amostra de efluente têxtil bruto (A2).

Parâmetro	Efluente têxtil
pH	9,39
Condutividade/mS.cm ⁻¹	16,96
Turbidez/UNT	112,6
DQO/mg.O ₂ L ⁻¹	1047,41

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Observou-se através destas análises que o efluente coletado na A2 apresentou características físico-químicas bastante diferentes do efluente coletado na A1, obtendo valores maiores de pH, turbidez, condutividade e DQO, além de uma diferente faixa de comprimento de onda para as absorvâncias máximas.

Figura 25 – Espectro de absorvância na região do UV-Vis do efluente bruto (A2).



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Definiu-se para esta etapa, dados não pertencentes ao conjunto gerador do modelo polinomial, porém pertencentes ao domínio estipulado das variáveis independentes. Os valores utilizados das variáveis independentes, da DQO predita e experimental e o erro percentual do modelo estão presentes na Tabela 14.

Tabela 14 – Validação experimental do modelo matemático por meio de um conjunto de dados experimentais adicionais, utilizando uma nova amostra (A2).

Exp	X ₁	X ₂	X ₃	DQO teórica ^a	DQO experimental	Erro Percentual (%)
1	100	1000	3	76,77	78,70	2,52
2	100	1800	3	73,62	65,68	-10,79
3	300	1000	3	76,77	66,25	-13,71
4	300	1800	3	73,62	63,87	-13,25
5	100	1000	7,5	71,96	71,79	-0,23
6	100	1800	7,5	68,81	68,37	-0,64
7	300	1000	7,5	71,96	70,99	-1,34
8	300	1800	7,5	68,81	62,50	-9,17

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

X₁=Velocidade de agitação (rpm); X₂=Frequência dos pulsos (Hz); X₃=Espaçamento entre os eletrodos (mm); ^a= resultados gerados por meio do modelo matemático.

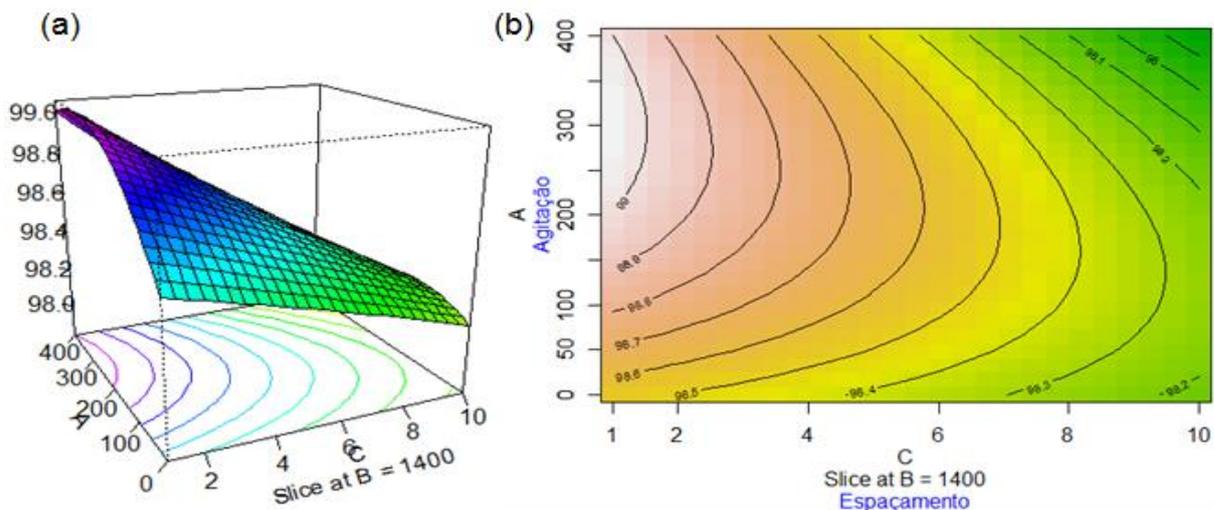
Com os resultados da Tabela 14, verificou-se que há um baixo erro da DQO entre o valor predito pelo modelo da Equação 19 e o resultado da DQO obtido experimentalmente, com variação do erro percentual em módulo de 0,23 a 13,71%. Diante disto, confirmou-se que o modelo construído para prever a remoção de DQO, é válido para a aplicação dentro do domínio das variáveis independentes estipulado no DBB, mesmo com uma amostra de efluente têxtil de diferente composição.

4.3.2 Análise das superfícies de resposta

Para o estudo da superfície de resposta normalmente fixa-se o valor de uma variável independente e confrontam-se os valores das outras variáveis independentes para a determinação da região ótima, na qual se encontra os valores máximos ou mínimos, dependendo do seu objetivo, da variável resposta. Os gráficos de superfície de resposta e contorno foram ilustrados através das Figuras 26 a 34.

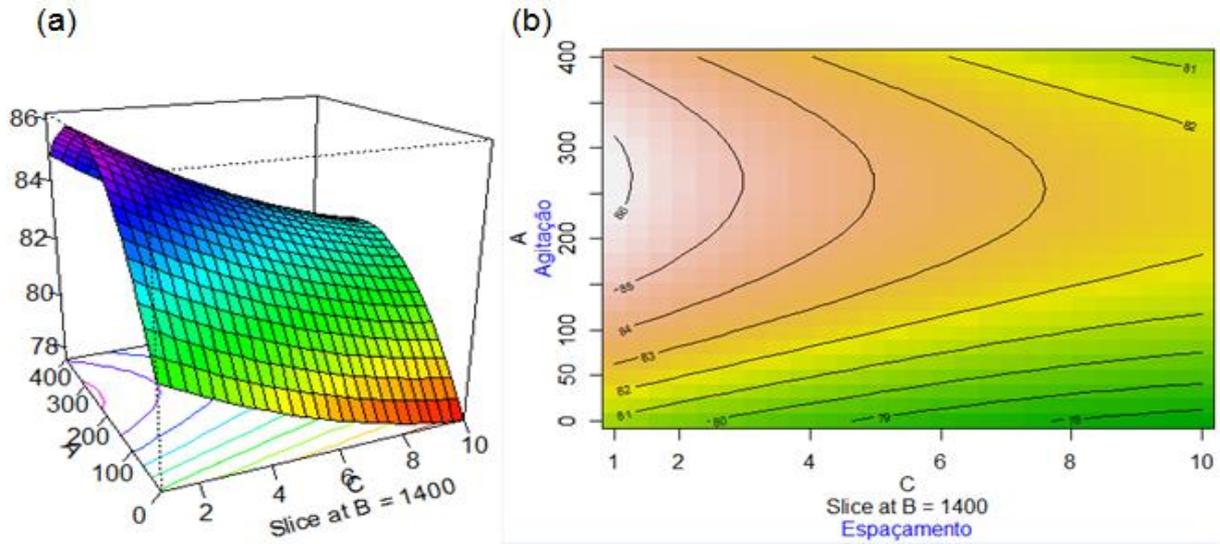
De acordo com as Figuras 26 a 28, fixou-se a frequência dos pulsos em seu valor médio (1400 Hz), e as variáveis velocidade de agitação e espaçamento entre os eletrodos foram confrontadas com a região ótima para as respostas. Neste caso, foi possível observar que a remoção dos três parâmetros é intensificada à medida que o valor do espaçamento entre os eletrodos se aproxima do seu nível mínimo (1 mm) e os valores de agitação estão nas faixas de (200-400 rpm), (200-350 rpm) e (100-350 rpm), respectivamente, para cor, turbidez e DQO.

Figura 26 – Remoção de cor (%) x agitação (A) x espaçamento entre os eletrodos (C); (a) Superfície de resposta; (b) Contorno.



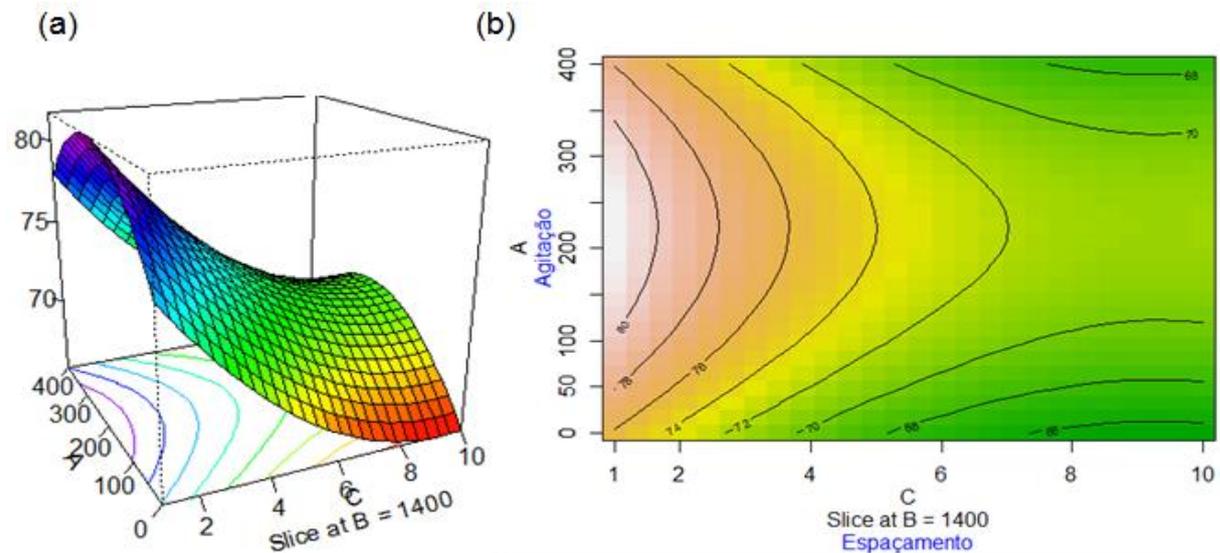
Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Figura 27 – Remoção de turbidez (%) x agitação (A) x espaçamento entre os eletrodos (C); (a) Superfície de resposta; (b) Contorno.



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Figura 28 – Remoção de DQO (%) x agitação (A) x espaçamento entre os eletrodos (C); (a) Superfície de resposta; (b) Contorno.

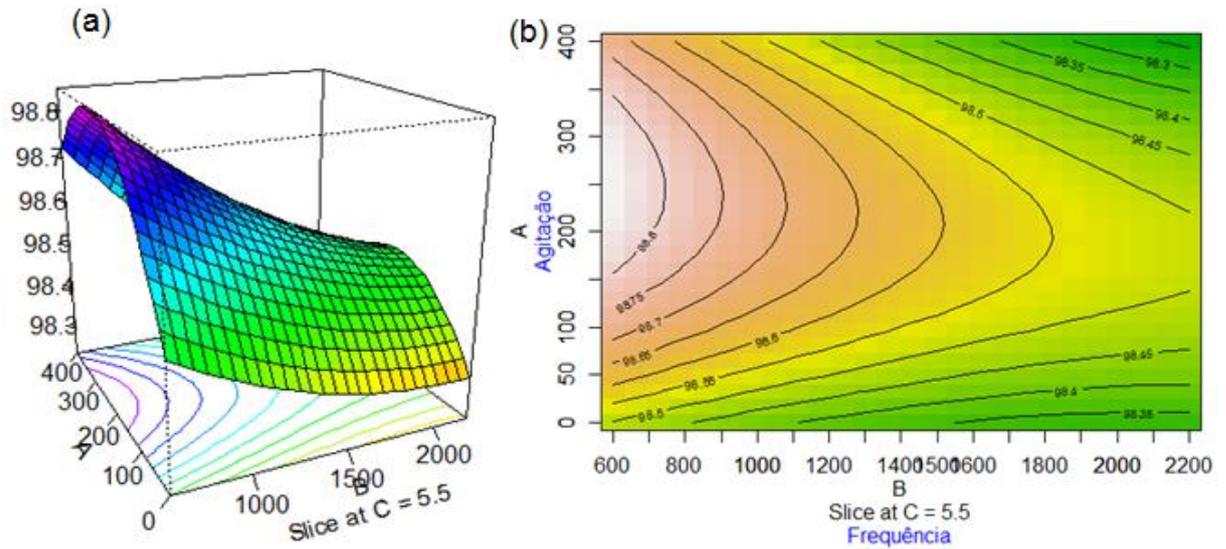


Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Nas figuras 29 a 31, o espaçamento entre os eletrodos foi mantido constante em seu valor médio (5,5 mm), e as variáveis velocidade de agitação e frequência dos pulsos foram correlacionadas com a região ótima para a remoção dos parâmetros. Notou-se com essas condições que a remoção tende a aumentar quando o valor da frequência é reduzido ao menor nível estudado (600 Hz) e as

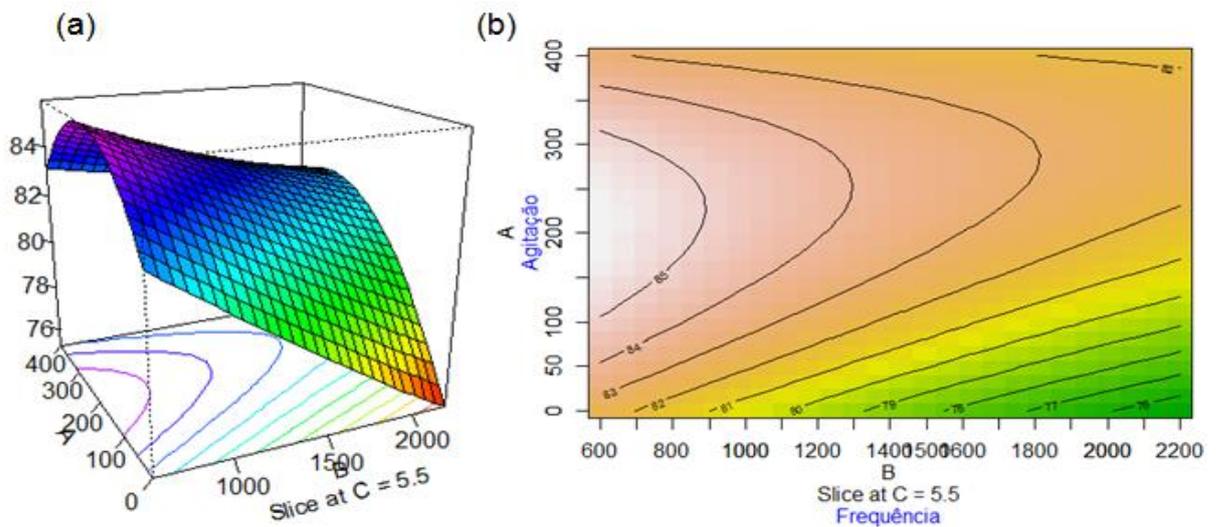
faixas de agitação estão nos níveis de (150-350 rpm), (100-320 rpm) e (200-250 rpm) para cor, turbidez e DQO, respectivamente.

Figura 29 – Remoção de cor (%) x agitação (A) x frequência (B). (a) Superfície de resposta; (b) Contorno.



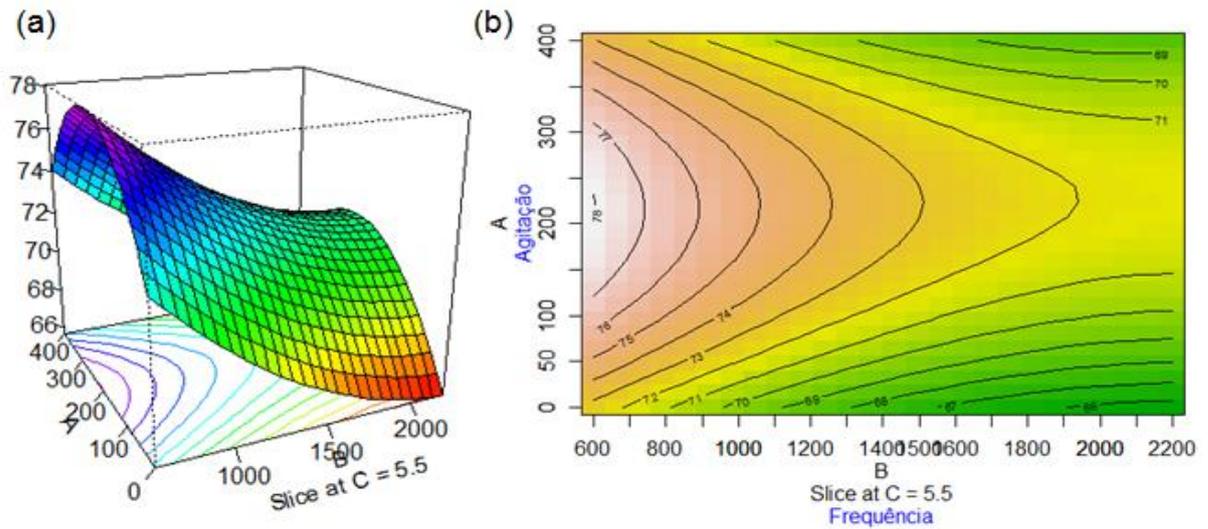
Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Figura 30 – Remoção de turbidez (%) x agitação (A) x frequência (B). (a) Superfície de resposta; (b) Contorno.



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

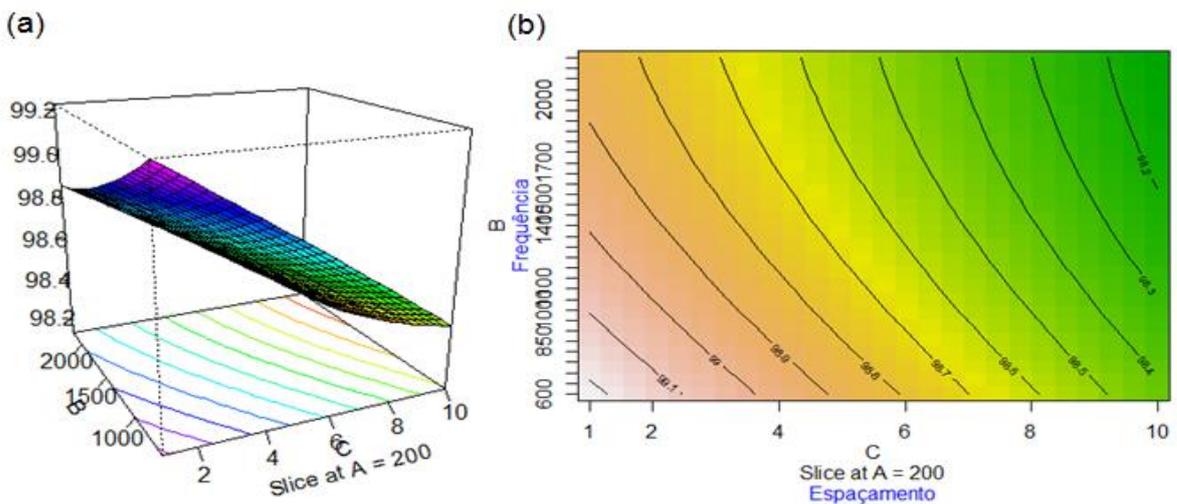
Figura 31 – Remoção de DQO (%) x agitação (A) x frequência (B). (a) Superfície de resposta; (b) Contorno.



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

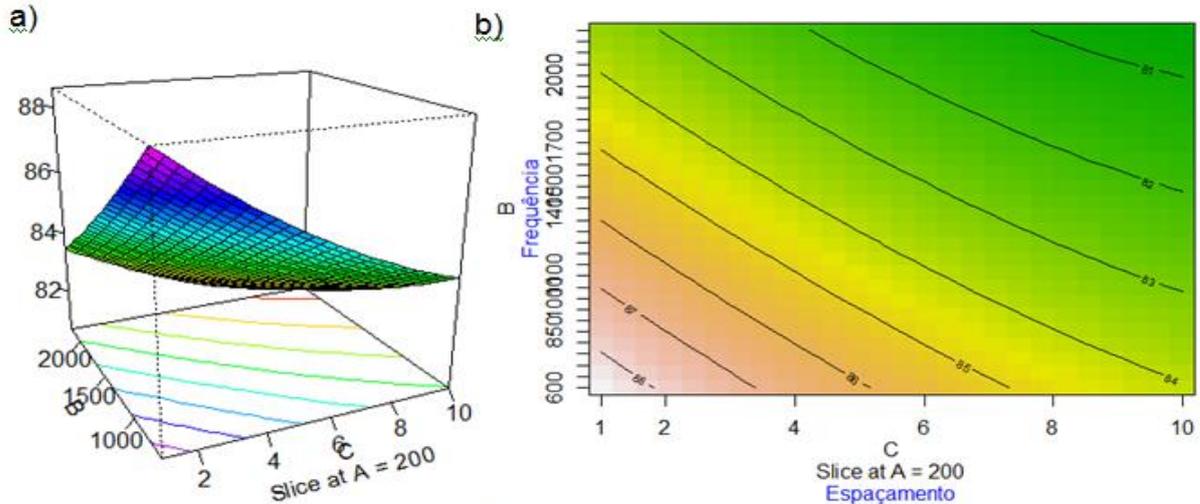
Nas figuras 32 a 34, fixou-se a velocidade de agitação no ponto médio (200 rpm) e as variáveis frequência e espaçamento entre os eletrodos foram correlacionadas com a região ótima para o aumento da eficiência de remoção. Observou-se que de forma similar para a cor, turbidez e DQO, a diminuição dos valores de frequência e espaçamento para os seus menores níveis utilizados, favoreceu o aumento da eficiência de remoção destes parâmetros.

Figura 32 – Remoção de cor (%) x frequência (B) x espaçamento (C). (a) Superfície de resposta; (b) Contorno.



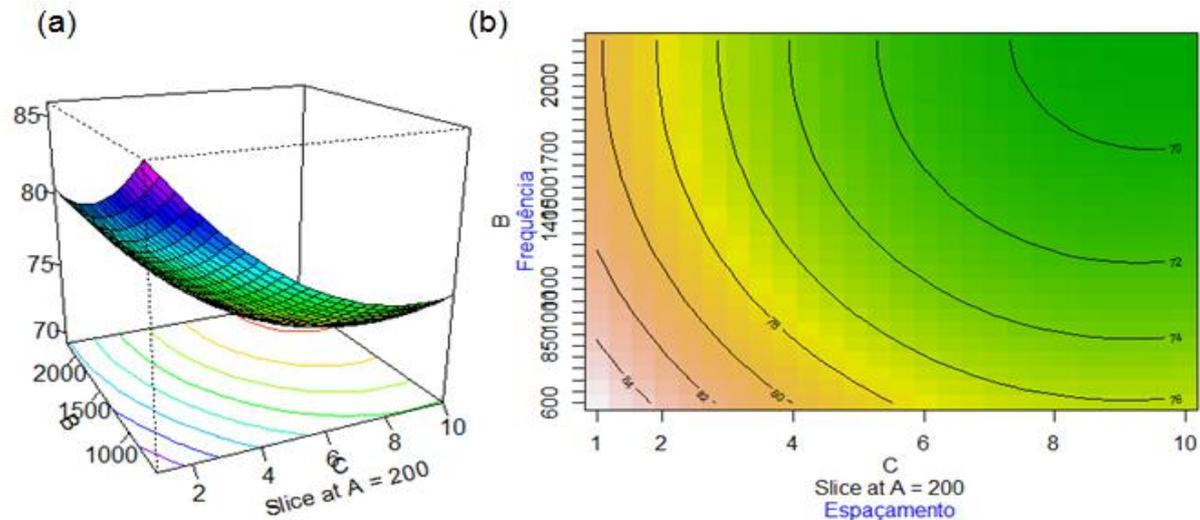
Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Figura 33 – Remoção de turbidez (%) x frequência (B) x espaçamento (C). a) Superfície de resposta; b) Contorno.



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Figura 34 – Remoção de DQO (%) x frequência (B) x espaçamento (C). (a) Superfície de resposta; (b) Contorno.



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

4.3.2.1 Condições ótimas

Na Tabela 15, estão apresentados os valores ótimos das variáveis operacionais e os percentuais de remoção calculados a partir da metodologia de superfície de resposta para a remoção de cor, turbidez e DQO do efluente têxtil.

Tabela 15 – Valores ótimos das variáveis independentes.

Parâmetros	Velocidade de agitação (rpm)	Frequência dos pulsos (Hz)	Espaçamento entre os eletrodos (mm)	Percentual de remoção calculado (%)
Cor	250,4	1009,6	1,74	99,08
Turbidez	219,8	871,2	2,15	86,91
DQO	209,0	1129,6	1,27	82,01

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Diante dos resultados obtidos neste estudo de otimização constata-se que:

a) A velocidade de agitação ótima apresentou-se para a remoção dos três parâmetros, próxima ao ponto médio estudado (200 rpm). Isto infere que em níveis mais baixos ou com velocidade de agitação nula, a mobilidade dos íons dentro do reator pode ser insuficiente, não favorecendo a formação dos flocos. Enquanto, que nos níveis mais altos pode ocorrer a colisão de um floco com outro devido à elevada turbulência gerada, podendo disponibilizar no meio uma quantidade maior de partículas menores suspensas e dissolvidas, conferindo maior turbidez, coloração, além de um maior teor de matéria orgânica no efluente;

b) Para o espaçamento entre as placas, os valores ideais para a remoção dos parâmetros foram mais próximos do nível mínimo estudado (1 mm). Enquanto que em alguns trabalhos como os de Nanseri-Njiki *et al.*, (2009) e Daneshvar *et al.*, (2004), a menor distância prejudicou a remoção dos poluentes, explicada pelo fato de ter causado uma elevada atração eletrostática e assim a degradação dos flocos pela colisão de um com outro, no presente trabalho a menor distância favoreceu o processo de EC, como conferido também por Modirshahla, Behnajady e Kooshaiian (2007) e Mondal *et al.*, (2013). Apesar dos valores ótimos de distância obtidos, serem bastante reduzidos e teoricamente propícios para a desconstrução dos flocos, o espaçamento entre as placas de 1 mm permitiu uma maior facilidade para o fluxo de elétrons, evidenciado pelos maiores valores de densidade de corrente obtidos quando o mesmo foi utilizado (Tabela 8), ocasionando provavelmente a formação de uma quantidade maior de agentes coagulantes. Portanto, se houve desconstrução de flocos, este efeito negativo foi irrelevante comparado ao efeito positivo que a coagulação de forma mais intensificada resultou pela maior passagem de corrente;

c) Os valores ótimos de frequência dos pulsos encontrados para uma maior eficiência de remoção de cor, turbidez e DQO estão compreendidos entre o nível mínimo e médio estudados (600-1400 Hz), mais precisamente em torno de 1000 Hz. Estes valores correspondem a uma faixa de frequências que possivelmente mais se aproximou da faixa de frequências de vibração natural das moléculas presentes na célula eletrolítica, alcançando uma interferência construtiva entre ondas, onde a soma dos seus efeitos individuais pode ter alcançado o estado máximo de vibração das moléculas, facilitando o transporte de massa no interior do reator, aumentando assim, a probabilidade das substâncias suspensas serem coaguladas. Além disto, quando este efeito é alcançado, de acordo com Abdala Neto (2012), a ruptura de ligações, como da ligação covalente da molécula da água é facilitada, o que possivelmente também pode ter ocorrido.

4.4 Verificação da eficiência do tratamento de EC

O experimento com as condições ótimas foi realizado para a confirmação dos dados obtidos pelas regressões e verificação da eficiência do tratamento em relação a outros parâmetros físico-químicos, como também ao parâmetro de toxicidade. Entretanto, devido às limitações operacionais, optou-se em utilizar valores aproximados dos valores ótimos obtidos, para velocidade de agitação, frequência dos pulsos e espaçamento entre os eletrodos, respectivamente: 200 rpm, 1000 Hz e 1 mm.

4.4.1 Parâmetros físico-químicos

A Tabela 16 apresenta os parâmetros físico-químicos e os respectivos resultados obtidos na caracterização do efluente antes e após o tratamento realizado de acordo com as condições ótimas de operação da EC.

A Figura 35 mostra o espectro de absorbância UV-Vis das amostras dos efluentes bruto e tratado.

Tabela 16 – Caracterização do efluente bruto (A1) e tratado nas condições de operação otimizadas: agitação = 200 rpm; frequência = 1000 Hz; espaçamento = 1 mm e tempo = 50 minutos.

Parâmetro	Valores máximos permitidos	Efluente Bruto	Efluente Tratado	Remoção (%)
pH	5 a 9 ^{a,b}	6,96	9,90	-
Condutividade/mS.cm ⁻¹	*	12,90	13,69	-
Temperatura/°C	Inferior a 40 ^{a,b}	27	31	-
Turbidez/UNT	*	121	17,1	85,87
DQO/mg.O ₂ .L ⁻¹	200,0 ^a	810	152,0	81,23
Cor/absorbância ^c	*	2,631	0,028	98,94
ORP/mV	*	-187,6	-542,6	-
Cloreto/mg L ⁻¹	*	5555,8	5560,5	-
Sólidos Suspensos/mg L ⁻¹	100,0 ^a	174	94	45,98
Sólidos Flutuantes	AUS ^b	AUS.	AUS.	-
Sólidos sedimentáveis/ml.L ⁻¹	Até 1,0 teste de 1h ^{a,b}	0,8	0,3	62,5
Nitrogênio total/mg.L ⁻¹	*	33,28	16,81	49,49
Sulfato/mg.L ⁻¹	500 ^a	661	8,29	98,75
Sulfeto total/mg.L ⁻¹	1,0 ^{a,b}	2,21	Abaixo LQ ^d	Acima de 55,2
Alcalinidade total/mg.CaCO ₃ L ⁻¹	*	1017,5	808,5	20,54
Bicarbonato/mg.L ⁻¹	*	1241,35	811,91	34,59
Carbonato/mg.L ⁻¹	*	-	85,8	-
Ferro dissolvido/mg.L ⁻¹	15,0 ^{a,b}	0,127	0,859	-
Cromo total/mg.L ⁻¹	5,0 ^a	Abaixo LQ ^e	Abaixo LQ ^e	-
Manganês Solúvel/mg.L ⁻¹	1,0 ^{a,b}	0,013	Abaixo LD ^f	100
Níquel/mg.L ⁻¹	2,0 ^{a,b}	0,22	0,301	-

Fonte: Elaborado pela autora (2015).

* não é exigido para lançamento de esgoto,

^a padrão de lançamento de acordo com o art 4º da Portaria n.º154/2002 da SEMACE

^b padrão de lançamento de acordo com a Resolução n.º 430 de 2011 do CONAMA

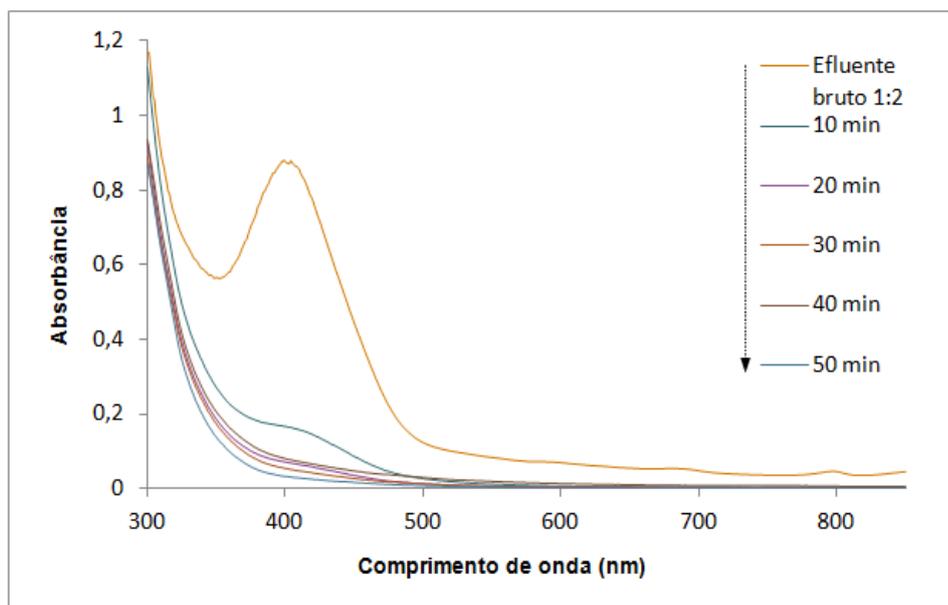
^c Absorbância no λ_{\max} = 400 nm

^d Limite de quantificação do sulfeto = 1,0 mg.L⁻¹

^e Limite de quantificação do cromo = 0,1205 mg.L⁻¹

^f Limite de detecção do manganês = 0,1746 mg.L⁻¹

Figura 35 – Espectro de absorvância UV-Vis do efluente bruto (A1) e das amostras coletadas nos tempos 10, 20, 30, 40 e 50 minutos de EC.



Fonte: Elaborado pela autora (2015).

De acordo com a Tabela 16, é possível verificar que o valor de pH (9,9) apresentou-se acima do limite estabelecido pelas legislações devido ao aumento do pH da solução durante a EC, como foi discutido no item 4.2.1. Em vista disto, para o lançamento do efluente tratado no corpo d'água receptor, seria necessário um pequeno ajuste, para o enquadramento do pH na faixa de 5 a 9. Já em relação à temperatura alcançada (31°C) o efluente tratado poderia ser lançado diretamente sem impactar o ambiente aquático.

A turbidez não consta como parâmetro para lançamento de efluentes, porém se o valor obtido (17,1 UNT) for comparado ao valor que é exigido pela Resolução N.º 357/05 do CONAMA (BRASIL, 2005) para águas doces de classe 1 (até 40 UNT), pode-se afirmar que este parâmetro obteve um valor final bastante satisfatório.

O resultado da DQO final (152 mg O₂.L⁻¹) atendeu ao padrão exigido pela Portaria n.º154/2002 da SEMACE. Além disso, a DQO como também os parâmetros de turbidez e cor obtiveram percentuais de remoção (81,23%), (85,87%) e (98,94%) bastante aproximados dos valores preditos pelos modelos (82,01%), (86,91%) e (99,08%), respectivamente, confirmando que os dados foram bem ajustados pelos modelos obtidos.

O potencial de oxi-redução apresentou variação de (-187,6) à (-542,6 mV) após 50 minutos de EC, indicando que as condições no interior do reator foram redutoras.

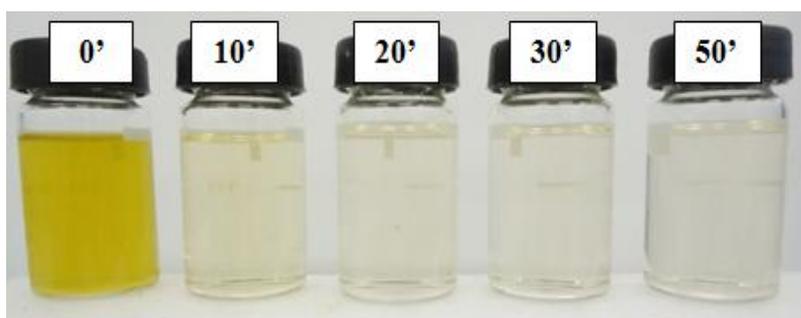
Verificou-se que durante o processo de EC, parte da concentração do bicarbonato em solução foi convertida para carbonato. Como apresentado na Tabela 16, a concentração de bicarbonato foi reduzida em torno de 34,6% e o carbonato, o qual não foi detectado no efluente bruto, apresentou-se no tratado com a concentração de 85,9 mg/L. A variação da concentração de bicarbonato e carbonato no efluente têxtil pode ser explicada em função do impacto do aumento da concentração de íons hidroxila gerados durante o processo de EC de acordo com a reação apresentada a seguir (Equação 20):



De acordo com os resultados das análises dos metais (ferro, cromo, manganês e níquel) é importante destacar que nenhum deles, os quais eram constituintes do eletrodo, apresentou a concentração final acima do valor permitido para o lançamento do efluente, o que infere que no final do tratamento a maior parte das espécies metálicas encontra-se agregada aos flocos formados. Esta suposição foi confirmada através da análise de fluorescência de raios-x realizada com o resíduo sólido (item 4.6).

A Figura 36 mostra o aspecto visual das amostras do efluente bruto e tratado, coletadas em diferentes tempos de EC.

Figura 36 – Amostras do efluente bruto e tratado após 10, 20, 30 e 50 min de EC com as condições operacionais ótimas (200 rpm/1000 Hz/1 mm).



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

4.5 Ensaios de toxicidade aguda utilizando sementes de *Lactuca sativa*

4.5.1 Ensaio de sensibilidade das sementes

Com intuito de verificar a sensibilidade das sementes utilizadas nos bioensaios, as mesmas foram expostas às diferentes concentrações do agente estressor (NaCl). Os resultados expressos na forma de crescimento médio das radículas (cm), Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG), estão dispostos a seguir na Tabela 17 e Figura 37.

Tabela 17 – Dados do ensaio de sensibilidade das sementes de *Lactuca sativa*.

Amostras	Comprimento médio da radícula (cm)	DP	CV (%)	ICR	IG (%)
Água destilada	2,12	0,42	20	1	100
NaCl 10%	1,55	0,20	13	0,73 I ^a	69,19
NaCl 25%	1,37	0,32	22	0,65 I	61,12
NaCl 50%	1,20	0,27	22	0,57 I	53,54

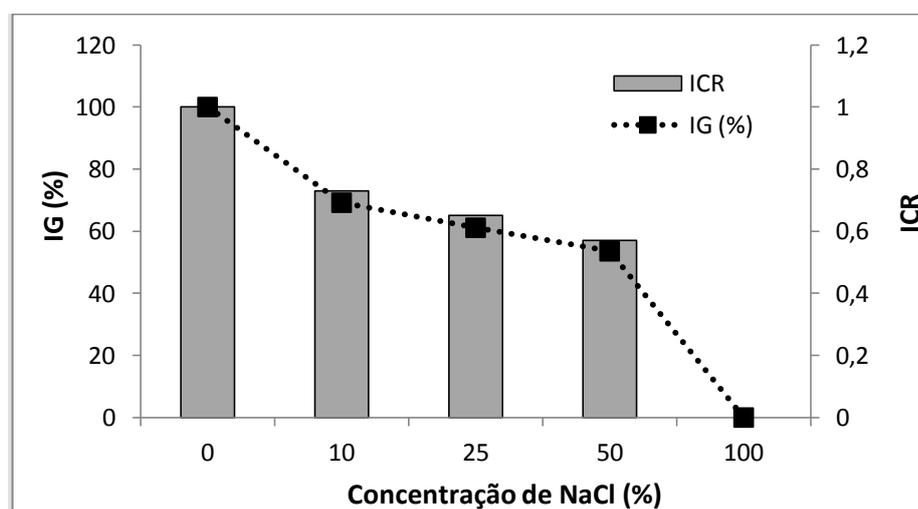
Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Legenda: DP = Desvio Padrão, CV= Coeficiente de variação, ICR = Índice de Crescimento Relativo e IG = Índice de Germinação.

^aInibição do crescimento da radícula.

Quando o teste de sensibilidade foi realizado com a amostra da solução de NaCl 100% a germinação foi nula.

Figura 37 – ICR e IG% das sementes de *L. sativa* em função da concentração de NaCl (%) no ensaio de sensibilidade.



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Como pode ser observado na Tabela 17 e Figura 37, os resultados obtidos comprovaram a sensibilidade das sementes utilizadas ao NaCl, uma vez que o mesmo apresentou resposta de toxicidade com dependência na concentração. Percebe-se que com o incremento da concentração de NaCl, tanto o ICR quanto o IG (%) das sementes diminuiu, ambos alcançando o valor nulo com a maior concentração.

4.5.2 Ensaios de toxicidade aguda

Os resultados dos bioensaios de toxicidade com *L. sativa* para os efluentes bruto e tratado foram apresentados através da Tabela 18 e Figura 38.

Tabela 18 – Dados do bioensaio de toxicidade com as sementes de *L. sativa* em função da concentração de efluente (%), bruto e tratado por EC.

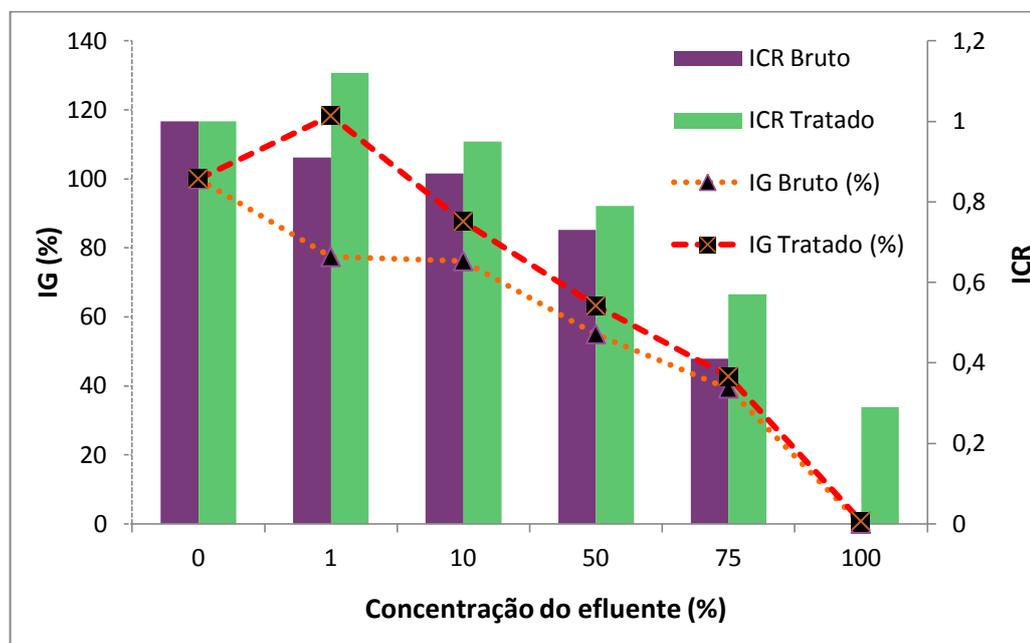
	Concentração (%)	Comprimento médio da radícula (cm)	DP	CV	ICR	IG (%)
CN	-	2,09	0,37	0,18	1	100
Efluente Bruto	1	1,90	0,36	0,19	0,91 ENS ^a	77,35
	10	1,81	0,4	0,22	0,87 ENS	76,13
	50	1,53	0,22	0,14	0,73 I	54,94
	75	0,86	0,18	0,21	0,41 I	39,22
	100	-	-	-	-	-
Efluente Tratado	1	2,38	0,35	0,15	1,12 ENS	118,26
	10	1,96	0,26	0,13	0,95 ENS	87,63
	50	1,65	0,37	0,22	0,79 I	68,13
	75	1,19	0,25	0,21	0,57 I	42,7
	100	0,6	-	-	0,29 I	0,72

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

Legenda: DP = Desvio Padrão, CV= Coeficiente de variação, ICR = Índice de Crescimento Relativo; IG = Índice de Germinação e CN= Controle negativo.

^aCategorias de toxicidade: ENS= Efeito não significativo; I= Inibição do crescimento da radícula.

Figura 38 – Índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) das sementes de *L. sativa* em função da concentração de efluente (%), bruto e tratado por EC.



Fonte: Elaborada pela autora (2015).

De acordo com a Tabela 18 e Figura 38, é possível notar que à medida que ocorreu o aumento da concentração do efluente bruto, os parâmetros ICR e IG (%) decresceram, ambos alcançando o valor zero para o efluente sem diluição, o que corresponde a uma germinação nula. O aumento da concentração do efluente tratado também provocou o aumento da inibição do crescimento radicular, chegando a um índice baixíssimo de germinação das sementes (0,72%).

Considerando que valores de ICR abaixo de 0,8 indicam efeito de inibição do crescimento da radícula (Young *et al.*, 2011), verificou-se que o efluente bruto apresenta toxicidade a partir de uma concentração aproximada de 28%. Enquanto que, o efluente tratado apresentou uma toxicidade significativa a partir da concentração de 50%. Portanto, o tratamento por EC permitiu um leve decaimento da toxicidade para *L. sativa*.

Acredita-se que provavelmente, além de outras substâncias que não foram analisadas no presente trabalho, esta toxicidade apresentada pelo efluente tratado seja atribuída principalmente ao NaCl dissolvido no efluente, em vista que a concentração de íons cloreto não foi alterada durante o tratamento (Tabela 16) e que no ensaio de sensibilidade das sementes, o qual baseou-se na concentração

aproximada de NaCl contida no efluente, foram apresentados efeitos positivos de inibição de germinação e crescimento radicular da *Lactuca sativa* frente a este sal.

4.6 Análise do resíduo sólido

O material sólido gerado durante experimento de EC com as condições operacionais otimizadas (200 rpm/1000 Hz/1mm), após seco foi pesado e obteve a massa total de 4,415 g. Como o volume de efluente tratado foi de 2,6 L, pode-se dizer que o tratamento de EC gerou aproximadamente 1,7 Kg de resíduo sólido/m³.

Este resíduo foi então submetido à análise de fluorescência de raios-x, onde os seus dados foram reunidos na Tabela 19. O equipamento utilizado permitiu a quantificação de elementos do Flúor ao Urânio.

Tabela 19 – Resultado semi-quantitativo por fluorescência de raios x de elementos presentes no resíduo sólido do tratamento por EC.

Elemento	Massa (%)
Fe	67,113
Cr	14,917
Ni	9,205
Cl	5,397
Mn	0,960
S	0,789
Ca	0,704
Al	0,378
Cu	0,189
K	0,187
Mo	0,161

Fonte: Elaborada pela autora (2015).

As linhas destacadas em negrito na Tabela 19 são correspondentes aos elementos constituintes do eletrodo utilizado e, portanto, já esperados como componentes do resíduo sólido. Observa-se que os três componentes principais do eletrodo de aço inox 304 (Fe, Cr e Ni) foram também os três elementos encontrados em maior percentual na massa do resíduo (67,113%), (14,917%) e (9,205%), respectivamente. Foram também detectados outros elementos provenientes provavelmente da composição do efluente, como os elementos Cloro e Cálcio

correspondendo, respectivamente, a 5,397% e 0,704% da massa da amostra analisada.

As possibilidades de disposição dos resíduos produzidos durante a EC vêm sendo estudadas por alguns pesquisadores. Mondal *et al.*, (2013) realizaram um estudo da aplicação da EC para o tratamento de efluente de banho de estampagem têxtil utilizando eletrodos de alumínio, onde foram encontrados na amostra de lodo os elementos: O, Al, C, Cl, Na, S, Cr, Ni, Si, Cl, Ca e Mn. Mondal *et al.*, (2013) relataram que como o resíduo contém uma quantidade significativa de carbono (19,36%), a utilização posterior deste como combustível para caldeiras ou incineradores pode ser uma das melhores opções para a disposição do mesmo.

No trabalho desenvolvido por Kushwaha, Srivastava e Mall (2010), sobre a remoção de compostos orgânicos de um efluente simulado de laticínios por EC utilizando eletrodos de ferro, o poder calorífico inferior do lodo gerado foi de 17,72 MJ/kg. Dessa forma, Kushwaha, Srivastava e Mall (2010) afirmaram que os resíduos gerados podem ser secos e usados como combustível em caldeiras ou incineradores, ou na produção de briquetes. As cinzas residuais também podem ser misturadas com argila refratária para fazer tijolos. (KUSHWAHA; SRIVASTAVA; MALL, 2010). Argilas refratárias variam consideravelmente na sua composição química e contêm alumina, sílica, óxidos de ferro, óxido de magnésio, cal, bicarbonato de sódio, potássio, etc. Segundo Al-Amaireh, (2009) a porcentagem de alumina e sílica (em conjunto) é elevada (50-90%) e a porcentagem dos outros componentes é baixa.

Após a incineração dos lodos, Kushwaha, Srivastava e Mall (2010) verificaram que as cinzas residuais continham 60,68% de ferro, 19,56% de oxigênio, 8,69% de silício, 3,54% de cálcio, 3,48% de carbono, 2,24% de fósforo, 1,52% de nitrogênio e 0,3% de alumínio. Portanto, sugeriu-se, que estas cinzas fossem adicionadas à argila, com esta última em maior proporção. Alguns estudos têm mostrado que a adição de materiais finamente divididos, tais como sílica, cinzas, etc, em argilas e cimento Portland não só aumenta a resistência térmica deste material, mas também melhora a microestrutura e resistência à compressão das massas de cimento (HEIKAL, 2000).

Dessa forma, como comentado por Thakur, Srivastava e Mall (2009) o lodo gerado pelo tratamento de EC tem grande possibilidade de ser disposto através de fixação física e química.

4.7 Custo de operação

Para o cálculo do custo de operação no presente estudo, considerou-se o consumo experimental dos eletrodos e o consumo de energia elétrica de acordo com os resultados obtidos a partir do experimento realizado com as condições operacionais ótimas.

a) Consumo dos eletrodos

O consumo experimental do conjunto de eletrodos foi obtido pela diferença de pesos antes e após a realização do processo de EC em triplicata. A média simples das diferenças obtidas foi 2,12 g para o tratamento de 2,6 L de efluente têxtil, o que resultou em aproximadamente em 815,38 g.m⁻³ ou 0,82 kg.m⁻³.

b) Consumo de energia elétrica

Para obter o valor do consumo de energia elétrica os valores U=220 V; i=0,4 A; t=0,8h≅50min e V=2,6x10⁻³ m³ foram inseridos na Equação 16.

$$C_{energia} = \frac{U \cdot i \cdot t}{V} = \frac{220 \times 0,4 \times 0,8}{2,6 \times 10^{-3}} \cong 27.077 \frac{Wh}{m^3} \text{ ou } 27,1 \text{ kWh/m}^3$$

Estes valores de tensão e corrente (220 V e 0,4 A) foram utilizados visando calcular o consumo total do sistema de EC, pois desta forma foi incluso não só o consumo referente aos eletrodos, mas também o da fonte de tensão, pois a mesma contabiliza perdas por efeito Joule.

c) Custo operacional

Para a estimativa do custo operacional consultou-se os preços da chapa de aço inox 304 em algumas empresas obtendo-se o valor médio de R\$ 27,0/kg. O valor utilizado referente ao Quilowatt-hora foi de R\$ 0,32 para a indústria, baseando-se na tarifa da Companhia Energética do Ceará (COELCE), do mês de abril de 2015.

Logo, aplicando-se a equação 15, tem-se que:

$$Custo_{operacional} = a \cdot C_{Energia} + b \cdot C_{Eletrodo}$$

$$= 0,32 \times 27,1 + 27,0 \times 0,82$$
$$\cong R\$ 30,8 \times m^{-3} \text{ efluente}$$

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados deste trabalho foi possível a confirmação da efetividade do processo de EC com CCP frente à remoção de cor, turbidez e DQO do efluente têxtil, alcançando remoções de (98,94%), (85,87%) e (81,23%), respectivamente, na sua melhor condição operacional (200 rpm/1000 Hz/1mm), em um tempo de 50 minutos de processo. A partir destas condições foi atingido o enquadramento do parâmetro DQO dentro dos limites exigidos para lançamento pela Portaria n.º154 da SEMACE, enquanto que para os parâmetros cor e turbidez, os quais não são padrões ambientais de descarte, as remoções alcançadas em apenas 20 minutos do processo otimizado foram satisfatórias (acima de 91%).

O DBB se mostrou uma ferramenta simples e prática para planejar os experimentos e por outro lado possibilitou a avaliação do efeito das variáveis independentes (velocidade de agitação, frequência e espaçamento entre os eletrodos) e suas interações, na remoção de cor, turbidez e DQO do efluente. Além disso, o mesmo proporcionou o desenvolvimento de modelos matemáticos que poderão ser úteis para a realização de previsões quanto à remoção de cor, turbidez e DQO do efluente têxtil, no intervalo de valores das variáveis independentes estudado.

Verificou-se que a EC também é capaz de promover a redução de sólidos suspensos totais, nitrogênio total, sulfato e sulfeto do efluente têxtil. Porém, um cuidado deve ser tomado na observação do valor do pH final do efluente, pois como foi constatado o processo de EC interfere no pH da solução, podendo ser necessária alguma correção do mesmo antes do lançamento do efluente tratado no corpo receptor.

De acordo com os resultados do teste de toxicidade utilizando sementes de *Lactuca sativa*, o processo de EC permitiu uma leve redução da toxicidade do efluente têxtil. Entretanto, o efluente tratado ainda apresentou um efeito de inibição para a germinação e crescimento das radículas. Diante disto, seria interessante comparar esse resultado com testes de toxicidade utilizando organismos aquáticos.

A melhor opção para a disposição final do efluente têxtil tratado por EC com CCP seria o reuso no próprio processo produtivo têxtil. Além da grande economia de água que seria realizada, também haveria a possibilidade da economia de NaCl que é adicionado principalmente durante o processo de tingimento, pois como foi verificado após o tratamento, a concentração de íons cloreto não foi alterada. A economia com esses insumos poderia compensar uma parcela dos custos operacionais e ao mesmo tempo reduziria drasticamente o impacto ao meio ambiente.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o comportamento do parâmetro de toxicidade durante o período de EC, como também avaliá-lo utilizando outros organismos-teste como *Daphnia similis* e *Artemia salina*;
- Realizar testes em escala piloto simulando o processo de tingimento utilizando o efluente tratado por EC;
- Adaptar a técnica de EC em reator eletrolítico de processo contínuo.
- Caracterizar o lodo gerado de forma mais aprofundada e avaliar as maneiras de reaproveitá-lo.
- Adaptar o sistema de EC para a recuperação do gás hidrogênio formado.
- Utilizar eletrodos inertes, os quais que não sofrem desgaste pela passagem da corrente elétrica como titânio, platina, boro dopado com diamante, etc.

REFERÊNCIAS

ABDALA NETO, E.F. **Pré e Pós-Tratamento por eletro-oxidação associada à fotocatalise heterogênea em uma ETA por filtração direta visando a redução dos Precursores dos compostos organoclorados**. 2012. 250f. Tese (Doutorado). Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

AFTAB U.; KHAN M. R.; MAHFOOZ M.; ALI M.; ASLAM S.H.; REHMAN A. Decolourization and degradation of textile azo dyes by corynebacterium SP. Isolated from industrial effluent. **Pakistan Journal of Zoology**. v. 43, p. 1-8, 2011.

AL-AMAIREH M.N. Production of fire–clay refractory bricks from local materials. **European Journal of Scientific Research**. v.26, p.386–392, 2009.

ALVARENGA P.; PALMA P.; GONÇALVES A.P.; FERNANDES R.M.; CUNHA-QUEDA A.C; DUARTE E; VALLINI G.. Evaluation of chemical and ecotoxicological characteristics of biodegradable organic residues for application to agricultural land. **Environment International**. v.33, p. 505–513, 2007.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 19. WASHINGTON: APHA, AWWA, WPCF, 2005.

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.

AQUINO, J. M. de. **Degradação eletrooxidativa e biológica de corantes em meios aquosos**. 2011. 185 p. Tese (Doutorado em Ciências, área de conc. Físico-Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

ARSLAN-ALATON I.; KABDAŞLI I.; HANBABA D.; KUYBU E. Electrocoagulation of a real reactive dyebath effluent using aluminum and stainless steel electrodes. **Journal of Hazardous Materials**. v. 150, n.1, p. 166-173, 2008.

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

ASGHER M.; YASMEEN Q.; NASIR H.M. Development of novel enzymatic bioremediation process for textile industry effluents through response surface methodology. **Ecological Engineering**. v. 63, p.1–11, 2014.

ASLAN N.; CEBECI Y. Application of Box-Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals. **Fuel**.v.86, p.90-97, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. [Corantes e Pigmentos, Classificação]. Disponível em: <http://abiquim.org.br/corantes/cor_classificacao.asp> Acesso em: 10 fev. 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO (ABIT). Agenda de Prioridades Têxtil e Confecção – 2015/2018– Abit, 2014. São Paulo. Disponível em: <www.abit.org.br> Acesso em: 05 abril 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO AÇO INOXIDÁVEL. Coletânea de informações técnicas – Aço inoxidável, Composição química e aplicações dos aços inoxidáveis. 9 p. Disponível em: <<http://www.abinox.org.br/upfiles/arquivos/biblioteca/composicao-quimica.pdf>>. Acesso em: 14 maio 2014.

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

BARROS NETO, B de.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: aplicações na ciência e na indústria**. Editora Bookman, 4ª ed. 414 p. Porto Alegre, 2010.

BASTOS, A.C.L.M.; RODRIGUES, E.M.S., SOUZA, J.P.I. **Físico-química**. 22ª. ed., Editora Universitária UFPA, Belém, 302 p., 2011.

BENSADOK, K.; BENAMMAR, S.; LAPICQUE, F.; NEZZAL, G. Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v.152, n.1, p.423-430, June 2007.

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.

BRASIL. **Resolução n.º 02, de 6 de maio de 2008**. - Dispõe sobre a aprovação do Regulamento Técnico Mercosul Sobre Etiquetagem de Produtos Têxteis. Conselho Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial – Conmetro. Disponível em: <http://www.quepia.org.br/site/portaria/2010_1808/Conmetro022008.pdf> Acesso em 12 jan 2015.

BRASIL. **Resolução Nº 357 de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>> Acesso em: 05/05/2014.

BRASIL. **Resolução Nº 430 de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em: 01/05/2014.

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

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

CAN O.T., KOBYA M., DEMIRBAS E., BAYRAMOGLU M. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation. **Chemosphere**. v. 62, n.2, p.181-187, 2006.

CARNEIRO F. M.; **Indústria têxtil e crescimento econômico: uma abordagem geográfica da evolução, estrutura e dinâmica da aglomeração produtiva de**

redes de dormir de Jaguaruana- Ceará. 2013. Tese (Doutorado em Geografia), Universidade Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro – SP, 2013.

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_legislaca.asp?cd=95>. Acesso em: 19/01/2014.

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

CHEN K.C., WU J.Y., HUANG C.C., LIANG Y.M. , HWANG S.C.J. Decolorization of azo dye Using PVA-immobilized microorganisms. **Journal Biotechnology.** v.101, ed.3 p.241–252, 2003.

CHEN, G. Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment. **Separation and Purification Technology.** v. 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.

CISNEROS R. L., ESPINOZA A. G., LITTE M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere.** v. 48, n.4, p. 393-399, 2002.

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.** v.33, n. 3, 2010.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO; AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. São Paulo, 2011.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL; SINDICATO DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil - Série P+L. São Paulo, 85 p, 2009. Disponível em: <http://www.sinditextilsp.org.br/guia_p%2Bl.pdf> Acesso em: 14 abr 2014.

COSTA, M. C.; MOTA, S.; NASCIMENTO, R. F.; DOS SANTOS, A. B. Anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) as a catalyst to enhance the reductive decolourisation of the azo dyes Reactive Red 2 and Congo Red under anaerobic conditions. **Bioresource Technology,** p. 101-105, 2010.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O., **Eletroflotação: Princípios e Aplicações.** 1 ed. São Carlos, Rima, 96 p. 2004.

DANESHVAR N., KHATAEE A.R, AMANI GHADIM A.R., RASOULIFARD M.H. Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). **Journal of Hazardous Materials**. v. 148, 566–572, 2007.

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

DANESHVAR N., SORKHABI H. A., KASIRI M.B. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 112, (1–2), p. 55-62, 2004.

DASGUPTA J., SIKDER J., CHAKRABORTY S., S. CURCIO, E. DRIOLI. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. **Journal of Environmental Management**. v.147 p. 55-72, 2015.

ESCRITÓRIO TÉCNICO DE ESTUDOS ECONÔMICOS DO NORDESTE (ETENE). Informe Macroeconomia, Indústria e Serviços: Análise retrospectiva e Prospectiva do setor têxtil no Brasil e no nordeste. Fortaleza, Ano VIII, n. 2, 2014. Disponível em: <http://www.bnb.gov.br/documents/88765/89729/iis_ano8_n03_2014_textil.pdf/d9c9bcdc-38ac-4991-bf84-d25669d9c818> Acesso em: 02 maio 2015.

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

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.

FREIRE R. S., PELEGRINI R., KUBOTA L. T., DURÁN N., PERALTA-ZAMORA P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**. v.23 n.4 p. 504-509, 2000.

FU Z.M., ZHANG Y.G., WANG X.J., Treatment textiles wastewater using Anoxic filter bed and biological wriggle bed-ozone biological aerated filter, **Advances Environmental Science Engineering**. 518–523, 2961–2964, 2012.

FUJIMOTO S., TSUJINO K., SHIBATA T. Growth and properties of Cr-rich thick and porous oxide films on Type 304 stainless steel formed by square wave potential pulse polarisation. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 4, p. 543-551, 2001.

GERALDINO, H. C. L. **Eletrofloculação aplicada ao tratamento de efluente da indústria de laticínio**. 63f. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais), Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, Itapetinga, 2014.

GHANBARI F.; MORADI M. A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of

real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 3, n. 1, p. 499-506, 2015.

GIORDANO G.; BARBOSA FILHO, O. O processo eletrolítico aplicado ao saneamento ambiental de balneários. In: **XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental**. ABES- Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000. Trabalho Técnico Científico, 2000.

GOLDER A. K., CHANDA A. K., SAMANTA A. N., RAY S. Removal of hexavalent chromium by electrochemical reduction–precipitation: Investigation of process performance and reaction stoichiometry. **Separation and Purification Technology**, v. 76, n.3, p. 345-350, 2011.

GUARATINI C. C. I. ; ZANONI M. V. B. Corantes têxteis - Revisão. **Química Nova**. Araraquara, vol. 23, n.1, 2000.

HEIKAL. M. Effect of temperature on the physico-mechanical and mineralogical properties of Homra pozzolanic cement pastes. **Cement Concrete Res**, p.1835–1839, 2000.

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

HOLT, P. K; BARTON, G. W.; WARK M.; MITCHELL C. A.; A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation. **Collois and Surfaces**. A 211, p. 233-248, 2002.

ILHAN F., KURT U., APAYDIN O., GONULLU M. T.; Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. **Journal of Hazardous Materials**. v.154, p.381–389, 2008.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como adsorvente**. 2006. 119 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL LTDA (IEMI). **Brasil têxtil: relatório setorial da indústria têxtil brasileira 2013**. São Paulo, IEMI, v.13, n. 13, ago, 2013.

INSTITUTO DE TECNOLOGIA DO PARANÁ. Dossiê técnico - Corantes e Pigmentos. 2012. Disponível em:< <http://www.respostatecnica.org.br/dossie-tecnico/downloadsDT/NTcwOA==>> Acesso em: 15 fev. 2015.

JACOBI L. F.; SOUZA A. M.; PEREIRA J. E. da S.; Gráfico de controle de regressão aplicado na monitoração de processos. **Revista Produção**, v.12 n.1, 2002.

JULIANO, L. N.; PACHECO, S. M. V. **Apostila de Estamparia e Beneficiamento Têxtil**. Cursos Técnicos em Moda e Estilismo e Têxtil: Malharia e Confecção. 1ª ed. Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina. Araranguá, p. 24-82. 2008. Disponível em: <

https://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/images/3/30/Apostila_Estamparia_edicao_1_revisa_da.pdf> Acesso em: 17 nov. 2014.

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

KAMARAJ R., GANESAN P., LAKSHMI J., VASUDEVAN S., Removal of copper from water by electrocoagulation process – effect of alternating current (AC) and direct current (DC). **Environmental Science Pollution**. v. 20, p. 399–412, 2013.

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 M.; KUOKKANEN V.; KUOKKANEN T.; RÄMÖ J. Bench scale electrocoagulation studies of bio oil-in-water and synthetic oil-in-water emulsions. **Separation and Purification Technology**. v. 96, p. 296-305, 2012.

KERN D. I. **Avaliação da eficiência da ozonização fotocatalítica no tratamento de efluentes de lavanderia hospitalar, por meio de ensaios ecotoxicológicos e genotóxicos**. Dissertação (Mestrado, área de concentração em Gestão e Tecnologia Ambiental), Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2012.

KESHMIRIZADEH E., YOUSEFI S., ROFOUEI M. K. An Investigation on the New Operational Parameter Effective in Cr(VI) Removal Efficiency: A Study on Electrocoagulation by Alternating Pulse Current. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n°. 1-3, p.119-124, 2011.

KHANDEGAR V.; SAROHA A. K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent e A review. **Journal of Environmental Management**. v.128, p.949-963, 2013.

KOBYA, M.; CAN, O. T.; BAYRAMOGLU, M. Treatment of textile wastewater by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 100, p. 163-178, 2003.

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

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

KOPARAL A.S.; OUTVEREN, U.B. Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v.89 n.1, p. 83-94, 2002.

KUNZ A., PERALTA-ZAMORA P., MORAES S. G. de, DURÁN N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**. v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KUSHWAHA J. P.; SRIVASTAVA V. C.; MALL I. D.; Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residue disposal. **Separation and Purification Technology**, v. 76, n.2, p. 198-205, 2010.

LAKSHMANAN, D., CLIFFORD, D.A., SAMANTA, G. Ferrous and ferric ion generation during iron electrocoagulation. **Environmental Science Technology**. v. 43, p.3853–3859, 2009.

LIMA C. M. R. de. **Aplicabilidade da eletrocoagulação, eletrocoagulação seguida de reativo de fenton e eletrofenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. Dissertação (Mestrado em Química)- Área de Análise de Elementos Traços e Química Ambiental - Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, 2010.

LIN S.H., CHEN M.L. Treatment of textile wastewater by electrochemical methods for reuse, **Water Resource**. v. 31, p. 868–876, 1997.

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

MARTÍNEZ-HUITLE C. A.; BRILLAS E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 87, p. 105–145, 2008.

MASSART D.L.; VANDEGINSTE B.G.M.; BUYDENS L.M.C., JONG S. de; LEWI P. J.; SMEYERS-VERBEKE J. **Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A**. Data Handling in Science and Technology, Elsevier, Amsterdam, v. 20 A, 867 p. 1997.

MEDEIROS A. G. de. **Avaliação dos tratamentos convencional e por oxidação química na degradação de corantes em efluentes têxteis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade da Região de Joinville. Joinville, 2011.

MERZOUK B.; GOURICH B.; MADANI K.; VIAL Ch.; SEKKI A. Removal of a disperse red dye from synthetic wastewater by chemical coagulation and continuous electrocoagulation. A comparative study. **Desalination**. v. 272, p. 246–253, 2011.

MODIRSHAHLA N.; BEHNAJADY M.A.; KOOSHAIAN S. Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation. **Dyes and Pigments**, v.74, n. 2, p. 249-257, 2007.

MODIRSHAHLA, N., BEHNAJADY, M.A., MOHAMMADI-AGHDAM, S. Investigation of the effect of different electrodes and their connections on the removal efficiency

of 4-nitrophenol from aqueous solution by electrocoagulation. **Journal Hazardous Materials**. v.154 (1-3), p.778-786, 2008.

MOLLAH, M.Y.A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J.A.G.; KESMEZ, M., PARGA, J. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**. B114 (1-3), p.199-210, 2004.

MOLLAH, M.Y.A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J.R.; COCKE, D.L. Electrocoagulation (EC) - Science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v.84 n.1 p.29-41, 2001.

MONDAL B., SRIVASTAVA V. C., KUSHWAHA J. P., BHATNAGAR R., SINGH S., MALL I. D. Parametric and multiple response optimization for the electrochemical treatment of textile printing dye-bath effluent. **Separation and Purification Technology**, v. 109, p.135-143, 2013.

MORENO-CASILLAS, H.A.; COCKE, D.L.; GOMES, J.A.G.; MORKOVSKY, P.; PARGA, J.R.; PETERSON, E. Electrocoagulation mechanism for COD removal. **Separation and Purification Technology**. v. 56, n.2, p. 204-211, 2007.

MOTA M. I. F. da. **Extracção em base aquosa de compostos polares da casca de Eucalyptus globulus na perspectiva da sua recuperação**. 2011. 87f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto- FEUP, 2011.

MURAT E. Response surface methodological approach for inclusion of perfluorocarbon in actinorhodin fermentation medium. **Process Biochemistry**. v. 38, n. 5, p. 667-673, 2002.

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

NANSEU-NJIKI C. P.; TCHAMANGO S. R.; NGOM P. C.; DARCHEN A.; NGAMENI E. Mercury (II) removal from water by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v.168, (2-3), p.1430-1436, 2009.

NETER, J. *et al.* **Applied linear regression models**. 3ª ed. Irwin, 720 p., 1996.

NOVAES C. G. **Aplicação de técnicas quimiométricas na otimização de métodos usando a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e espectrometria de absorção atômica com chama visando a análise de amostras ambientais**. 195f. Tese (doutor em Ciências), Pós Graduação em Química. Área de concentração: Química Analítica, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

OLIVEIRA, H. G. de. **Tratamento de efluentes por energia solar: fotocatalise heterogênea eletro-assistida utilizando eletrodos de TiO₂ nanocristalino e células solares**. Dissertação (Mestrado em Química na área de Físico-Química),

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2008.

PALÁCIO S. M.; NOGUEIRA D. A.; MANENTI D. R.; MÓDENES A. N.; QUIÑONES F. R. E; BORBA F. H. Estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado por foto-fenton artificial utilizando as espécies *lactuca sativa* e *artemia salina*. **Engvista**, v. 14, n. 2. p. 127-134, 2012.

PARSA, H. J. B.; VAHIDIAN R.; SOLEYMANI A.R.; M. ABBASI. Removal of Acid Brown 14 in aqueous media by electrocoagulation: Optimization parameters and minimizing of energy consumption. **Desalination**, v. 278, n.1–3, p. 295-302, 2011.

PEREIRA, G. D. S. **Introdução à Tecnologia Têxtil**. Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina - Unidade de Ensino de Araranguá. 2009. p.101. Disponível em: <https://wiki.ifsc.edu.br/mediawiki/images/7/7d/Apostila_tecnologia.pdf>. Acesso em: 05 janeiro 2015.

PETRUCCI E., MONTANARO D. Anodic oxidation of a simulated effluent containing Reactive Blue 19 on a boron-doped diamond electrode. **Chemical Engineering Journal**. v. 174, p. 612– 618, 2011.

PHALAKORNKULE C., POLGUMHANG S., TONGDAUNG W., KARAKAT B., NUYUT T. Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent. **Elsevier**, 0301-4797, 2009.

PHALAKORNKULE C., SUKKASEM P., MUTCHIMSATTHA C. Hydrogen recovery from the electrocoagulation treatment of dye-containing wastewater. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 20, p. 10934-10943, 2010.

PI K. ; XIAO Q.; ZHANG H., XIA M., GERSON A. R. Decolorization of synthetic Methyl Orange waste water by electrocoagulation with periodic reversal of electrodes and optimization by RSM. **Process Safety and Environmental Protection**. v. 92, p. 796–806, 2014.

R CORE TEAM (2014). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <http://www.R-project.org/>.

RAMALHO A. M. Z. **Estudo de Reatores Eletroquímicos para Remoção de Cu²⁺, Zn²⁺, Fenol e BTEX em Água Produzida**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

RANGANATHAN, K., KARUNAGARAN, K., SHARMA, D.C. Recycling of wastewaters of textile dyeing industries using advanced treatment technology and cost analysisdcase studies. **Resource Conservation and Recycling**. v.50, p. 306-318, 2007.

RASCHITOR A., FERNANDEZ C. M., CRETESCU I., RODRIGO M. A., P. CAÑIZARES. Sono-electrocoagulation of wastewater polluted with Rhodamine 6G. **Separation and Purification Technology**. v.135, p.110–116, 2014.

RAYAROTH M. P.; ARAVIND U. K.; ARAVINDAKUMAR C. T. Sonochemical degradation of Coomassie Brilliant Blue: Effect of frequency, power density, pH and various additives. **Chemosphere**. v. 119, p.848–855, 2015.

ROBINSON T.; MCMULLAN G., MARCHANT R., NIGAM P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**. v. 77, p. 247–255, 2001.

ROSA J. M.; FILETI A. M. F.; TAMBOURGI E. B.; SANTANA J. C.C. Dyeing of cotton with reactive dyestuffs: the continuous reuse of textile wastewater effluent treated by UV/H₂O₂ homogeneous photocatalysis. **Journal of Cleaner Production**. v. 90, p.60-65, 2014.

SARATALE R.G.; SARATALE G.D., CHANG J.S., GOVINDWAR S.P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineer**. v.42, p.138–157, 2011.

SANTANA R. A. C. de. **Otimização do processo de eletrodeposição das ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo para mitigar o efeito da corrosão**. 2007. 87f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Operações e Processos. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2007.

SECUA M. S.; CRETESCU I.; CAGNON B.; MANEA L. R.; STAN C. S., BREABAN I. G. Fractional Factorial Design Study on the Performance of GAC-Enhanced Electrocoagulation Process Involved in Color Removal from Dye Solutions. **Materials**. v.6, p.2723-2746, 2013.

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

SILVA J. D. da; ANDRADE M. de. Reciclagem de efluentes no processo de tingimento sintético em uma indústria têxtil: estudo de caso. E-Tech: **Tecnologias para Competitividade Industrial**, Florianópolis, v. 6, n. 1, p.98-112, 2013.

SILVA J. P. V da. **Tratamento de efluentes de tanques de piscicultura aplicando a tecnologia de eletrocoagulação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), área de concentração Saneamento Ambiental, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

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, Niterói. 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.

- SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L). In: MORALES, G.C. **Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Agua: estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones**. Mexico: IMTA, p.142,2004.
- SOLANO A. M. S.; ARAUJO C. K. C. de; MELO J. V. de; PERALTA-HERNANDEZ J. M., SILVA D. R. da; MARTINEZ-HUITLE C. A. Decontamination of real textile industrial effluent by strong oxidant species electrogenerated on diamond electrode: Viability and disadvantages of this electrochemical technology. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.130 – 131, p.112 – 120, 2013.
- SONG, S., YAO, J., HE, Z., QIU, J., CHEN, J. Effect of operational parameters on the decolorization of CI Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**. v.152, p. 204–210, 2008.
- TEÓFILO, R. F., FERREIRA, M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v.29 (2), p. 338-350, 2006.
- THAKUR C., SRIVASTAVA V.C., MALL I.D. Electrochemical treatment of a distillery wastewater: parametric and residue disposal study. **Chemical Eng. J.** v.148, p. 496–505, 2009.
- TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2ª ed. São Paulo: EDUSP, 2005.
- TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para engenheiros e cientistas**. Rio de Janeiro: LTC, v. 3, 2009.
- UGURLU, M.; GÜRSES, A.; DOGAR, Ç.; YALÇIN, M. The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. **Journal of Environmental Management**, v.87, p.420-428, 2008.
- VAN DER BRUGGEN, B., MANTTARI, M., NYSTROM, M. Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 63, p.251-263, 2008.
- VERMA, A.K., DASH, R.R., BHUNIA, P., A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal Environmental Manage**. v.93, p.154-168, 2012.
- VON SPERLING. M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. Belo Horizonte: 3. Ed. – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais. v. 1, 452 p. 2005.
- WASTI A., AWAN M. A. Adsorption of textile dye onto modified immobilized activated alumina. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**. xxx, xxx–xxx, 2014.

WIJANNARONG S.; AROONSRIMORAKOT S.; THAVIPOKE P.; KUMSOPA A.; SANGJAN S. Removal of Reactive Dyes from Textile Dyeing Industrial Effluent by Ozonation Process. **APCBEE Procedia**. v.5 p. 279 – 282, 2013.

WIMMER, A. C.S. **Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica**. 2007.195 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

YILMAZ A. E. ; BONCUKCUO R.; KOCAKERIM M.; KARAKA B. H. Waste utilization: The removal of textile dye (Bomplex Red CR-L) from aqueous solution on sludge waste from electrocoagulation as adsorbent. **Desalination**. v.277,p.156 –163, 2011.

YOUNG B. J.; RIERA N. I.; BEILY M. E.; BRES P. A.; CRESPO D. C.; RONCO A. E.. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v.76, p.182–186, 2012.

ZAINAL, Z; LEE, C.Y. Properties and photoelectrocatalytic behaviour of sol-gel derived TiO₂ thin films. **Journal Sol-Gel Science Technology**. v. 37 p. 19-25, 2006.

ZHOU M.; HE J.; Degradation of cationic red X-GRL by electrochemical oxidation on modified PbO₂ electrode. **Journal Hazardous Materials**. v.153, p. 357–363, 2007.

ZHUANG Y. P.; CHEN B.; CHU, J.; ZHANG, C. Medium optimization for meilingmycin production by *Streptomyces nanchangensis* using response surface methodology. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 2, p. 405-409, 2006.