

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
MESTRADO EM SANEAMENTO AMBIENTAL**

GERMANA DE PAIVA PESSOA

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTE TÊXTIL POR
ELETROCOAGULAÇÃO**

**FORTALEZA
2008**

GERMANA DE PAIVA PESSOA

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTE TÊXTIL POR
ELETROCOAGULAÇÃO**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, na área de concentração em Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Idivan Vieira Nunes

FORTALEZA
2008

Aos meus pais Francisco e Lenice.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser meu refúgio, minha fortaleza e a razão da minha existência e de toda minha força.

Aos meus pais Francisco e Lenice pelo apoio e amor incondicionais.

Ao meu irmão João Gustavo por estar sempre presente.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Professor Orientador Idivan pela compreensão, paciência e pelo conhecimento transmitido.

Aos colegas das turmas de mestrado de 2006.1 e 2007.1, Marcelo, Andréa, Jorge, Sarah, Uinne, Renato, Giovanna, Adriano e Roger, pelo companheirismo durante as disciplinas realizadas.

Aos queridos amigos e colegas Mauro César, Elisângela, Cleto, Paulo Igor, Socorro e Roberto pela amizade construída durante o curso de mestrado.

Aos amigos Franklin Jader, Gabriela, Érica, Patrícia e Daniel, pela ajuda e carinho no LABOSAN (Laboratório de Saneamento do DEHA).

Aos professores e funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento (DEHA) por toda a base científica fornecida e pela agradável convivência durante todo o curso.

A todos os funcionários da Virkler do Brasil, em especial a Sean Virkler, Márcio, Ivanilda, que contribuíram de forma direta para execução desse trabalho, além da amizade construída durante o tempo que trabalhei na empresa.

“Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.”

Constituição Federal, 1988.

RESUMO

A cor dos efluentes têxteis oriunda das estruturas poliméricas dos corantes é um problema para as indústrias têxteis. Dentre as técnicas para o tratamento desse tipo de efluente, ressaltase a eletrocoagulação (EC), a qual consiste em uma técnica físico-química aplicada tanto para remoção de cor como para poluentes orgânicos. Neste trabalho, avaliaram-se, em sistema de batelada, três etapas do processo EC na remoção de cor de corantes. Na primeira etapa (efluente sintético e eletrodos de alumínio primário) foi utilizado o corante reativo, Remazol Blue RR, onde verificou-se o efeito dos parâmetros operacionais, tais como: densidade de corrente, o pH inicial da solução, tempo de eletrólise, concentração inicial do corante, condutividade da solução, demanda química de oxigênio (DQO) e o consumo de energia, obtendo-se uma remoção de cor de 98% e 100%, em um tempo de tratamento de 20 e 40 minutos, respectivamente. Nas condições operacionais otimizadas, foram obtidos 98% remoção de cor e 97% de DQO, sendo o custo do processo de R\$ 2,62 por m³ de efluente tratado. Na segunda etapa (efluente sintético e eletrodos de latinhas recicláveis), verificou-se uma remoção de cor de 90% e 95% para o tempo de tratamento de 20 e 30 minutos, respectivamente. Ressalta-se que, para o tempo de 20 minutos, o custo operacional foi de R\$ 0,95, enquanto que, para 30 minutos foi de R\$ 1,42 por m³ de efluente tratado. Na terceira etapa utilizou-se efluente têxtil real, proveniente da indústria Benatêxtil localizada na cidade de Fortaleza - Ceará e eletrodo de alumínio primário. O melhor resultado de remoção de cor foi de 77,63%, com diluição de 5%, tempo de tratamento de 30 minutos e pH inicial 3,0. O custo energético calculado para essa etapa foi de R\$ 2,01 por m³ de efluente tratado. Nesse estudo foi possível verificar que o processo de eletrocoagulação pode ser eficiente na remoção de cor de um efluente sintético constituído por corantes, mas que, para o efluente têxtil real sem nenhum tratamento prévio faz-se necessário a diluição do mesmo, devido à alta concentração do corante e elevada condutividade.

Palavras-chave: Eletrocoagulação, efluente têxtil, remoção de cor.

ABSTRACT

The textile effluent color resultant from dyes polymeric structures is a problem for textile industries. Amongst the treatment techniques for this type of effluent, it is emphasized the electrocoagulation (EC), which consists of a physicochemical technique applied for either color or organic pollutants removal. In this work, three stages of the EC process, in batch, for dye color removal were assessed. In the first stage (synthetic effluent and primary aluminum electrodes), the reactive dye Remazol Blue RR was used and the effect of operational parameters such as electric current density, initial solution pH, electrolysis time, initial dye concentration, solution conductivity, chemical oxygen demand (COD) and the energy consumption was verified, reaching a color removal of 98% and 100%, for the treatment time of 20 and 40 minutes, respectively. In the optimized operational conditions, 98% of color removal and 97 % of DQO removal were obtained, resulting a process cost of R\$ 2,62 per m³ of treated effluent. In the second stage (synthetic effluent and electrodes made from cans), a color removal of 90% and 95%, for the treatment time of 20 and 30 minutes, was verified, respectively. It is important to mention that, for the time of 20 minutes, the operational cost was R\$ 0,95, whereas, for 30 minutes, was R\$ 1,42 per m³ of treated effluent. In the third stage, real textile effluent from Benatêxtil, a textile industry located in Fortaleza city – Ceará, and primary aluminum electrodes were used. The best result for color removal was 77,63%, with dilution of 5%, treatment time of 30 minutes and initial pH 3,0. The calculated energy cost for this stage was of R\$ 2,01 per m³ of treated effluent. In this study it was possible to verify that the electrocoagulation process can be efficient in the color removal of a synthetic textile effluent composed of dyes, but, for the real textile effluent without a previous treatment, it is necessary to dilute it due to its high dye concentration and conductivity.

Keywords: Electrocoagulation, textile wastewater, decolorization.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. JUSTIFICATIVA	2
3. OBJETIVOS	4
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4.1. Efluente têxtil	5
4.2. Corantes reativos	7
4.3. O processo de eletrocoagulação	12
4.3.1. Geração eletroquímica do agente coagulante.....	14
4.3.2. Adsorção, neutralização e varredura.....	15
4.3.3. Eletrofloculação.....	17
4.3.4. Flotação das impurezas.....	17
4.4. Parâmetros operacionais da eletrocoagulação	19
4.4.1. Densidade de corrente elétrica.....	19
4.4.2. Presença de NaCl.....	20
4.4.3. Efeito do pH.....	20
4.4.4. Temperatura.....	22
4.4.5. Distância entre os eletrodos.....	22
4.5. Material dos eletrodos	23
4.6. Configuração de um reator de eletrocoagulação	24
4.7. Camada de passivação	26
4.8. Reuso de água na indústria têxtil	27
4.9. Principais formas de tratamento de efluente proveniente da indústria têxtil	29
4.10. Contaminação por alumínio	33
5. MATERIAIS E MÉTODOS	35
5.1. Materiais	35
5.2. Aparato Experimental	36
5.3. Procedimento Experimental	37
5.4. Avaliação do consumo e de energia e do custo operacional	39
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
6.1. Estudo dos parâmetros operacionais	41
6.1.1. Efeito do pH inicial na remoção de cor.....	41
6.1.2. Efeito do pH inicial no consumo dos eletrodos.....	43

6.1.3. Efeito do pH inicial no consumo da energia elétrica e consumo específico de energia (Seec).....	44
6.1.4. Efeito da condutividade na remoção da cor.....	45
6.1.5. Efeito da condutividade no consumo de energia e consumo de eletrodos.....	46
6.1.6. Efeito da condutividade no consumo específico de energia (Seec).....	48
6.1.7. Efeito da densidade de corrente elétrica na remoção de cor e na temperatura do efluente.....	50
6.1.8. Efeito da densidade de corrente elétrica no consumo de energia e consumo específico de energia (Seec).....	51
6.1.9. Efeito da densidade de corrente elétrica na remoção de DQO.....	54
6.1.10. Efeito do tempo de eletrocoagulação na eficiência da remoção de cor.....	54
6.1.11. Efeito da concentração inicial do corante na eficiência da remoção de cor.....	55
6.2. Análise de alumínio residual.....	57
6.3. Estudo da aplicabilidade de latinhas recicláveis.....	57
6.4. Estudo do efluente têxtil real.....	59
6.4.1. Efluente têxtil diluído a 20%.....	59
6.4.2. Efluente têxtil diluído a 5%.....	61
7. CONCLUSÕES.....	63
8. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES.....	64
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 - Poluentes típicos gerados nas várias etapas da manufatura têxtil.....	6
TABELA 02 - Características típicas de um efluente têxtil	6
TABELA 03 - Características de um efluente têxtil	7
TABELA 04 - Parâmetros físico-químicos para reuso de água na indústria têxtil.	28
TABELA 05 - Valor máximo permitido de alumínio em corpos receptores.....	34
TABELA 06 - Características do corante remazol azul RR.....	35
TABELA 07 - Dados de custos operacionais	58
TABELA 08 - Caracterização do efluente têxtil bruto	59
TABELA09 - Resultados do processo de eletrocoagulação com efluente real utilizando densidade de corrente elétrica 63 A m^{-2}	60
TABELA10 - Resultados do processo de eletrocoagulação com efluente real utilizando densidade de corrente elétrica $104,5 \text{ A m}^{-2}$	60
TABELA 11 - Resultados do processo de eletrocoagulação com efluente real em pH inicial 3,0.	61
TABELA 12 - Resultados do processo de eletrocoagulação com efluente real em pH inicial 4,0.....	61
TABELA 13 - Resultados do processo de eletrocoagulação com efluente real em pH inicial 5,0.....	62

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - Estrutura geral dos corantes reativos.....	8
FIGURA 02 - Estrutura geral do grupo reativo homo-bifuncional.....	9
FIGURA 03 - Estrutura geral do grupo reativo hetero-bifuncional.....	9
FIGURA 04 - Estrutura do corante reativo azul triazinil.....	10
FIGURA 05 - Estrutura do corante reativo azul vinil sulfônico.....	10
FIGURA 06 - Reação de hidrólise com corante reativo.....	11
FIGURA 07 - Detalhes do processo de eletrocoagulação.....	14
FIGURA 08 - Diagrama de distribuição dos compostos monoméricos de Al dependendo do pH.....	17
FIGURA 09 - Reator monopolar em paralelo.....	25
FIGURA 10 - Reator monopolar em série.....	25
FIGURA 11 - Reator bipolar em paralelo.....	26
FIGURA 12 - Fluxograma do processo de eletrocoagulação.....	36
FIGURA 13 - Reator do processo de eletrocoagulação.....	37
FIGURA 14 - Curva de calibração do corante remazol azul RR.....	38
FIGURA 15 - Efeito do pH inicial na eficiência da remoção de cor.....	42
FIGURA 16 - Efeito do pH inicial no consumo dos eletrodos.....	43
FIGURA 17 - Efeito do pH inicial no consumo de energia.....	44
FIGURA 18 - Efeito do pH inicial no consumo específico de energia.....	45
FIGURA 19 - Efeito da condutividade na eficiência da remoção de cor.....	46
FIGURA 20 - Efeito da condutividade no consumo de energia.....	47
FIGURA 21 - Efeito da condutividade no consumo dos eletrodos.....	48
FIGURA 22 - Efeito da condutividade no consumo específico de energia.....	49
FIGURA 23 - Efeito da densidade de corrente elétrica na eficiência da remoção de cor.....	50
FIGURA 24 - Efeito da densidade de corrente elétrica na temperatura do efluente.....	51
FIGURA 25 - Efeito da densidade de corrente elétrica no consumo de energia.....	52
FIGURA 26 - Efeito da densidade de corrente elétrica no consumo específico de energia.....	53
FIGURA 27 - Efeito da densidade de corrente elétrica na remoção de DQO.....	54
FIGURA 28 - Efeito do tempo na eficiência da remoção de cor.....	55
FIGURA 29 - Efeito da concentração inicial na eficiência da remoção de cor.....	56

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

α	Constante de dissociação
λ	Comprimento de onda (nm)
A	Ampére
Al	Alumínio
Al₂(SO₄)₃	Sulfato de alumínio
Cl⁻	Íon cloreto
C_o	Concentração inicial do corante (mg L ⁻¹)
COT	Carbono orgânico total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio (mg L ⁻¹)
DQO	Demanda Química de Oxigênio (mg L ⁻¹)
<i>d.c.</i>	Densidade de corrente (A m ⁻²)
EC	Eletrocoagulação
EF	Eletroflotação
EPA	Agência de Proteção Ambiental (sigla em inglês)
Fe	Ferro
I	Corrente elétrica (A)
κ	Condutividade (mS cm ⁻¹)
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Na₂SO₄	Sulfato de sódio
pH	Potencial Hidrogeniônico
PAC	Cloreto de Polialumínio
STD	Sólidos Totais Dissolvidos
SS	Sólidos Suspensos
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica (min)
<i>t_{EC}</i>	Tempo de tratamento/tempo de eletrocoagulação (min)
V	Volts
VMP	Valor Máximo Permitido

01. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil à medida que consome uma quantidade considerável de água durante todas as etapas de seus processos de fabricação e beneficiamento de tecidos contribui equivalentemente com o lançamento de efluentes impactantes ao meio ambiente.

Durante os processos usuais de tingimento e acabamento são utilizados aproximadamente 100 litros de água por tonelada de tecido (Internal Technical Report, Panchiao, Taiwan, 1994 apud LIN e CHEN, 1997b).

A água residuária dos processos de tingimento e acabamento necessita de pré-tratamento para que não seja descartada direta ou indiretamente nos corpos d'água devido às características do efluente têxtil, como a forte cor e alta turbidez, que afetam o sistema aquático do corpo receptor em função principalmente da interferência nos processos fotossintéticos naturais, gerando prejuízos a médio e longo prazos à biota aquática (PERALTA-ZAMORA e LIMA,2005).

Um dos maiores problemas do efluente têxtil está relacionado à cor, devido às grandes estruturas poliméricas que os corantes apresentam, as quais são muito difíceis de decompor biologicamente (LIN e CHEN, 1997a). A forte cor é proveniente dos banhos correntes para a retirada do excesso do corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes (GUARATINI e ZANONI, 2000.)

Devido a essa problemática envolvendo os efluentes têxteis, várias técnicas vêm sendo aplicadas para o seu tratamento visando, além da adequação perante a legislação para lançamento no corpo receptor, reciclagem da água na própria indústria.

Entre as técnicas destaca-se: reatores biológicos, carvão ativado, coagulação/floculação (com adição de sais de Fe /Al e polímeros catiônicos), processos oxidativos avançados (Fenton, Ozonização) e troca iônica. Algumas estudos estão utilizando a readaptando os processos, como o processo anaeróbio com mediador redox, processos eletroquímicos, entre outros.

02. JUSTIFICATIVA

Os corantes reativos possuem baixa capacidade de fixação nas fibras, o que faz com que efluentes com elevada concentração de corantes se dirijam as Estações de Tratamento de Efluentes (ETE's).

O tingimento de fibras celulósicas com este tipo de corante é realizado em três etapas. A primeira etapa consiste na absorção do corante à fibra, na qual é adicionado um eletrólito, geralmente cloreto de sódio (NaCl) ou sulfato de sódio (Na_2SO_4).

A segunda etapa consiste na reação do corante à fibra com adição de álcali ao banho de tingimento para obtenção de valores de pH elevados, entre 10 e 11. Simultaneamente, ocorre uma reação secundária de hidrólise de corante. Devido à hidrólise faz-se necessária uma terceira etapa para remoção do corante hidrolisado, não fixado à fibra, mediante várias lavagens sucessivas.

Devido a essas etapas que se processam durante o tingimento, o efluente residual apresenta alta condutividade, alto valor de pH, grande quantidade de corantes que não foram fixados à fibra e uma grande montante de água.

Dentre as indústrias têxteis existem aquelas que despejam seus efluentes nas estações de tratamento de esgoto domésticos e outras lançam nos corpos receptores, sendo que, em ambos os casos, a indústria deverá adequar o seu efluente para atender as exigências dos órgãos ambientais e restrições das companhias de saneamento. Ressalta-se que os efluentes têxteis mesmo após algum tipo de tratamento podem comprometer o processo biológico, geralmente utilizado nas ETE's, devido aos poluentes que são gerados nas várias etapas do processo (sais, metais, etc).

A grande maioria das estações de efluentes envolve a adição de agentes coagulantes e floculantes, como polímeros e sais de ferro e alumínio, podendo citar como exemplo deste último o sulfato de alumínio [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$]. Tratamentos com esses tipos de produtos químicos podem causar impactos ambientais, principalmente nos organismos aquáticos do corpo receptor. O excesso de sulfato, proveniente do sulfato de alumínio, pode

precipitar os íons cálcio presentes no sedimento e na água ou participar de processos de oxidação-redução, gerando sulfetos em condições anaeróbias (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

SILVA (2001) ressalta que esse mesmo composto é bastante utilizado como coagulante em águas residuárias, mas não apresenta resultados satisfatórios, mesmo utilizando dosagens elevadas. O autor ainda diz que, se o produto não estiver em seu pH ótimo de coagulação (5 a 8), o alumínio permanecerá no efluente em seu estado solúvel, sendo assim uma fonte de contaminação.

As dosagens desse coagulante utilizadas no processo de coagulação-floculação de uma estação de tratamento de efluentes têxteis podem variar de 500 a 2000 mg L⁻¹ (HASSEMER e SENS, 2002).

Portanto, faz-se necessário um sistema de tratamento eficiente, que não acarrete impactos subsequentes, para remoção da cor característica dos efluentes provenientes das indústrias têxteis.

03. OBJETIVOS

Geral:

Remover a cor de corantes por processo de eletrocoagulação através de experimentos com efluentes sintético e real.

Específicos:

- Avaliar a remoção de cor do efluente sintético composto pelo corante Remazol Blue RR, por meio de tratamento eletroquímico;
- Otimizar os parâmetros operacionais de uma célula eletroquímica utilizando eletrodos de alumínio primário e de latinhas recicláveis;
- Definir os parâmetros ótimos para remoção de cor do corante;
- Verificar a eficiência dos eletrodos de latinhas recicláveis;
- Aplicar os parâmetros ótimos em efluente têxtil real na remoção de cor.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Efluente têxtil

As prováveis fontes de descarga do efluente têxtil envolvem processos que necessitam de água, etapas como: desengomagem, tingimento e acabamento. Uma das maiores fontes do efluente é a etapa de desengomagem, processo que remove a goma/amido do tecido utilizado para proteger as fibras durante a fiação, ou o processo de remover produtos químicos do tecido (EPA 1996). Os agentes que podem ser utilizados além da goma/amido no tecido são: álcool polivinílico, carboximetil celulose e ácido poliacrílico (EPA 1997).

Uma das principais características de um efluente têxtil é sua forte cor, devido aos inúmeros corantes utilizados no processo do tingimento de peças. As cores variam de vermelho, marrom, azul a preto. A cor do efluente têxtil pode variar dia a dia dependendo da demanda dos clientes, o que acarreta em uma flutuação nos valores da concentração de DQO, devido à composição dos corantes utilizados (LIN e PENG, 1994). Os corantes são considerados a maior fonte de metais do efluente têxtil. Esses metais estão geralmente presentes em baixas concentrações, sendo os principais: zinco, níquel, cromo e cobalto (EPA 2004).

O processo de acabamento geralmente produz efluente contendo polímeros sintéticos e naturais. A manipulação de produtos químicos e o alto valor de pH são responsáveis pela poluição primária associados com o processo de alvejamento (EPA 2004).

A Tabela 01 mostra os poluentes típicos gerados nas várias etapas na manufatura têxtil.

TABELA 01 - POLUENTES TÍPICOS GERADOS NAS VÁRIAS ETAPAS NA MANUFATURA TÊXTIL.

<i>Processo</i>	<i>Efluente</i>
Engomagem	DBO, DQO, metais, resíduo de limpeza, agente da engomagem
Desengomagem	DBO da água de dissolução da goma, goma sintética, lubrificantes, biocida, compostos antiestáticos.
Lavagem	Resíduos de desinfetante e inseticida, NaOH, detergentes, óleos e gorduras, enzima, cera, lubrificantes, solventes.
Alveijamento	Peróxido de hidrogênio, silicato de sódio ou estabilizador orgânico, pH elevado.
Merceirização	Elevado pH, NaOH.
Tingimento	Metais, sais, surfactantes, compostos auxiliares orgânicos, materiais catiônicos, cor, DBO, DQO, sulfeto, acidulante/álcali, solventes.
Estamparia	Sólidos Suspensos, uréia, solventes, cor, metais, calor, DBO, espuma.
Acabamento	DBO, DQO, sólidos suspensos, tóxicos, solventes.

Fonte: EPA, 1996.

A flutuação do pH do efluente têxtil também é um grande ponto negativo, dificultando assim o seu tratamento. O pH pode variar de 2 a 12. Isto ocorre principalmente devido aos vários tipos de corantes utilizados. Isso é um problema devido à faixa ótima operacional restrita, que os sistemas de tratamento, como lodos ativados e tratamento químico operam, o que necessita de correção de pH para faixa da neutralidade (LIN e PENG, 1994).

Segundo LIN e LIN (1992), baseado na concentração de DQO, existem três classes de efluente têxtil: alta (DQO > 1600 mg L⁻¹ e cor escura), média (DQO entre 800 – 1600 mg L⁻¹) e baixa (DQO < 800 mg L⁻¹), conforme Tabela 02.

TABELA 02 – CARACTERÍSTICAS TÍPICAS DE UM EFLUENTE TÊXTIL

<i>Tipo/força</i>	<i>DBO (mg L⁻¹)</i>	<i>DQO (mg L⁻¹)</i>	<i>pH</i>	<i>T °C</i>	<i>Condutividade (µS)</i>
Alta	500	1500	10	28	2900
Média	270	970	9	28	2500
Baixa	100	460	10	31	2100

Fonte: LIN e PENG, 1994.

A dificuldade de tratamento está relacionada diretamente com a força do efluente, quanto maior, mais difícil será o tratamento do efluente (LIN e PENG, 1994).

Estudos mostram que aproximadamente 12% de corantes sintéticos são desperdiçados durante os processos de produção e manufatura e que 20% da cor resultante

penetra no meio ambiente através das estações de tratamento das indústrias (FREEMAN, 1996). Os principais problemas estão relacionados à utilização de corantes azo, que têm um tempo de vida médio na água de mais de 50 anos (GUARATINI e ZANONI, 2000).

A Tabela 03 apresenta os valores para alguns parâmetros encontrados nos efluentes de uma indústria têxtil localizada em Gebze, na Turquia, foi coletado em um tanque de mistura contendo solução de tingimentos.

TABELA 03 – CARACTERÍSTICAS DE UM EFLUENTE TÊXTIL

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor obtido</i>
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	3422 mg L ⁻¹
Condutividade	3990 µS/cm
Turbidez	5700 NTU
pH	6,95

Fonte: CAN e KOBYA, 2003.

4.2. Corantes Reativos

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo, etc) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado a fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados por esse método de fixação são: corantes reativos, corantes diretos, corantes azóicos, corantes ácidos, corantes à cuba (baseado em índigos), corantes de enxofre, corantes dispersivos, corantes pré-metalizados e corantes branqueadores (GUARATINI e ZANONI, 2000).

As classes mais importantes são: azo (-N=N-), carbonila (C=O) (incluindo antraquinonas), ftalocianino, íon arilcarbonil, sulfuroso, polimetino e nitro. No entanto a classificação que mais interessa é a que está de acordo com o tipo de fibra que será utilizada.

Os corantes reativos são utilizados principalmente em fibras celulósicas, mas alguns tipos específicos vêm sendo aplicados á fibras protéicas e poliamidas (CHRISTIE, 2001).

Segundo CHRISTIE (2001), outros autores como Rattee e Stephen (1954) demonstraram que corantes contendo o grupo 1,3,5 triazinil são capazes de reagir com fibras celulósicas sob condições alcalinas, não sendo observada degradação significativa da fibra. Dessa forma surgiu uma nova classe de corantes, os reativos, que proporcionaram maior solidez à lavagem do que os corantes diretos e uma faixa mais ampla de cores brilhantes que corantes *vat* e azóicos, além de serem aplicados em processos contínuos ou em batelada. As características desse tipo de composto são: sua alta solubilidade em água, facilitando assim sua aplicação, e a capacidade do grupo funcional reagir quimicamente com o substrato. Abaixo é representada a estrutura geral do corante reativo:

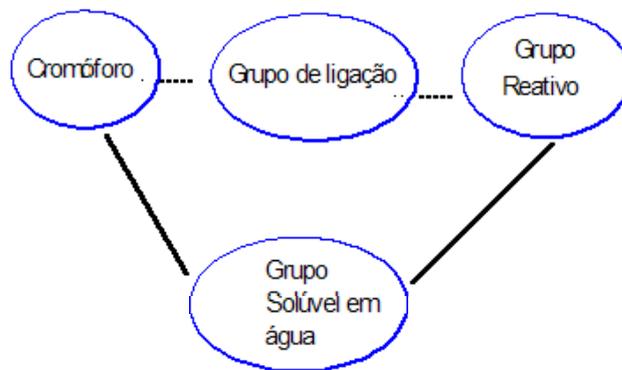


FIGURA 01- ESTRUTURA GERAL DOS CORANTES REATIVOS

Os cromóforos desse tipo de corante pertencem às classes químicas dos grupos: azo, carbonila ou ftalocianino. O cromóforo é a parte da molécula do corante responsável pela cor e pode contribuir para outras características do corante como a solidez à luz. O grupo de ligação é o grupo que faz a conexão entre o cromóforo e o grupo reativo, geralmente representado pelo grupo amina (-NH-). Os grupos reativos que são responsáveis pela fixação do corante à fibra podem ser clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila.

A Figura 02 apresenta uma estrutura que contém dois grupos monoclorotriazinil como grupos reativos, os quais são chamados de homo-bifuncional.

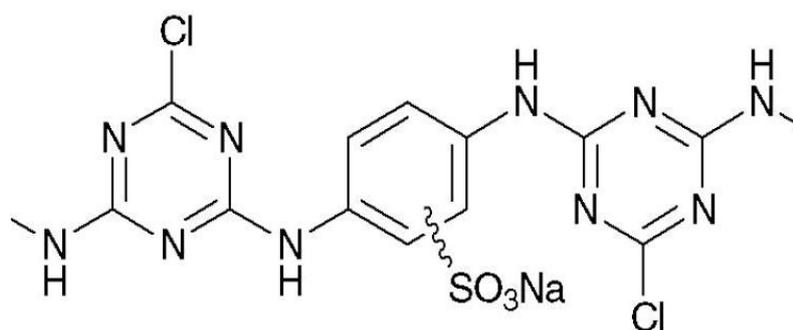


FIGURA 02 - ESTRUTURA GERAL DO GRUPO REATIVO HOMO-BIFUNCIONAL

Existem também os grupos hetero-bifuncional, a estrutura apresentada na Figura 03 contém dois grupos reativos diferentes, o monoclorotriazinil e o β - Sulfatoetilsulfônico.

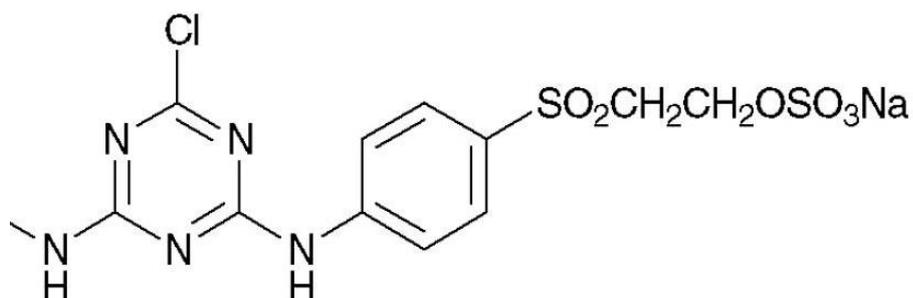


FIGURA 03 - ESTRUTURA GERAL DO GRUPO REATIVO HETERO-BIFUNCIONAL

Os corantes reativos após a aplicação na fibra são induzidos a reagirem quimicamente para formar uma ligação covalente entre o corante e a fibra. Esta ligação covalente é formada entre um átomo de carbono da molécula do corante e um átomo de oxigênio, nitrogênio ou sulfúrico do grupo hidroxila, amino ou tiol do polímero. Devido à força da ligação covalente, uma vez aplicados no material têxtil resiste a sua remoção tendo como consequência propriedades resistente à solidez. Os corantes reativos mais importantes comercialmente para aplicação em fibras celulósicas, nas quais ocorrem reações corante-fibra por adição nucleofílica, são os corantes reativos Remazol. Este tipo de corante é composto pelo grupo reativo vinil sulfônico que reage com a celulose sob condições alcalinas (CHRISTIE, 2001).

As duas estruturas que se seguem nas Figuras 04 e 05 representam as estruturas químicas dos corantes com cromóforos responsáveis pela cor azul, os quais são geralmente derivados das antraquinonas. A Figura 04 representa o corante triazinil (radical X = -NH-C₆H₄-3-SO₃Na) e a Figura 05 os vinis sulfônicos.

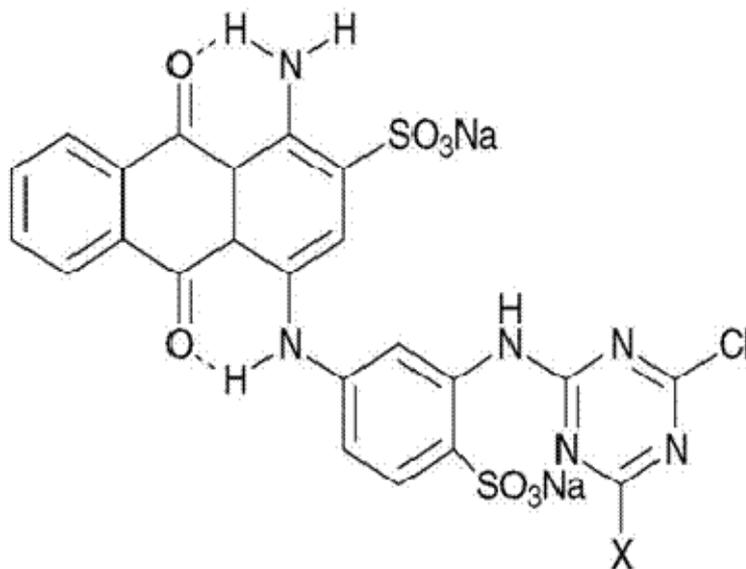


FIGURA 04 – ESTRUTURA DO CORANTE REATIVO AZUL TRIAZINIL

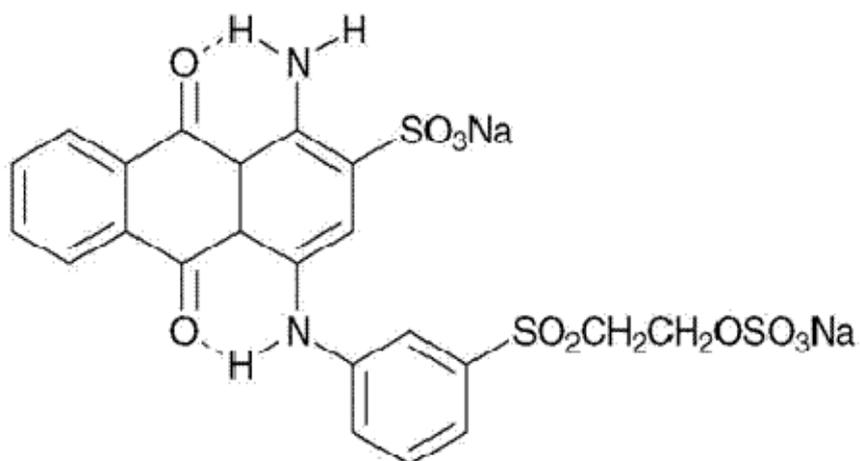


FIGURA 05 – ESTRUTURA DO CORANTE REATIVO AZUL VINILSULFÔNICO.

Não há dúvida de que a maior desvantagem no processo de tingimento com corantes reativos é a reação de hidrólise e conseqüentemente a necessidade de banhos de lavagem (CHRISTIE, 2001).

Em média 30% dos corantes reativos aplicados se apresentam na forma hidrolisada que permanecerão no efluente. Depois do tingimento a concentração dos corantes hidrolisados que podem permanecer no banho é maior que 800 mg L^{-1} . Geralmente 90% dos corantes reativos passarão por um sistema de tratamento de efluentes. Sem um adequado tratamento esses corantes podem permanecer no meio ambiente por um longo período, por exemplo, o tempo de vida do corante hidrolisado Reactive Blue 19 é de aproximadamente 46 anos a pH 7 e 25°C (HAO *et al.*, 2000).

A Figura 6 apresenta uma reação de hidrólise com corante reativo.

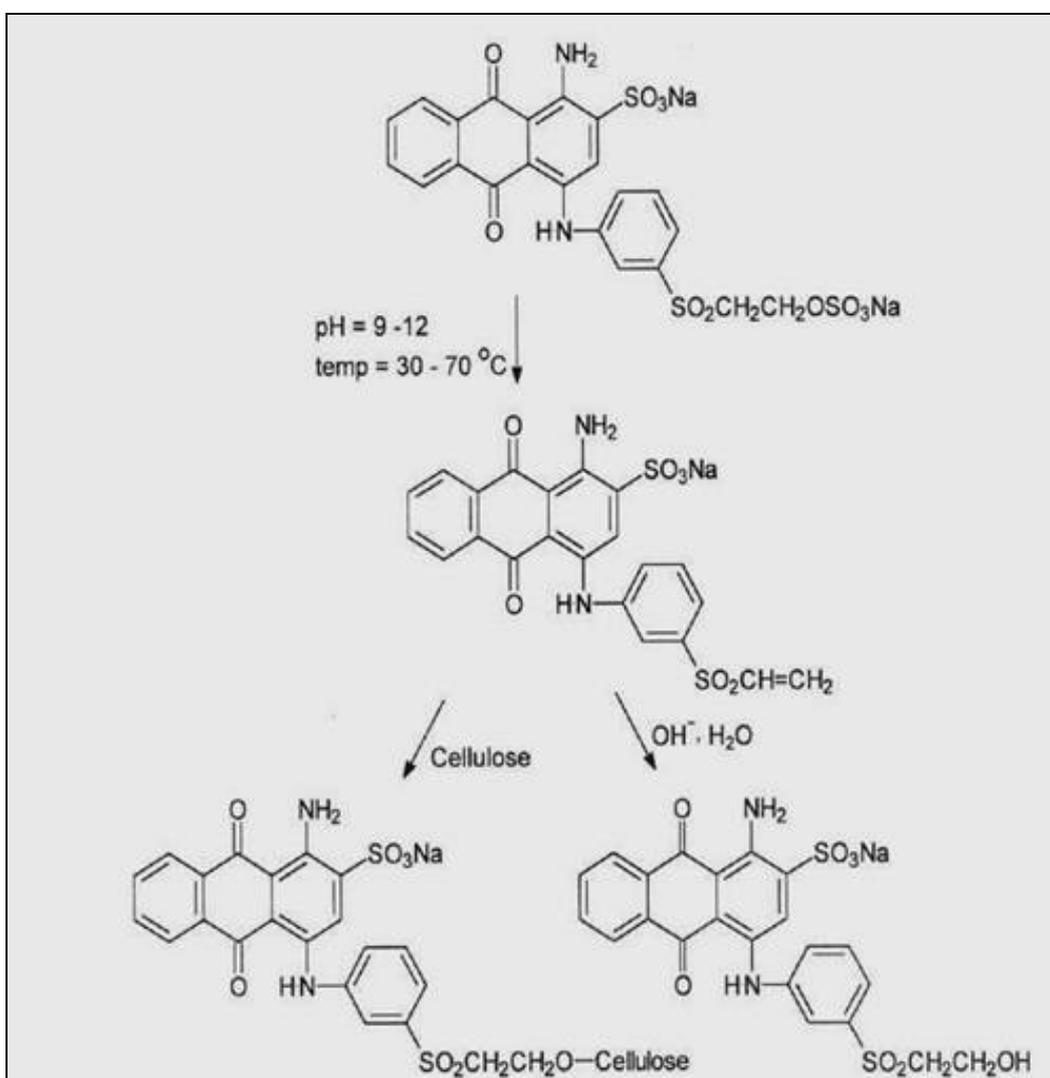


FIGURA 06 – REAÇÃO DE HIDRÓLISE COM CORANTE REATIVO

FONTE: HAO *et al.*, 2000.

4.3. O processo de eletrocoagulação

A eletrocoagulação (EC) já foi estudada por alguns pesquisadores entre os anos de 1974 e 1985, como forma de tratamento para diversos tipos de efluentes industriais, como por exemplo, o efluente da indústria de alimentação. Apenas em 1994 os pesquisadores LIN e PENG estudaram a eletrocoagulação como forma de tratamento para efluentes têxteis (LIN E PENG, 1994).

A eletrocoagulação envolve geração de coagulantes *in situ* através da dissolução elétrica de eletrodos de ferro ou alumínio, no entanto esse trabalho irá priorizar o estudo do eletrodo de alumínio que será o material utilizado durante o experimento.

De acordo com (CHEN, 2004) os eletrodos de alumínio são inseridos no reator, ou célula eletroquímica, onde circula uma corrente elétrica provocando a oxidação do Al para o estado Al^{+3} (ânodo). Simultaneamente ocorre a redução da água no cátodo, ocasionando a formação de íons hidroxila, OH^- , que irão reagir com o Al^{+3} , formando o composto hidróxido de alumínio, $Al(OH)_3$. O qual atuará como agente coagulante, pois será responsável pela coagulação e formação das partículas coloidais. Além dessas reações há também a formação do gás hidrogênio durante a redução da água, o qual auxilia a flotação das partículas coaguladas. Por esse motivo a técnica de eletrocoagulação é chamada algumas vezes de eletroflotação. As equações das reações citadas acima, para eletrodos de alumínio são:

Reação de oxidação (ânodo):



Em condições alcalinas:



Em condições ácidas:



Reação da formação do oxigênio (ânodo):



A reação que ocorre simultaneamente no cátodo, a formação do hidrogênio é dependente do pH do meio; em condições neutras ou alcalinas o gás hidrogênio é produzido segundo a reação:



Em condições ácidas a reação que ocorre no cátodo:



PICARD *et al.*, (2000) realizaram um experimento e comprovaram que além da reação eletroquímica (5) ocorre uma reação química ou processo de dissolução no cátodo.

Os autores concluíram que no cátodo de aço inoxidável os valores encontrados das concentrações em L min^{-1} de H_2 coincidiam com o valor calculado pela lei de Faraday para todas as intensidades de corrente elétrica. Foi observado também que ao desligar a fonte da corrente elétrica os picos das concentrações de H_2 chegavam a tocar o eixo das abscissas, ou seja, chegavam a zerar, comprovando assim que a reação é puramente eletroquímica.

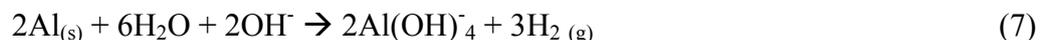
Utilizando cátodo de alumínio foi observado que os picos de H_2 eram maiores que os encontrados na experiência com os eletrodos de aço e que ao zerar a corrente elétrica a reação continuava ocorrendo. Conclui-se que além da reação eletroquímica ocorre uma reação química, ou seja, os íons OH^- reagem com $\text{Al}_{(\text{s})}$ do cátodo gerando assim uma maior concentração de gás H_2 . As concentrações totais do gás hidrogênio (L min^{-1}) geradas utilizando cátodos de alumínio são na verdade a soma das concentrações obtidas eletroquimicamente durante a passagem de corrente elétrica entre os eletrodos e das concentrações obtidas quimicamente, sem a passagem da corrente elétrica.

A formação do gás ocorre em duas etapas no cátodo de alumínio:

A 1ª é devido à reação eletroquímica de redução da água:



E a 2ª surge da reação química explicando a dissolução observada no cátodo:



A Figura 07 representa a técnica de eletrocoagulação:

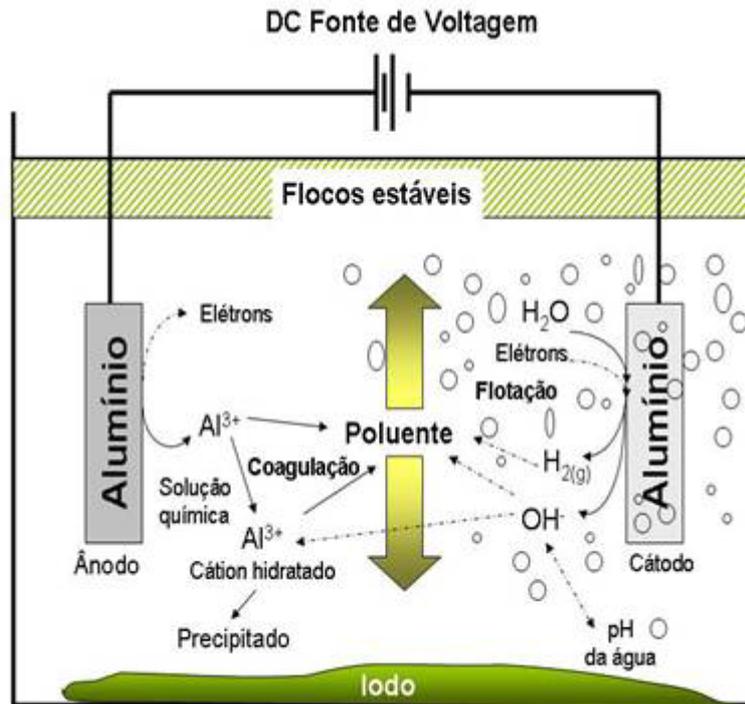


FIGURA 07 – DETALHES DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO

FONTE: HOLT, P., 2002.

A EC ocorre basicamente em quatro etapas (CRESPILHO e REZENDE, 2004):

- a) Geração eletroquímica do agente coagulante.
- b) Adsorção, neutralização e varredura.
- c) Eletrofloculação.
- d) Flotação das impurezas.

4.3.1. Geração eletroquímica do agente coagulante

Durante a geração eletroquímica do coagulante vários parâmetros devem ser controlados, pois são fatores determinantes para que a eletrocoagulação ocorra de maneira controlada e eficiente. Esses parâmetros são: a condutividade da solução, a resistividade do meio, o potencial aplicado entre os eletrodos e a corrente elétrica obtida. A geração do agente coagulante é monitorada através da corrente elétrica obtida, uma maior corrente elétrica obtida indicará que estará se formando mais íons Al^{3+} e conseqüentemente mais hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$.

4.3.2. Adsorção, neutralização e varredura

Na segunda etapa ocorre a coagulação das partículas, que é quando o alumínio (Al^{3+}) é liberado em baixas concentrações e reage com partículas de carga negativa. Em concentrações maiores pode ocorrer a hidrólise, o que realmente acontece, e é de interesse que haja essa hidrólise para que se forme o $\text{Al}(\text{OH})_3$, pois este removerá as impurezas do efluente.

Reações da hidrólise:

Oxidação:



Solvatação:



Formação do agente coagulante:



Reações Secundárias:



Com o fornecimento suficiente de energia, as moléculas do corante são reduzidas no cátodo a pequenas moléculas orgânicas. Algumas dessas pequenas moléculas e dos sólidos suspensos são capturados por $\text{Al}(\text{OH})_3$, os quais são removidos por sedimentação ou por flotação com gás hidrogênio (LIN e PENG, 1994).

Podem se formar vários complexos de Al que são responsáveis pela formação dos flocos, os quais dão uma característica gelatinosa ao meio. A estabilidade desses compostos depende do pH do meio.

Em experimentos utilizando eletrodos de alumínio, os íons gerados eletricamente podem ser complexos monoméricos e/ou poliméricos, dependendo da faixa de pH. (JOHNSON e AMIRTHARAJAH, 1983). Os compostos monoméricos formados podem ser:

$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$; e dentre as espécies poliméricas estão: $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$. Estes compostos irão se transformar finalmente em $\text{Al}(\text{OH})_3$ (REBHUN e LURIE, 1993).

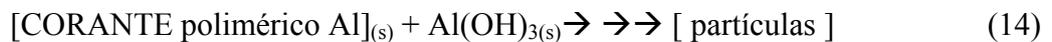
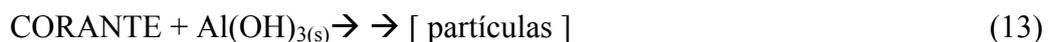
A velocidade de formação dessas diferentes espécies tem um papel importante no processo de descolorização. São possíveis inúmeras interações entre as moléculas do corante e os produtos de hidrólise e essa taxa depende do pH do meio e dos tipos de íons presentes. As duas principais interações que vêm sendo consideradas são a precipitação e adsorção, cada uma atuando em determinada faixa de pH. A floculação ocorre em faixas de pH baixo, enquanto a adsorção ocorre em uma faixa maior de pH, maior que 6,5 (REBHUN e LURIE, 1993).

De acordo com GÜRSES *et al.* (2002) a formação do coagulante depende da estrutura do corante escolhido e da capacidade de adsorção das moléculas do corante nos produtos da hidrólise ou flocos, conforme as seguintes equações abaixo:

Precipitação:



Adsorção:



Recentemente formados, os flocos da varredura $\text{Al}(\text{OH})_3$ possuem uma grande área de superfície, que irá proporcionar uma rápida adsorção de compostos orgânicos solúveis e capturar as partículas coloidais. Tais flocos polimerizados podem ser representados por:



A remoção desses compostos do meio aquoso pode ser realizada facilmente por sedimentação ou flotação através do H_2 . (KOBAYA *et al.*, 2003)

4.3.3. Eletrofloculação

Os complexos de hidróxido de alumínio (formados na etapa de geração eletroquímica do agente coagulante) adsorvem-se nas partículas coloidais originando partículas maiores. Esses complexos irão formar os flocos, que podem ser removidos por decantação, filtração ou flotação. Essa etapa é a mais desestabilizada do sistema (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

A formação de flocos depende do pH do meio, da concentração final do Al^{3+} e do transporte das espécies hidrolisadas, que promove o contato com as impurezas e em seguida a floculação. Essa dependência (pH – colóides) pode ser representada na Figura 08 mostrando a relação da constante de dissociação (α) dos compostos dependendo do pH, ou seja, a preferência de formação de compostos dependendo do pH do meio (HOLT, P., 2002).

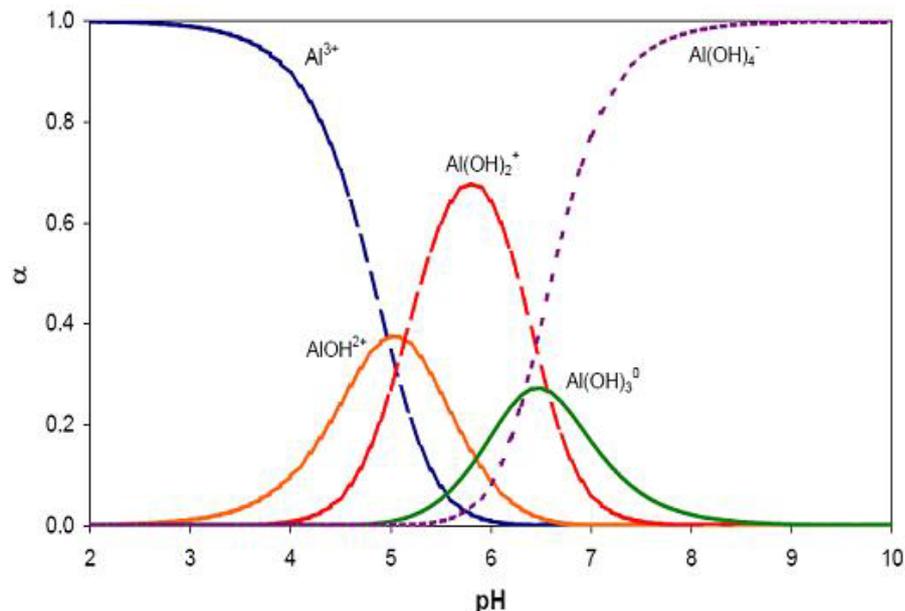


FIGURA 08 – DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DOS COMPOSTOS MONOMÉRICOS DE Al DEPENDENDO DO pH.

FONTE: HOLT, P., 2002.

4.3.4. Flotação das impurezas

Segundo CRESPILO e REZENDE (2004), a etapa da flotação das impurezas ocorre devido à formação das microbolhas de hidrogênio no cátodo. As microbolhas de gases

são muito utilizadas em processos ambientais e industriais, em que bolhas de tamanho reduzido são preferidas nas técnicas de tratamento de efluentes em decorrência da elevada área superficial. É uma alternativa à sedimentação. Quanto maior a concentração iônica, maior será a corrente elétrica e maior será a formação de microbolhas, aumentando assim o diâmetro das bolhas de oxigênio. Essa técnica apresenta várias vantagens em relação a outras técnicas utilizadas, destacando-se:

- Não utilização de coagulantes químicos, reduzindo assim o impacto produzido pelo excesso de substâncias químicas;
- Maior controle na liberação do agente coagulante;
- Redução da quantidade de lodo formado;
- Os flocos formados durante o processo são mais estáveis;
- As bolhas de gás (H_2) produzidas no cátodo podem levar o contaminante ao topo da solução, onde pode ser concentrado e removido mais facilmente, por flotação.

Podem-se também enumerar algumas desvantagens da técnica:

- Substituição dos eletrodos;
- Uso de eletricidade pode tornar o processo mais caro;
- Devido à passivação (formação de um filme de óxido) do eletrodo pode ocorrer uma perda da eficiência da célula.

4.4. Parâmetros operacionais da eletrocoagulação

Os parâmetros que afetam a eletrocoagulação são: Densidade de corrente elétrica; Presença do NaCl; Efeito do pH; Temperatura; Distância entre os eletrodos, os quais são detalhados a seguir.

4.4.1. Densidade de corrente elétrica

O suprimento de corrente elétrica para o sistema de eletrocoagulação determina a quantidade de íons Al^{+3} ou Fe^{2+} liberados dos respectivos eletrodos. Para o alumínio, a massa eletroquímica equivalente é 335,6 mg/A* h (CHEN, 2004).

Uma alta corrente elétrica aplicada pode causar perda da potência na unidade de eletrocoagulação, podendo esta ser dissipada como energia térmica. Além disso, quanto mais alta a corrente elétrica maior será a probabilidade de desperdício de energia (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

Para que o sistema de EC opere por um longo período de tempo sem manutenção dos eletrodos é que a densidade de corrente elétrica seja de 20 – 25 A m⁻², a menos que sejam realizadas limpezas periódicas na superfície dos eletrodos (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

A escolha da corrente elétrica deve ser feita de acordo com outros parâmetros operacionais como pH, temperatura e vazão, para se garantir uma alta eficiência da corrente elétrica. A densidade de corrente elétrica deve ser determinada experimentalmente se não houver um valor pré-determinado, existindo um valor máximo para a densidade de corrente elétrica, a partir do qual, a qualidade do efluente não apresentará melhora significativa que justifique um aumento futuro na corrente elétrica (CHEN, 2004).

A densidade de corrente elétrica é calculada segundo a equação 15:

$$DC = \frac{I(A)}{A_{total}(m^2)} \quad (15)$$

Onde I (A/m^2) é a corrente elétrica em ampère (A) e A é a área total dos eletrodos que estão em contato com o efluente em m^2 (DANESHVAR *et al.*, 2007). No caso da configuração da célula em paralelo, que será o caso estudado, a corrente elétrica é dividida entre todos os eletrodos (MOLLAH *et al.*, 2004).

4.4.2. Presença de NaCl

O sal cloreto de sódio (NaCl) é geralmente utilizado para aumentar a condutividade da água ou efluente a ser tratado. Além disso, a contribuição iônica conduz a corrente elétrica. Foi descoberto que os íons Cl^- reduzem significativamente o efeito de outros ânions como hidrogênio carbonato (HCO_3^-) e sulfato (SO_4^{2-}). Pela precipitação de íons como Ca^{2+} e Mg^{2+} que podem formar uma camada isolante na superfície dos eletrodos. Esta camada isolante pode aumentar o potencial entre eletrodos e resultar em um significativo decréscimo na eficiência da corrente elétrica. Devido aos fatos citados é recomendado que a quantidade de ânions presente seja inferior a 20% de Cl^- para garantir a operação normal de eletrocoagulação no tratamento de água (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

A adição de NaCl conduz também a diminuição do consumo de energia elétrica em decorrência do aumento da condutividade. Além disso, o cloro gerado pela oxidação eletroquímica dos íons Cl^- pode ser eficaz na para desinfecção das águas (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

4.4.3. Efeito do pH

Os efeitos do pH na eletrocoagulação com água ou efluente são refletidos pela eficiência da corrente elétrica assim como a solubilidade do hidróxido metálico. Quando há íons cloretos presentes a liberação do Cl^- também pode ser afetada. Geralmente, a eficiência da corrente elétrica de Al é maior no meio ácido ou alcalino que no meio neutro.

O desempenho do tratamento depende da natureza dos poluentes sendo a melhor remoção de poluentes encontrada próximo a da neutralidade. O consumo de energia é,

entretanto, maior em pH neutro devido a variação de condutividade. Quando a condutividade é alta o efeito do pH não é significativo.

O pH do efluente depois do tratamento por EC pode aumentar, quando o afluente é ácido, ou diminuir, quando o efluente é alcalino, sendo essa uma das vantagens dessa técnica. O aumento do pH em condições ácidas é atribuído à formação do hidrogênio nos cátodos, segundo a equação 5:



De fato, além da formação do hidrogênio, a formação do $\text{Al}(\text{OH})_3$ próximo ao ânodo poderá liberar H^+ fazendo com que diminua o pH. Há também a reação de formação do oxigênio conduzindo ao decréscimo do pH. Quando há íons Cl^- , há reações químicas em cadeia. Conseqüentemente o aumento do pH devido à formação do hidrogênio é de certa forma compensado pelo H^+ liberado nas reações demonstradas nas equações 16,17 e 18:



O aumento do pH no efluente ácido pode ser devido à liberação de CO_2 pelas bolhas de hidrogênio, devido à formação de precipitados de outros ânions com Al^{3+} e devido ao deslocamento de equilíbrio para o lado esquerdo da reação da liberação do H^+ . Como o pH diminui em condições alcalinas, pode ser resultado da formação de precipitados de hidróxido com outros cátions, a formação do $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, como mostra a equação 19 (CHEN, 2004):



4.4.4. Temperatura

Mesmo a EC sendo estudada há aproximadamente 100 anos, o efeito da temperatura ainda não foi muito estudado. Para tratamento de água, alguns trabalhos realizados na Rússia mostram que a eficiência da EC utilizando eletrodos de Al aumenta com temperatura até aproximadamente 60°C, acima desse valor a eficiência da EC diminui. O aumento da eficiência da corrente elétrica com o aumento da temperatura, até 60°C, foi atribuído ao aumento da atividade de destruição da camada de óxido de Al na superfície do eletrodo. Quando a temperatura é muito alta, acima de 60°C, há uma grande redução do tamanho dos poros de $\text{Al}(\text{OH})_3$ gel resultando em flocos mais compactos que irão mais facilmente depositar-se na superfície do eletrodo.

O consumo de energia pode ser máximo em um baixo valor de temperatura, 35°C. Isto explica o efeito contrário da temperatura na eficiência da corrente elétrica e condutividade no efluente. Alta temperatura dará uma alta condutividade e conseqüentemente um baixo consumo de energia, o que seria interessante, uma vez que a temperatura dos efluentes têxteis costuma ser elevada (CHEN, 2004).

4.4.5. Distância entre os eletrodos

A distância entre os eletrodos não deverá ser muito elevada, pois necessitará de um maior consumo de energia devido à resistividade da solução, quando a distância entre os eletrodos aumenta, os íons produzidos irão mover-se mais lentamente. Caso o efluente apresente uma condutividade elevada essa distância pode ser aumentada sem prejudicar a eficiência da célula (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

DANESHVAR, *et al.* (2007) estudaram o efeito da distância dos eletrodos na eficiência de remoção da cor e concluíram que não houve mudança significativa na remoção de cor ao aumentar essa distância.

CRESPILHO e REZENDE(2004) ainda destacam outros parâmetros que podem influenciar a EC são: o tempo de tratamento, a velocidade de agitação, consumo ou desgaste do eletrodo, os quais podem ser analisados experimentalmente. Além desses parâmetros

citados existem algumas observações em relação à técnica como o material do eletrodo utilizado, a configuração do reator (monopolar ou dipolar), passivação do cátodo de Al, efeitos das microbolhas e avaliação do custo do processo.

4.5. Material dos eletrodos

O material dos eletrodos tem um significativo efeito na eficiência do tratamento eletroquímico, não devendo ser prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente. Geralmente, os eletrodos de ferro e alumínio são utilizados, devido a não toxicidade desses materiais e sua fácil disponibilidade, além do baixo custo e alta eficiência de coagulação (DANESHVAR *et al.*, 2007).

A eficiência da remoção de cor do material do eletrodo dependerá da capacidade do hidróxido de ferro ou alumínio para adsorver as moléculas do corante, ou seja, dependerá da estrutura específica do corante presente no efluente (DANESHVAR *et al.*, 2007).

A desvantagem do uso do eletrodo de ferro reside na possibilidade do efluente vir a adquirir coloração amarelada ou esverdeada, devido à presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} remanescentes (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

CAN e KOBYA (2003) realizaram um estudo comparando os eletrodos de ferro e alumínio com efluente proveniente de uma indústria têxtil. Os autores concluíram que o alumínio obtém melhor resultado que o eletrodo de ferro, na eficiência de remoção da DQO e turbidez, em pH ácido, $pH < 6$, enquanto que em pH neutro e alcalino especialmente entre $6 < pH < 9$, a eficiência é melhor utilizando eletrodos de ferro. Outras observações que os autores fizeram em relação ao material dos eletrodos foi que o ferro necessita de uma menor densidade de corrente elétrica, portanto um menor consumo de energia, para obter a mesma eficiência de remoção de DQO ou turbidez. No entanto, o desgaste do eletrodo de alumínio era menor que o eletrodo de ferro.

MORENO-CASILLAS *et al.* (2007) concluíram que em alguns casos os eletrodos de Al mostram uma melhor eficiência na remoção de DQO em valores baixos de pH devido a três razões. A primeira seria que o alumínio tem apenas um estado de oxidação, então quando

os compostos orgânicos reagem com alumínio para formar compostos insolúveis, a reação ocorreria quase que completamente. A segunda seria que a solubilidade do hidróxido de alumínio $[Al(OH)_3]$ é mínima em pH próximo de 4. E, por último, quando se utilizam eletrodos de Al são utilizados há uma maior quantidade de oxigênio envolvida no meio o que poderá diminuir a demanda de oxigênio. Durante as experiências com eletrodos de ferro os autores comprovaram que dependendo do composto dissolvido no meio aquoso a DQO pode aumentar, podendo relacionar esse aumento a presença de ferro residual.

4.6. Configuração de um reator de eletrocoagulação

A peça chave para entender a configuração do reator é a interação entre eletroquímica, coagulação e floculação. Especificamente a configuração do reator dita as interações entre as espécies presentes. Primeiramente deve-se fazer o seguinte questionamento ao escolher o tipo de reator:

1. O processo será em batelada ou contínuo?
2. Será utilizada apenas coagulação? Ou coagulação e flotação?
3. Existirá um outro processo acoplado para separação de poluentes?

O sistema contínuo opera sob condições fixas, uma quantidade fixa de poluente e velocidade do fluxo. Em contraste, o sistema em batelada tem um volume fixo de efluente, mas com concentrações mudando com o tempo de acordo com as reações que vão ocorrendo (HOLT, 2002).

Os eletrodos podem ser arranjos dentro da célula eletrolítica de duas maneiras: monopolar e bipolar. O modo monopolar pode ser configurado em paralelo ou em série. O arranjo em paralelo consiste em pares de placas de um metal condutor localizado entre dois eletrodos em paralelo e uma fonte de energia. Nesse tipo de arranjo, cada par de eletrodo de sacrifício é internamente conectado entre si, sem conexões com outros eletrodos. Esse tipo de arranjo pode ser representado na Figura 09. Já o arranjo monopolar em série é eletricamente similar a uma célula com muitos eletrodos e conexões internas, necessitando de um maior potencial aplicado devido sua maior resistência. O arranjo monopolar em série é representado na Figura 10 (MOLLAH *et al.*, 2004).

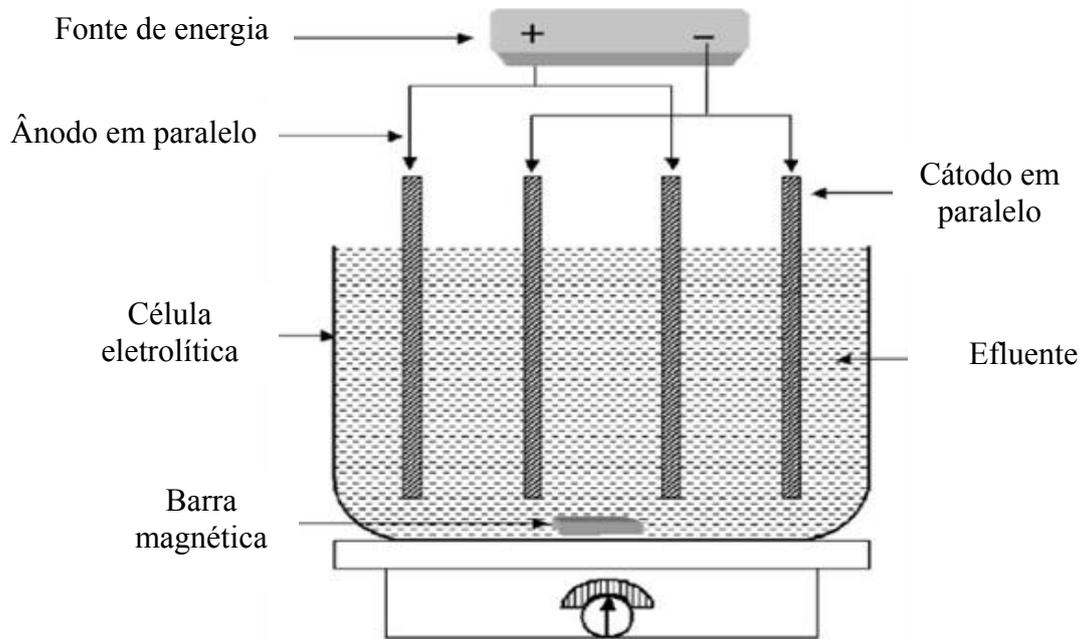


FIGURA 09 – REATOR MONOPOLAR EM PARALELO.

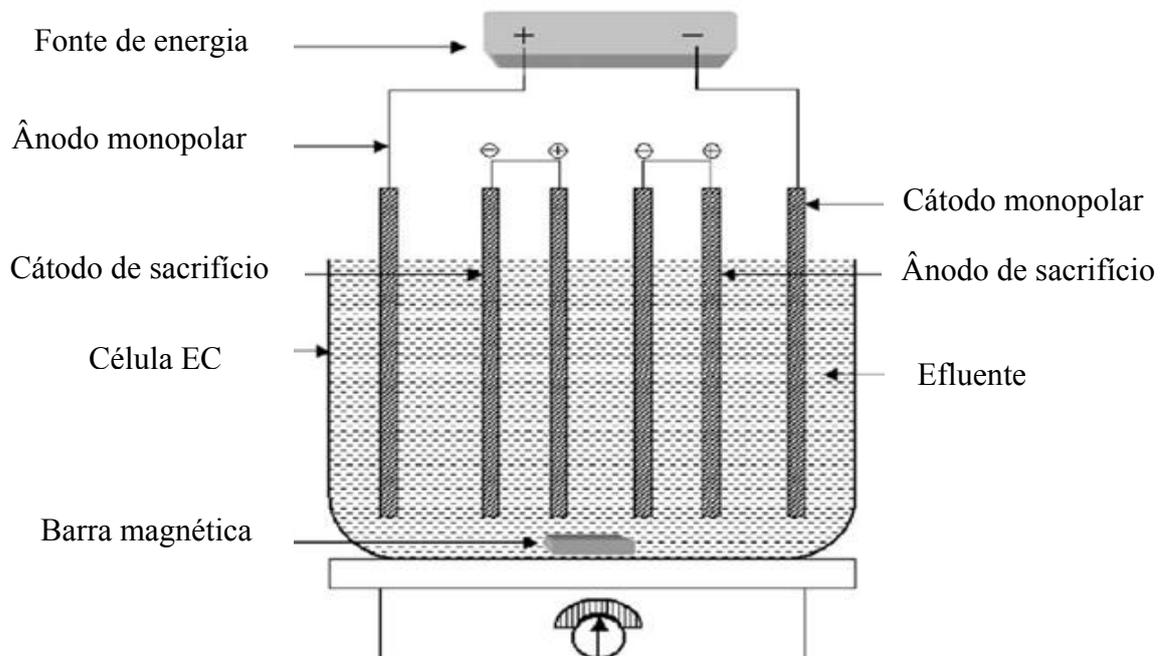


FIGURA 10 – REATOR MONOPOLAR EM SÉRIE.

No caso do modo bipolar em paralelo os eletrodos de sacrifício são colocados entre dois eletrodos em paralelo sem nenhuma conexão elétrica. Apenas os dois eletrodos

monopolar são conectados a fonte de energia sem qualquer conexão entre os eletrodos de sacrifício. Quando a corrente elétrica passa através dos dois eletrodos, os lados neutros da placa irão se transformar em lados carregados, com a carga oposta do eletrodo em paralelo que está do seu lado. Os eletrodos de sacrifício podem ser chamados também de eletrodos bipolares. O modo bipolar em paralelo é representado na Figura 11 (MOLLAH *et al.*, 2004).

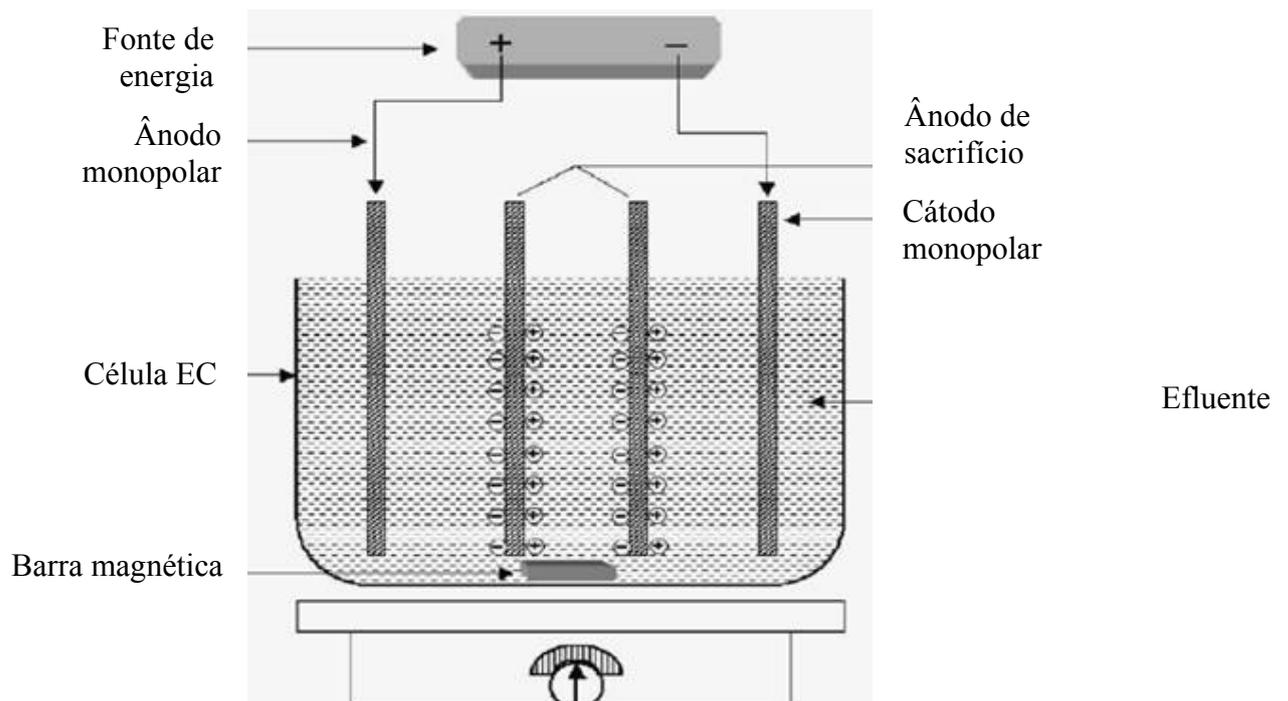
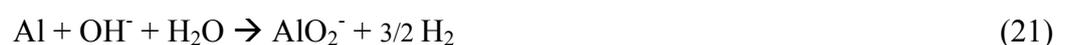


FIGURA 11 – REATOR BIPOLAR EM PARALELO.

4.7. Camada de passivação

A passivação dos eletrodos de alumínio ocorre quando há excesso de íons OH^- na região próxima ao cátodo, estes ânions atacam a superfície do eletrodo formando o filme passivo, como pode ser representado nas reações 20 e 21 (CRESPILHO e REZENDE, 2004):



Segundo o autor citado ocorre inicialmente à redução de hidrogênio da água que se adsorve no eletrodo, como mostra a Equação 22:



Em seguida ocorre a formação de H_2 , que seria uma etapa química, representada pela Equação 23:



Após essa etapa a reação de passivação continua até a formação de óxidos.

Ao ser formado o filme passivo ocorre uma perda de eficiência do reator devido ao aumento da resistividade do meio, ou seja, pode ocorrer um decaimento da corrente elétrica em função do tempo comprometendo assim o desempenho do reator.

WIENDL (1998) cita algumas aplicações práticas em relação à passivação dos eletrodos. O autor observou que após a inversão de polaridade ocorreu um desprendimento de uma fina película que estava aderida à superfície do eletrodo. O autor observou também que nos reatores com eletrodos de alumínio ocorreu uma forte deposição de uma crosta superficial de até 3 mm de espessura após cerca de 100 horas de eletrólise. Nessas condições as etapas de formação de espuma e floculação do efluente líquido ficaram comprometidas. Esse tipo de incrustação é observado principalmente em eletrodos de alumínio.

Além da inversão de polaridade, outra maneira de reduzir a formação da camada de passivação na superfície dos eletrodos é aumentar o nível da agitação do reator (MOLLAH *et al.*, 2004).

4.8. Reuso de água na indústria têxtil

GUTIÉRREZ *et al.* (2007) realizaram um estudo da reutilização do efluente proveniente das etapas de tingimento com corantes. O processo utilizado foi tratamento eletroquímico de descoloração em fluxo contínuo. Primeiramente os autores realizaram a etapa de tingimento em escala de laboratório utilizando tecido 100% algodão. Os banhos de

tingimento e de cada uma das lavagens foram recolhidos separadamente, sendo caracterizados posteriormente quanto à cor, pH, condutividade, cloretos e COT. Os autores também observaram que a reutilização seria adequada principalmente o aproveitamento do eletrólito.

As diferenças de cor obtidas entre os tingimentos com água reutilizada e o tingimento de referência foram muito baixas em todos os casos, sendo consideradas totalmente aceitáveis. Além disso, a reutilização de água do primeiro banho de lavagem implica não somente em uma economia de água, mas também um aproveitamento de cerca de 15% de eletrólito procedente do tingimento anterior (GUTIÉRREZ *et al.* 2007). O autor atribuiu estes ótimos resultados ao fato de o efluente tratado não possuir carbonatos e a baixa concentração de matéria orgânica, fazendo com que a fixação do corante sobre a fibra não seja afetada por estes compostos.

LIN e CHEN (1997b) apresentaram a Tabela 04 sobre o padrão de reuso na indústria têxtil.

TABELA 04 – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS PARA REUSO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA TÊXTIL.

<i>Parâmetros</i>	<i>Valores padrões</i>
DQO	10 mg L⁻¹
Turbidez	1 NTU
Condutividade	100 µmho cm⁻¹
Dureza	10 mg L⁻¹
Alcalinidade	50 mg L⁻¹
Ferro	0,1 mg L⁻¹
STD	50 mg L⁻¹
SS	0 mg L⁻¹

FONTE: LIN e CHEN, 1997b.

Os autores citam que tais valores podem variar de acordo com a finalidade a que o efluente tratado se destinará.

4.9. Principais formas de tratamento de efluente proveniente da indústria têxtil

De uma maneira geral existem duas maneiras de se tratar efluentes que contenham corantes:

- i) Por processos físicos ou químicos de remoção de corante, que podem ser chamados de processos não biológicos.
- ii) Por processos biológicos.

Os processos que envolvem a remoção de cor ocorrem devido à quebra das ligações entre carbonos (-C=C-) e nitrogênio (-N=N-) e anéis aromáticos e heterocíclicos (SLOKAR e Le MARECHAL, 1998).

Alguns estudos realizados por autores utilizando efluente têxtil serão descritos a seguir.

LIN e CHEN (1997b) estudaram três processos: tratamento eletroquímico, coagulação química e troca de íons, podendo estes operarem independentemente ou combinados em seqüência. No estudo apresentado foi utilizado o tratamento combinado dos três processos. Para o sistema eletroquímico os autores utilizaram eletrodos em paralelo e monopolar, sendo o ânodo de grafite e o cátodo constituído de dióxido de titânio e adicionaram a este sistema pequenas quantidades de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 . Para analisar a influência da adição de H_2O_2 na remoção de cor e DQO foi utilizada uma corrente elétrica de 2,5 ampéres, $pH_{\text{inicial}} = 3$ e concentração de H_2O_2 de 100 mg L^{-1} . Para análise de remoção de DQO, a adição de peróxido causou mudança significativa apresentando os seguintes resultados: 33% de remoção sem H_2O_2 contra 78% com adição de H_2O_2 . No entanto, a adição de peróxido de hidrogênio não foi significativa na remoção de cor, pois sem a sua adição a remoção de cor foi de 83% e com adição foi de 92%. Já no processo de coagulação química que é realizado após o eletroquímico, devido à presença de pequenos flocos difíceis de remover por sedimentação utilizou-se uma concentração de 100 mg L^{-1} de PAC (cloreto de polialumínio) e 1 mg L^{-1} de polímero, o que proporcionaram uma remoção de cor de 95% e de DQO de 80%.

Segundo os autores acima citado, o valor de condutividade após o processo eletroquímico foi $> 4500 \mu\text{mho/cm}$. Para a remoção desse alto valor de condutividade são

empregadas resinas de troca iônica, aniônicas e catiônicas. A relação ótima para as resinas é de 2:1 (aniônica:catiônica) e depois de 5 minutos de tratamento obteve-se uma redução total de condutividade. Após os três processos citados a água tratada enquadrou-se nos padrões propostos na Tabela 04 para reuso na indústria.

LIN e CHEN (1997a) realizaram um estudo semelhante ao citado acima substituindo o processo eletroquímico com eletrodos de ferro por reagentes $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (3:4) para realização do processo Fenton, seguido de coagulação química e troca iônica. A coagulação química torna-se novamente necessária devido a grande quantidade de pequenos flocos formados durante o processo Fenton, que por apresentarem tamanhos pequenos têm problema de sedimentação. Esses flocos são complexos de hidróxidos férricos formados durante as reações dos íons Fe^{2+} e hidroxila (OH^-). Os resultados de remoção de cor e DQO foram bastante semelhantes aos encontrados durante o processo eletroquímico com H_2O_2 chegando a aproximadamente 95% e 85% para remoção de cor e DQO respectivamente, nas condições ótimas de operação.

Alguns autores (CAN e KOBYA (2003), HAO *et al.* (2000)) citam que o tratamento biológico convencional não é eficiente na remoção de cor devido a grande estrutura polimérica e a baixa relação DBO/DQO (biodegradabilidade) dos corantes reativos.

CAN e KOBYA (2003) investigaram a remoção do corante reativo Remazol Red RB 133 utilizando o método de eletrocoagulação, avaliando os parâmetros: condutividade, pH inicial, densidade de corrente elétrica, velocidade de agitação, concentração do corante e o tempo da remoção do corante. No experimento dos referidos autores foi utilizado um reator com dois ânodos e dois cátodos de Al conectados a uma fonte (30 V e 6 A) de modo monopolar. Os resultados obtidos mostraram que o pH inicial ótimo é igual a 3, pois resulta em uma eficiente precipitação das moléculas de corante tendo como consequência uma taxa de remoção da cor de aproximadamente 97%. A melhor velocidade de agitação ficou em 200 rpm, uma velocidade maior desestabilizaria os flocos formados, sendo o volume utilizado de 250 cm^3 para cada ciclo.

Esses autores verificaram que os valores ótimos para densidade de corrente elétrica e tempo foram de 150 A m^{-2} e 15 min, respectivamente. A eficiência de remoção de cor reduz de 100% para 70% quando a concentração do corante aumenta de 100 mg L^{-1} para

1000 mg L⁻¹. Desta forma, eles concluem que a eletrocoagulação é um processo eficiente para remoção de cor, mas que ainda necessita de uma otimização.

KOBYA *et al.* (2003) obtiveram eficiência de remoção de turbidez maior que 98% e de DQO entre 65 e 61% em valor de pH inicial variando de 3 a 6, utilizando eletrodo de alumínio, com valores fixos de densidade de corrente elétrica de 100 A m⁻² e tempo de operação de 10 minutos. Nesse estudo, os autores também investigaram o efeito da condutividade na eficiência de remoção para DQO e turbidez. Para valores de condutividade de 1000 a 4000 µS cm⁻¹ a remoção de DQO e turbidez variaram de 68 – 50% e 98 – 87%, respectivamente. A eficiência de remoção de DQO e turbidez diminuem com o aumento de condutividade para valores superiores a 3500 µS cm⁻¹.

Para esse tipo de efluente têxtil, devido à adição de agentes químicos em altas concentrações durante os processos de tingimento e acabamento o efluente estudado apresenta uma variação em sua concentração iônica. Sendo assim, os autores concluíram que talvez não haja necessidade de ajuste para pH e condutividade, uma vez que um alto valor de condutividade é desejável para o desempenho energético do processo.

Na investigação do valor ótimo de densidade de corrente elétrica, o valor que resulta em uma melhor remoção de DQO e turbidez é 150 A m⁻² e uma carga de 28 Faraday m⁻³. Na análise do tempo de realização do processo o melhor resultado, em termos de eficiência de remoção, foi de 15 minutos. Ressalta-se que todos os parâmetros citados são os resultados obtidos utilizando os eletrodos de alumínio.

Em se tratando de tratamento biológico, SANTOS (2001) utilizou uma seqüência constituída de unidade biológica (lodos ativados em batelada com aeração prolongada), unidade físico-química e unidade de diluição para o tratamento de um efluente têxtil proveniente da indústria Santana Têxtil cuja atividade é a fabricação de tecido índigo, sendo o efluente estudado constituído por 80% de efluente da indústria citada e 20% de esgoto doméstico. A unidade físico-química empregou cloreto de polialumínio (PAC) como coagulante e, polímero catiônico nas concentrações 150 mg L⁻¹ e 2 mg L⁻¹, respectivamente, e pH ajustado para 7.

Os resultados obtidos, pelo autor acima citado, para os tempos de detenção hidráulica (TDH) de 10 h, 15 h e 20 h em relação a eficiência acumulada para remoção de DQO foram os seguintes,:

- Unidade Biológica: 67%, 74% e 81% .
- Unidade Físico-Química: 78%, 83% e 87%.
- Unidades de diluição: 88%, 90% e 92%.
- Em termos de turbidez a eficiência média de remoção para os mesmos TDH são:
 - Unidade Biológica: 65%, 53% e 60%.
 - Unidade Físico-Química: 33%, 85% e 88%.
 - Unidade de diluição: 39%, 31% e 13%.
 - Eficiência média global dos 3 processos: 86%, 95% e 96%.

SANTOS (2001) ainda afirma que os valores dos parâmetros citados por LIN e PENG (1996) não estão de acordo com a realidade encontrada pelo autor na água utilizada nos processos da indústria estudada. O autor conclui que mesmo com esses valores de alta eficiência do processo os valores obtidos de DQO, turbidez e condutividade, entre outros, estão elevados necessitando de um aumento da diluição da água residuária tratada com a água de abastecimento ou uma unidade de filtração para diminuir a turbidez e um tratamento com membranas de trocadores iônicos para diminuir a condutividade.

LIN e PENG (1996) utilizaram um sistema contínuo constituído de controlador de pH, tanque de coagulação química, célula eletrolítica e reator de lodo ativado para tratar um efluente real de uma determinada indústria têxtil. No tanque de coagulação química foram utilizados PAC e polímero utilizando uma concentração de 40 mg L⁻¹ e 0,5 mg L⁻¹, respectivamente. Na unidade eletroquímica foram utilizados eletrodos de ferro. O efluente bruto apresentava uma condutividade de 3,3 mS cm⁻¹ e pH ajustado para 7. A vazão foi fixada em 1 L min⁻¹ e aplicada uma corrente elétrica de 30 A, com TDH de 20 minutos. A eficiência de remoção da DQO na célula eletrolítica foi de aproximadamente 45% (variando entre 40 e 60%) e a remoção de cor medida pela transparência chegou a 20 cm, a EPA de Taiwan dá como padrão aceitável 15 cm, portanto esse valor está além das condições impostas pelo governo local.

No mesmo experimento, o valor da corrente elétrica ideal encontrada foi de 20 A com uma área de superfície de 3744 cm² (área total dos 16 eletrodos de ferro utilizados na célula eletrolítica). Entretanto, durante o experimento, ainda continuou-se a usar um valor fixo de corrente elétrica que foi de 30 A. A DQO afluente foi de 694 mg L⁻¹, a qual foi reduzida para 391 mg L⁻¹, após coagulação química ou seja, remoção de 43,7 %. Depois da oxidação eletroquímica a concentração de DQO reduziu-se para 236 mg L⁻¹. Durante o tratamento aeróbio com TDH de 1 (uma) hora, a concentração de DQO chegou a 101 mg L⁻¹, ou seja, remoção total de 85%. Quanto o valor da transparência, este foi menor que 30 cm. A DQO final e a transparência foram excelentes, excedendo os padrões do governo, que segundo a EPA de Taiwan são de 15 cm de transparência e uma concentração abaixo de 200 mg L⁻¹ para DQO em efluentes industriais.

O custo calculado para esse processo foi de \$0,34/ton de efluente, apresentando assim uma vantagem de 24% no custo comparado aos métodos tradicionais, além da qualidade melhor da água em termos de DQO e turbidez. O autor não apresentou os resultados do parâmetro condutividade.

4.10. Contaminação por alumínio

O alumínio pode causar quebra na produtividade de culturas em solos ácidos, com pH < 5,5, porém, em solos mais alcalinos, com pH < 7,0, poderá precipitar-se e eliminar a toxicidade (PAGANINI *et al.*, 2004). Os autores descrevem o comportamento dos metais no sistema solo-planta, baseado em outros autores, reafirmando que o alumínio tem um papel importante na fixação do fósforo em solos bem drenados e que a forma disponível desse metal depende, fortemente, do pH do solo. Em solos com pH = 4,0, ele existe como o íon Al⁺³; com a elevação do pH para 4,9, o elemento converte-se para Al(OH)⁺² e Al(OH)₂⁺ e, finalmente, a Al(OH)₃ quando o pH atinge valores acima de 5,0. As três primeiras formas de alumínio ativado são capazes de fixar o fósforo. As concentrações tóxicas do alumínio solúvel nos solos que influenciam negativamente o crescimento das culturas podem ser evitadas com a adição de calcário mantendo, assim, o pH acima de 5,0.

Os referidos autores dizem que não existem muitas pesquisas a respeito do efeito do alumínio sob condições de solo alagado; entretanto, este elemento não parece ser sensível

ao fenômeno redox. Até que os valores do pH dos solos alagados mantenham-se acima de 5,0, o alumínio não deverá tornar-se solúvel o suficiente para ser tóxico à vegetação.

Segundo a Portaria n ° 518/2004 do Ministério da Saúde o máximo valor permitido para o Alumínio é de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, para padrões de consumo humano.

De acordo com a Resolução CONAMA n° 357/2005 os padrões de descarte em corpos de água depende da classe à que pertence o corpo receptor. A Tabela 05 apresenta os valores máximo de alumínio para cada classe de água, segundo o CONAMA.

TABELA 05-VALOR MÁXIMO PERMITIDO DE ALUMÍNIO EM CORPOS RECEPTORES

<i>Nível de Qualidade</i>	<i>Classe</i>	<i>VMP (mg L^{-1}) de Al dissolvido</i>
Águas doces	Classe I	0,1
Águas doces	Classe III	0,2
Águas salinas	Classe I	1,5
Águas salobras	Classe I	0,1

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Materiais

O corante comercial utilizado neste trabalho foi o corante reativo Remazol Blue RR Gran da indústria DyeStar, utilizado em tingimento de fibras de algodão e celulósicas. As soluções foram preparadas dissolvendo-se o corante em água deionizada e ajustando-se o pH com H₂SO₄ 0,1N e NaOH 0,1N e condutividade para os valores desejados com NaCl. As medidas de pH e condutividade foram realizadas utilizando pHmetro e condutivímetro da DIGIMED, modelos DM-20 e DM-31, respectivamente. As características do corante estão representadas na Tabela 06:

TABELA 06-CARACTERÍSTICAS DO CORANTE REMAZOL AZUL RR

<i>Corante</i>	<i>Remazol Azul RR</i>
Estrutura	Bifuncional
Grupo Reativo	Vinil Sulfônico
Reatividade	Média

FONTE: ÇAY *et. al* , 2007.

Em uma segunda etapa do experimento foram utilizadas latinhas recicláveis de alumínio como material dos eletrodos, com área total de superfície de 0,027607 m², para averiguar se essas poderiam substituir os eletrodos de alumínio primário.

A terceira etapa do experimento se deu pela utilização de efluente têxtil real, proveniente da indústria Benatêxtil, localizada na cidade de Fortaleza. O efluente foi coletado apenas da etapa de tingimento, constituído de corantes reativos Drimaren, os quais apresentam média reatividade e são polifuncionais para tingimento de fibras celulósicas.

5.2. Aparato Experimental

O aparato experimental foi montado de acordo como ilustrado na Figura 12. A célula foi construída em material acrílico com dimensões 100 x 150 x 180 mm, o que dava um volume de 1500 cm³. Foram utilizados oito eletrodos, sendo 4 cátodos e 4 ânodos, em forma de placas de alumínio apresentando cada um as dimensões 50 x 110 x 3 mm, com área de superfície total de 0,04784 m² e a distância entre os eletrodos na célula de EC foi de 11 mm em todos os experimentos. Os eletrodos foram conectados de forma monopolar a uma fonte de tensão (DAWER FCC-3020D 30V e 20A). A agitação era realizada com um agitador mecânico com velocidade constante de 350 rpm.

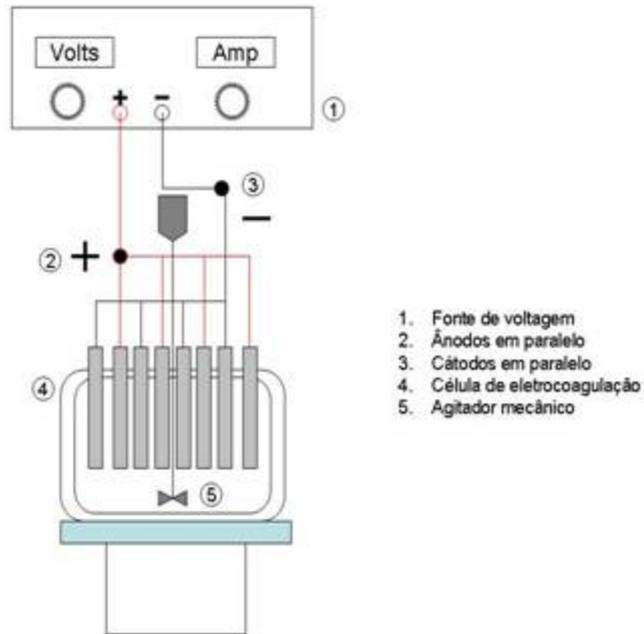


FIGURA 12 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO.

A configuração do reator foi escolhida de acordo com o questionamento proposto na seção 4.7. O sistema em batelada tem um volume fixo de efluente, mas com concentrações mudando com o tempo de acordo com as reações que vão ocorrendo. Para pesquisas em laboratório o reator em batelada é o mais indicado e foi o que se empregou neste estudo (HOLT, 2002).

No reator mostrado na Figura 13, a separação do poluente ocorre *in situ* em função do tempo e é realizada através da flotação pelos gases gerados, portanto não havendo necessidade de uma etapa posterior para a separação (HOLT, 2002).

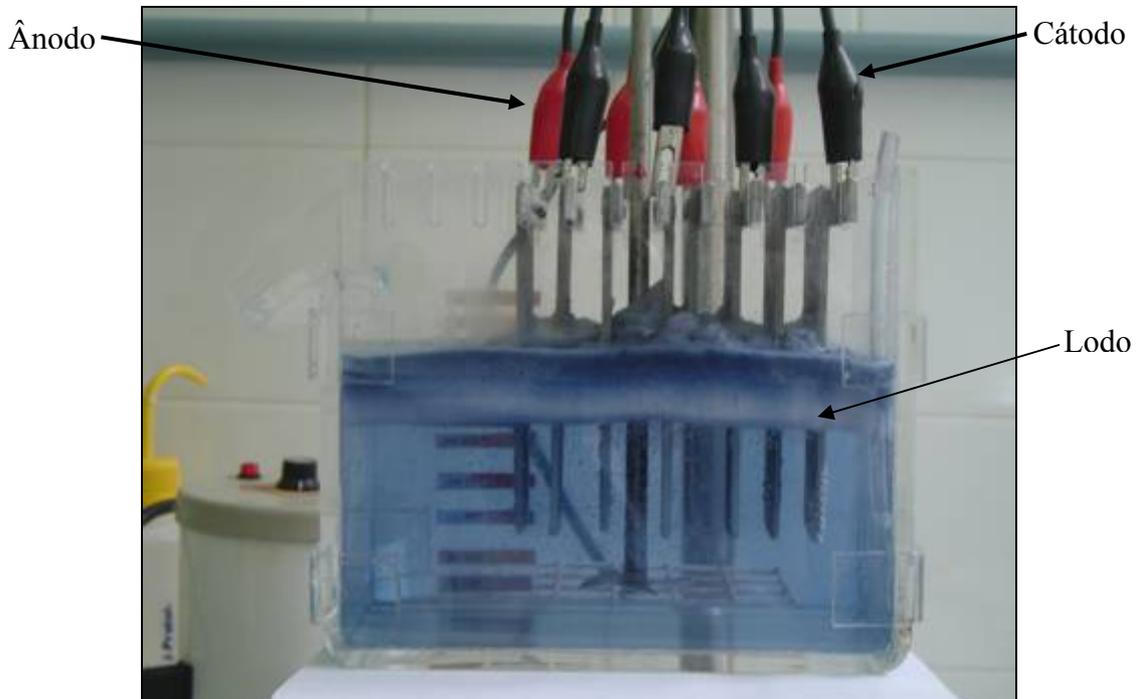


FIGURA 13 – REATOR DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO.

5.3. Procedimento Experimental

A primeira etapa desse estudo trata da otimização da célula e foi realizada com a solução do corante em água deionizada, monitorando os parâmetros: corrente elétrica, tensão, tempo de eletrocoagulação, temperatura, concentração, pH e condutividade. As amostras da solução foram coletadas antes e depois de cada ensaio e realizadas análises de cor e DQO, antes da realização das análises as amostras eram centrifugadas (2000 rpm) e filtradas para que não houvesse interferências.

Ao final de cada ensaio os eletrodos foram lavados com solução 2:1 de hexametiltetramina $C_6H_{12}N_4$ (2,80%) e HCl (35%), ficando mergulhados durante 5 minutos para remoção de qualquer resíduo sólido na superfície dos mesmos e posteriormente lavados com água e sabão. Após a lavagem os eletrodos foram secos e pesados para cálculos da eficiência da corrente elétrica e custos operacionais (DO e CHEN, 1994).

As concentrações do corante foram determinadas a partir do método da curva de calibração, alcançando um valor máximo de absorvância no comprimento de onda (λ) de 600nm, utilizando um Espectrofotômetro UV/Visível. (Marca: Thermo election, Modelo: Nicolet evolution 100). A Figura 14 mostra a curva de calibração obtida para o corante Remazol Azul RR.

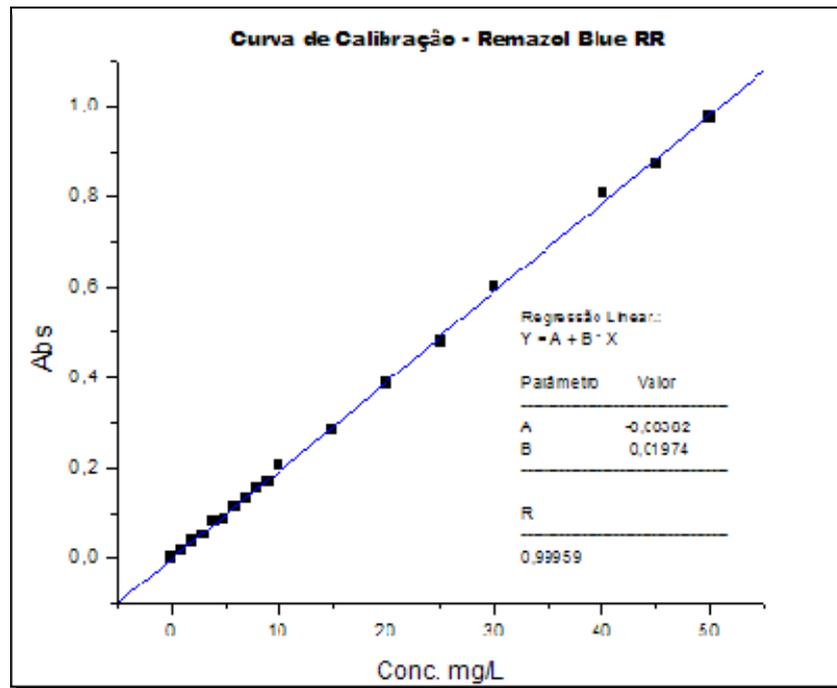


FIGURA 14 – CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE REMAZOL AZUL RR.

O cálculo da eficiência de remoção da cor, após o tratamento por EC, foi obtido usando a seguinte fórmula:

$$ER(\%) = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100 \quad (24)$$

onde C_o e C são as concentrações do corante (em mg L^{-1}) antes e depois da eletrocoagulação, respectivamente.

A determinação da demanda química de oxigênio (DQO) foi realizada pelo método titulométrico (5220 C) de acordo com o “*Standard Methods for Water and Wastewater*” (APHA,1998). O referido método foi escolhido devido à restrição ao método colorimétrico por conta da turbidez ou cor, principalmente as amostras que apresentam

absorção máxima próximo de 600nm, persistentes após a digestão da amostra (AQUINO *et al.*, 2006).

5.4. Avaliação do consumo e energia e do custo operacional

O consumo de energia elétrica e a eficiência da corrente elétrica são parâmetros que economicamente tem um significado importante no que diz respeito aos processos eletrolíticos. O consumo de energia elétrica pode ser calculado pela Equação (25):

$$E = \frac{(U \times I \times t)}{1000} \quad (25)$$

onde E é a energia elétrica em kWh, U é a tensão na célula em volts (V), I é a corrente elétrica em ampére (A) e t é o tempo em horas decorridos no processo de EC (SALLES *et al.*, 2006), (HOLT, 2002).

A eficiência da corrente elétrica (φ) no processo de EC foi calculada pela Equação (26). O cálculo é baseado na relação que existe entre o peso molecular experimental e o teórico do íon de alumínio de acordo com a Lei de Faraday, Eq. (28).

$$\varphi(\%) = \frac{\Delta M_{\text{exp}}}{\Delta M_{\text{teo}}} \times 100 \quad (26)$$

$$\Delta M_{\text{exp}} = m(g)_{\text{ânodo}} + m(g)_{\text{cátodo}} \quad (27)$$

$$\Delta M_{\text{teo}} = \frac{M \times I \times t}{n \times F} \quad (28)$$

onde M é o peso molecular do elemento predominante do eletrodo (g mol^{-1}), I a corrente elétrica em ampére (A), t é o tempo do tratamento em segundos (s), n é o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do ânodo e F é a constante de Faraday ($F=96487 \text{ C mol}^{-1}$). Como o alumínio se encontra na forma de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ significa que n será igual a 3.

O consumo de energia elétrica específico (Sec) foi calculado em função da eficiência da corrente elétrica (φ) em kWh kg Al^{-1} usando a Eq. (29):

$$SEEC = \frac{n \times F \times U}{3600 \times M \times \varphi} \quad (29)$$

onde M é o peso molecular do elemento predominante do eletrodo (g mol^{-1}), e φ é média obtida de cada par de eletrodos. Será calculada uma eficiência de corrente elétrica para cada par de ânodo e cátodo a partir de 4 determinações.

O custo operacional do processo de eletrocoagulação levou em conta apenas os custos dos eletrodos e da energia elétrica. Evidentemente existem outros custos como os fixos e mão-de-obra.

$$\text{Custo Operacional} = a C_{\text{Energia}} + b C_{\text{Eletrodo}} \quad (30)$$

Onde a é o preço da energia em R\$ kWh^{-1} e b é o preço do eletrodo em R\$ Kg^{-1} ; C_{Energia} é a energia elétrica em kWh (Eq.25) consumida por m^3 de efluente tratado e C_{Eletrodo} é o consumo do ânodo em massa (kg). O valor do kWh industrial utilizado será a média na região nordeste do Brasil.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Estudo dos parâmetros operacionais

Durante essa etapa foram analisados os parâmetros operacionais e como estes se comportam na célula eletrolítica utilizando o corante Remazol Blue RR e água deionizada como efluente. A cada parâmetro otimizado, ou seja, o que obteve maior eficiência na remoção da cor, o mesmo era aplicado como um valor fixo para análises dos parâmetros posteriores.

É importante destacar que apenas alguns parâmetros foram realizados em duplicata para confirmação do perfil dos resultados inicialmente obtidos citando como exemplo a densidade de corrente elétrica, uma vez que se precisava confirmar o valor crítico obtido para a taxa de eficiência de remoção de cor. Contudo os gráficos dos resultados apresentados não mostram o desvio padrão, visto que não foi aplicada como regra geral a realização de duplicata de todos os parâmetros.

6.1.1. Efeito do pH inicial na remoção de cor

O efeito do pH inicial na remoção da cor foi analisado entre os valores de pH de 3 a 11. Como mostra a Figura 15 a maior eficiência obtida foi de 91%, encontrada no pH inicial 4.

Observando a literatura, verificou-se que os autores CAN e KOBYA (2003) também utilizando um corante reativo, obtiveram uma taxa de remoção de cor de aproximadamente 97%, com pH ótimo inicial igual a 3 e uma corrente de densidade de 100 A m^{-2} para um tempo de tratamento de 10 minutos.

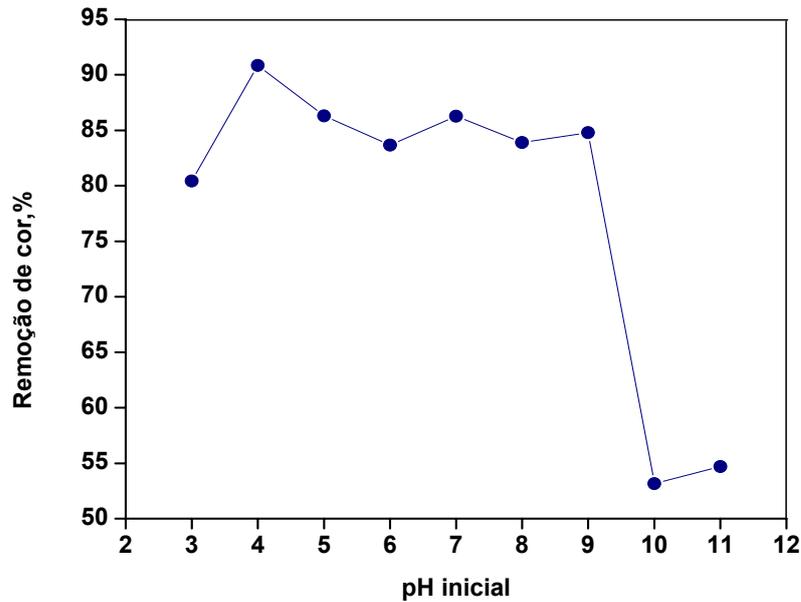


FIGURA 15 - EFEITO DO pH INICIAL NA EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE COR.
($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $\kappa = 1 \text{ mS cm}^{-1}$; $t_{EC} = 20 \text{ min}$; $d.c. = 48 \text{ A m}^{-2}$)

Esta eficiência é resultado de uma precipitação eficiente das moléculas de corante, de acordo com o mecanismo da Equação 11.

Na Figura 15 ainda é possível verificar que durante a faixa de pH 5 - 9 há uma taxa de remoção de cor praticamente constante (85%), o que foi verificado também por DANESHVAR *et al.* (2007) utilizando corante ácido. Enquanto que nas faixas de pH 10 e 11 ocorreu um grande decaimento na eficiência (53%). Este fato pode ser explicado baseado nos resultados obtidos por CAN e KOBYA (2003) em que a formação em excesso dos íons OH^- , fazem com que se formem compostos que não se adsorvem nas partículas do corante, como o $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, que não tem capacidade de formação de flocos.

Os autores citados acima ainda concluíram que um baixo pH inicial retarda a formação de flocos de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e estimula a formação de espécies hidróxido. Em valores de pH elevados (acima de 9) a quantidade de flocos diminui de acordo com a Equação 19, pois o equilíbrio da equação se desloca para a direita aumentando a quantidade de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, diminuindo assim a eficiência de remoção.



Ressalta-se que, durante todos os ensaios realizados o pH final se manteve na faixa de 8,3 - 8,8, ao desligar a fonte, mostrando assim a capacidade tampão do sistema $\text{Al(OH)}_3/\text{Al(OH)}_4^-$.

6.1.2. Efeito do pH inicial no consumo dos eletrodos

A Figura 16 mostra que o melhor resultado de remoção de cor obteve um menor consumo dos eletrodos de Al por kg de corante removido e para a menor remoção (53%) obteve um maior consumo de eletrodos.

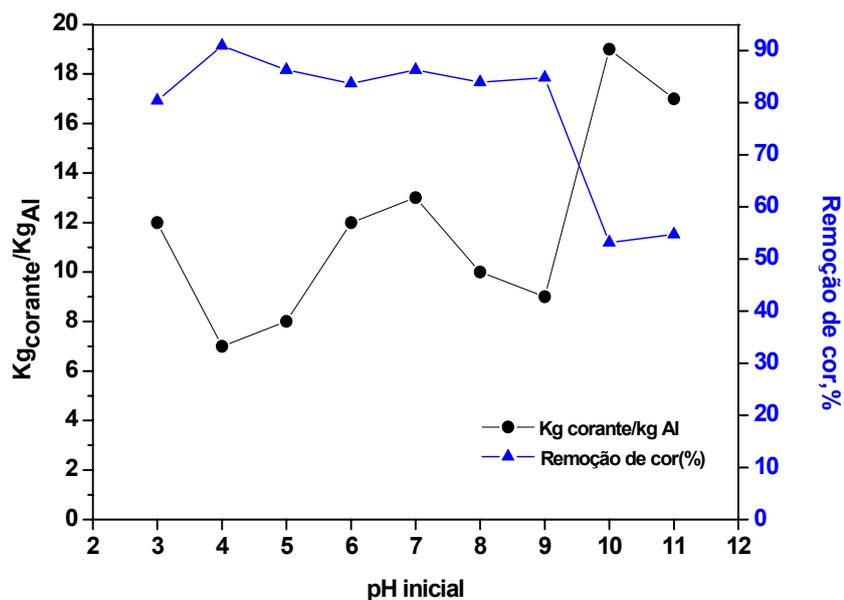


FIGURA 16 - EFEITO DO pH INICIAL NO CONSUMO DOS ELETRODOS

($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $\kappa = 1 \text{ mS cm}^{-1}$; $t_{EC} = 20 \text{ min}$; $d.c. = 48 \text{ A m}^{-2}$)

6.1.3. Efeito do pH inicial no consumo da energia elétrica e consumo específico de energia

A energia elétrica por m^3 de efluente tratado, consumida em função do pH inicial pode ser representada na Figura 17.

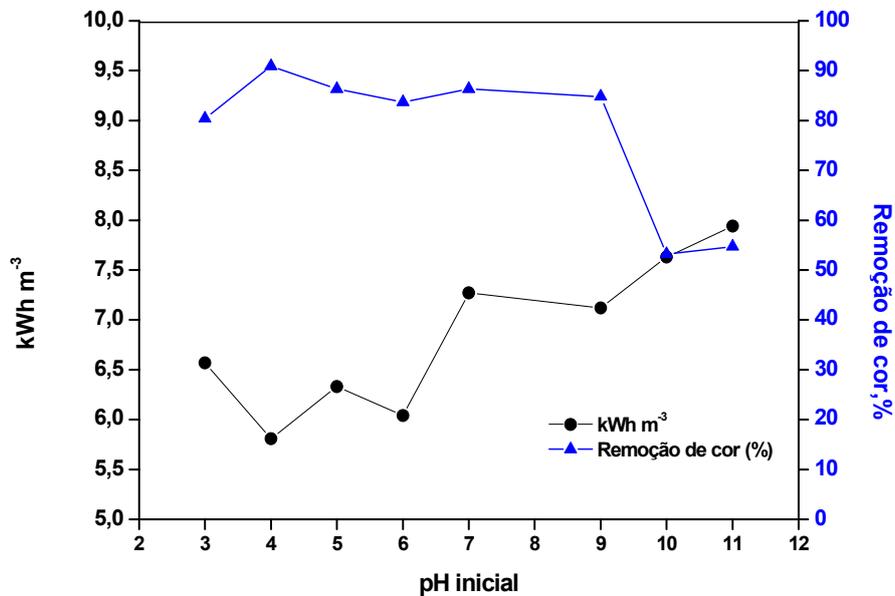


FIGURA 17 - EFEITO DO pH INICIAL NO CONSUMO DE ENERGIA.

($C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $\kappa = 1 \text{ mS cm}^{-1}$; $t_{EC} = 20 \text{ min}$; $d.c. = 48 \text{ A m}^{-2}$)

Em valores de pH ácido (3 – 6) ocorre o menor consumo de energia, com $5,81 \text{ kWh m}^{-3}$, sofrendo um aumento nos valores de pH neutro entre 7 a 9 permanecendo praticamente constante em $7,20 \text{ kWh m}^{-3}$ e sofre novamente acréscimo em pH alcalinos (10 e 11) chegando a um valor de aproximadamente $8,00 \text{ kWh m}^{-3}$.

Pode-se observar que o consumo de energia se eleva à medida que o pH do meio aumenta. Esse fato pode ser explicado por meio da formação do filme passivo devido ao excesso de íons hidroxila no meio (OH^-) causando assim a necessidade de potencial elétrico maior.

A Figura 18 mostra a relação entre o consumo específico de energia e o pH inicial.

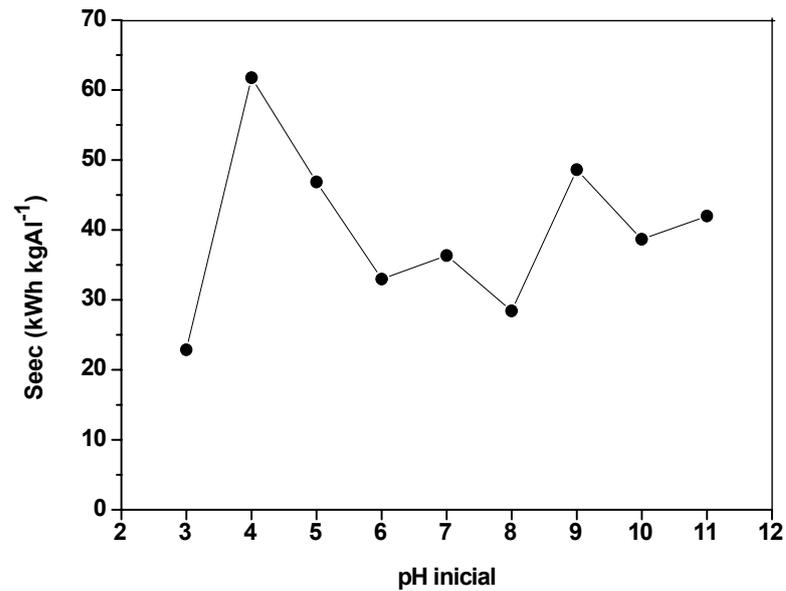


FIGURA 18 - EFEITO DO pH INICIAL NO CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGIA. SEEC (kWh kg Al⁻¹).

($C_o = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $\kappa = 1 \text{ mS cm}^{-1}$; $t_{EC} = 20 \text{ min}$; $d.c. = 48 \text{ A m}^{-2}$)

Pode-se observar na figura acima que durante o pH inicial 4 é obtido o maior valor do consumo específico de energia apresentando um valor de aproximadamente de 65 kWh kg Al⁻¹, no mesmo valor de pH inicial apresentado na figura 16 onde há um menor consumo de eletrodos há uma menor eficiência de corrente e consequentemente haverá um acréscimo no Seec, uma vez que a eficiência de corrente e o Seec são inversamente proporcionais, segundo a Equação 29.

6.1.4. Efeito da condutividade na remoção de cor

O efeito da condutividade na eficiência de remoção da cor foi estudado entre os valores de 1 e 5 mS cm⁻¹ utilizando NaCl como eletrólito.

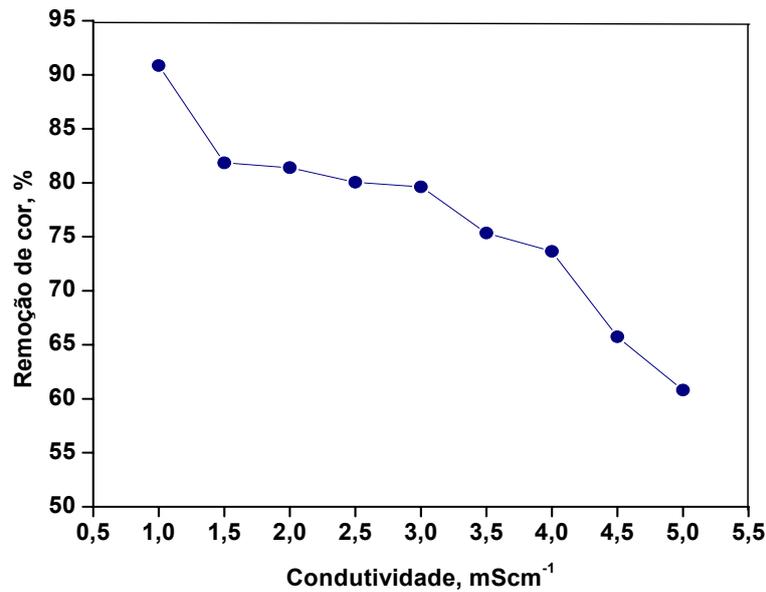


FIGURA 19 - EFEITO DA CONDUTIVIDADE NA EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE COR.

($C_o = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4$; $t_{EC} = 20 \text{ min}$; $d.c. = 48 \text{ A m}^{-2}$)

Como pode ser observado na Figura acima há uma diminuição constante na eficiência de remoção de cor com o aumento da condutividade. Este fato pode ser atribuído à mudança da força iônica devido à variação de condutividade no meio aquoso. A força iônica afeta claramente o equilíbrio e a cinética das reações entre espécies carregadas ocorrendo durante a eletrocoagulação (CAN e KOBYA, 2003).

O melhor resultado, remoção de cor, obtido na análise da condutividade foi de 91% utilizando uma condutividade de 1 mS cm^{-1} .

6.1.5. Efeito da condutividade no consumo de energia e consumo de eletrodos

A Figura 20 apresenta a variação do consumo de energia em função da condutividade da solução.

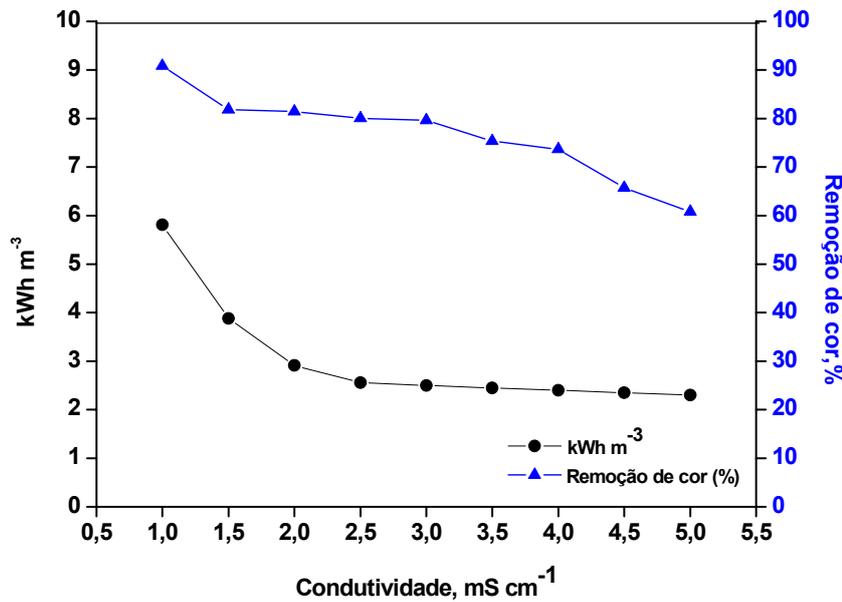


FIGURA 20 - EFEITO DA CONDUTIVIDADE NO CONSUMO DE ENERGIA

($C_o = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4$; $t_{EC} = 20 \text{ min}$; $d.c. = 48 \text{ A m}^{-2}$)

O aumento da condutividade diminui o consumo de energia, como pode ser visto na Figura acima, uma vez que o aumento da condutividade diminuirá a resistividade da célula facilitando o transporte da corrente elétrica para os eletrodos, diminuindo assim a necessidade de um potencial elétrico maior.

Utilizando um valor de 1 mS cm^{-1} o consumo de energia obtido foi de $5,81 \text{ kWh m}^{-3}$, chegando a um valor de $2,3 \text{ kWh m}^{-3}$ para um valor de 5 mS cm^{-1} . No entanto esse aumento de condutividade prejudica a remoção de cor no efluente. Devido ao resultado apresentado fazem-se necessárias etapas para remoção de íons de sais e outras impurezas, diminuindo assim a condutividade do efluente, podendo ser utilizada resina de troca iônica, aniônicas e catiônicas como sugerido pelos autores LIN e CHEN (1997b).

O aumento da condutividade não influencia de maneira significativa o desgaste dos eletrodos, uma vez que a Figura 21 não mostra uma relação constante entre os dois fatores. No entanto pode-se observar que o menor consumo dos eletrodos é dado no menor valor de condutividade, de 1 mS cm^{-1} .

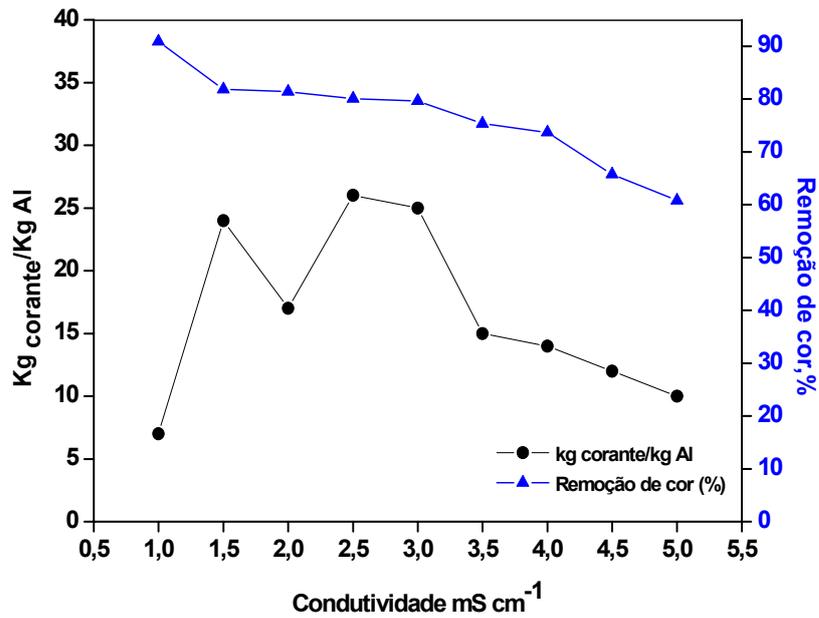


FIGURA 21 -EFEITO DA CONDUTIVIDADE NO CONSUMO DOS ELETRODOS.

($C_o = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4$; $t_{EC} = 20 \text{ min}$; $d.c. = 48 \text{ A m}^{-2}$)

6.1.6. Efeito da condutividade no consumo de energia específico (Sec)

A Figura 22 apresenta a variação do consumo de energia específico em função da condutividade da solução. O consumo específico de energia apresenta um perfil semelhante ao da energia consumida apresentada na Figura 20.

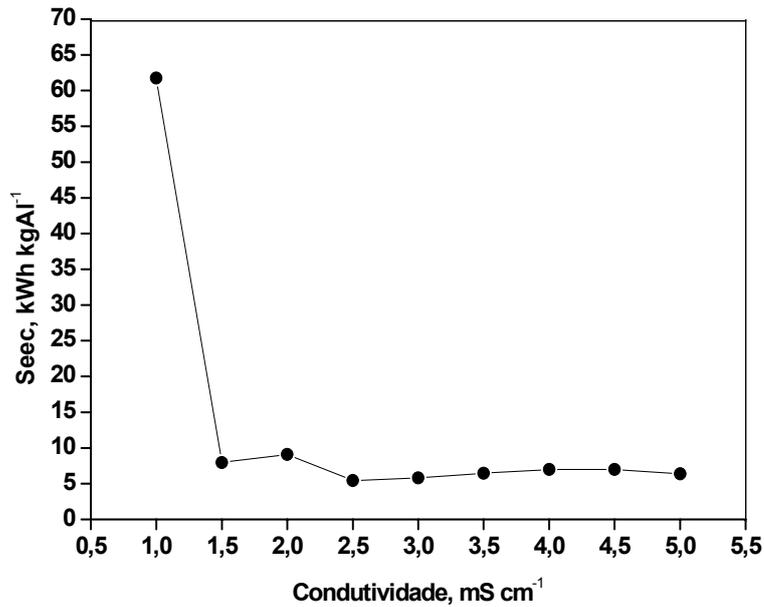


FIGURA 22 - EFEITO DA CONDUTIVIDADE NO CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGIA. Seec (kWh kg Al⁻¹).

($C_o = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4$; $t_{EC} = 20 \text{ min}$; $d.c. = 48 \text{ A m}^{-2}$)

Segundo a Figura acima é evidente que com o aumento da condutividade, a uma densidade de corrente elétrica constante, ocorre um decréscimo na voltagem da célula, portanto o consumo específico também diminuirá, uma vez que o Seec é a energia elétrica consumida por massa de alumínio (DANESHVAR *et al.*, 2007).

Os autores DANESHVAR *et al.*(2007) mostraram o efeito da condutividade no Seec, obtendo uma decréscimo de Seec em 68% quando a condutividade da solução aumentava de 2 a 26 mS cm⁻¹.

Observando a Figura 22 o maior e o menor valor de Seec é de 61,8 kWh kg Al⁻¹ e 6,4 kWh kg Al⁻¹ para o valor de condutividade de 1 mS cm⁻¹ e 5 mS cm⁻¹, respectivamente. No valor de condutividade de 1 mS cm⁻¹ há um consumo menor de eletrodos, causando uma redução na eficiência de corrente aplicada e conseqüentemente uma redução no valor do Seec, uma vez que esses valores estão intimamente relacionados.

6.1.7. Efeito da densidade de corrente elétrica na remoção de cor e na temperatura do efluente

O efeito da densidade de corrente elétrica foi analisado entre os valores de 21 e 86 $A m^{-2}$. Os valores foram selecionados, para verificação do efeito da densidade elétrica na remoção de cor, devido à facilidade de calibração da célula para valores de: 1 A, 1,5 A, etc.

A Figura 23 apresenta os resultados obtidos das análises da eficiência de remoção de cor variando de acordo com a mudança na densidade de corrente elétrica.

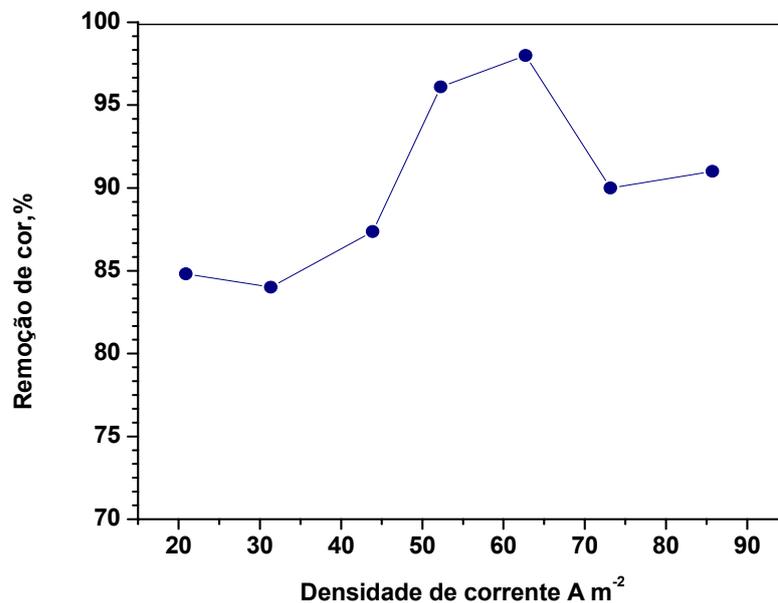


FIGURA 23 - EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE ELÉTRICA NA EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE COR.

($C_o = 50 mg L^{-1}$; $\kappa = 1 mS cm^{-1}$; $pH_{inicial} = 4$; $t_{EC} = 20 min$)

O melhor resultado encontrado representado na Figura 23 encontra-se na densidade de corrente elétrica de $63 A m^{-2}$ com uma eficiência de remoção de cor 98%.

Pode-se observar que após o valor de $63 A m^{-2}$ há um pequeno decréscimo na eficiência da remoção se mantendo estável em 91% em valores mais elevados de corrente elétrica, ou seja, houve uma perda de potência nestes valores devido à dissipação da energia elétrica como energia térmica, fazendo com que a eficiência de remoção fosse reduzida (CRESPILHO e REZENDE, 2004).

O argumento citado pode ser confirmado pelo aumento da temperatura do efluente nos valores mais elevados de corrente elétrica, conforme mostra a Figura 24.

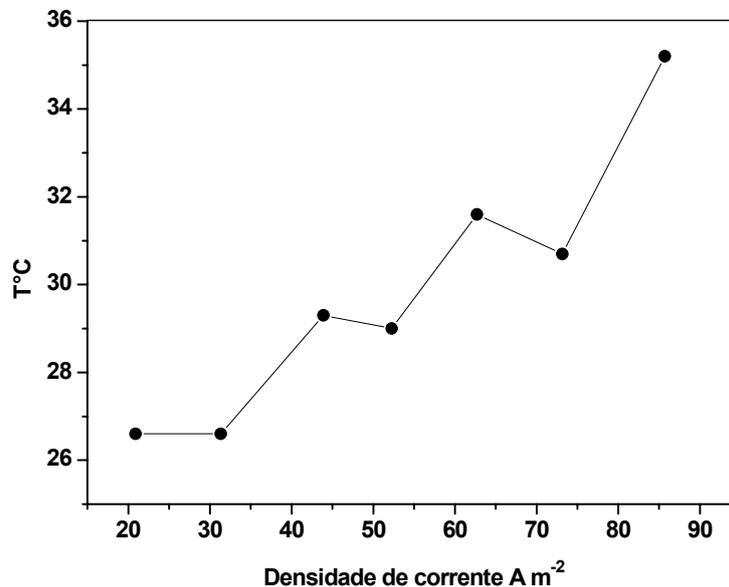


FIGURA 24 - EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE ELÉTRICA NA TEMPERATURA DO EFLUENTE.

($C_o = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $\kappa = 1 \text{ mS cm}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4$; $t_{EC} = 20 \text{ min}$)

Para o valor de 86 A m^{-2} a temperatura do efluente chega a $35,2^{\circ}C$ e aplicando a densidade de corrente de 21 A m^{-2} a temperatura é de apenas $26,6^{\circ}C$, ambos após 20 minutos de tratamento. A temperatura do efluente antes da aplicação do processo de eletrocoagulação foi de aproximadamente $25^{\circ}C$ para todos os ensaios apresentados.

6.1.8. Efeito da densidade de corrente elétrica no consumo de energia e consumo específico de energia (Sec).

A Figura 25 apresenta a variação do consumo de energia em relação a variação da densidade de corrente elétrica aplicada.

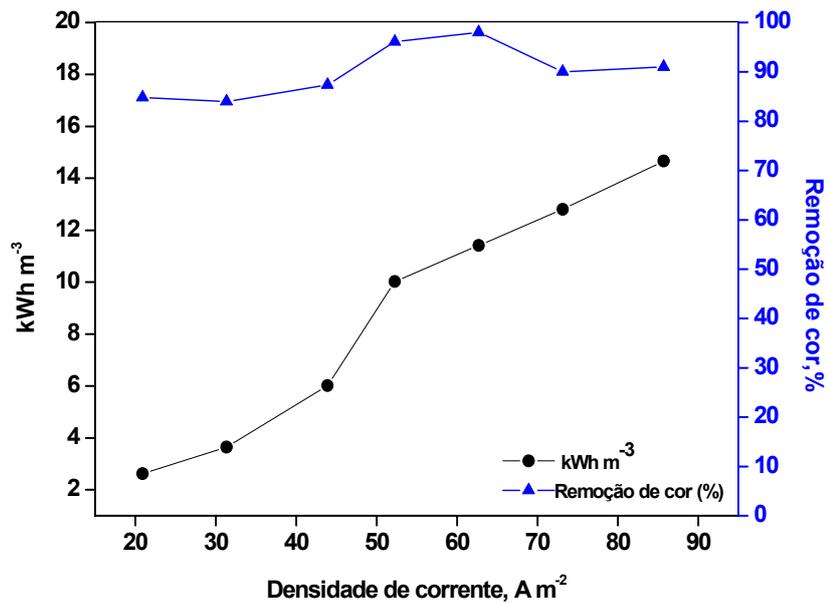


FIGURA 25 - EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE ELÉTRICA NO CONSUMO DE ENERGIA.
($C_o = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $\kappa = 1 \text{ mS cm}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4$; $t_{EC} = 20 \text{ min}$)

Na Figura acima pode-se observar que há um aumento contínuo no consumo de energia com o aumento da densidade de corrente elétrica, o que mostra ser um gasto desnecessário, uma vez que a eficiência de remoção da cor sofre decréscimo de 98 a 90% com o aumento da densidade de corrente elétrica de 63 a 73,16 A m⁻², respectivamente.

A Figura 26 apresenta a variação do consumo de energia específico em relação a variação da densidade de corrente elétrica aplicada.

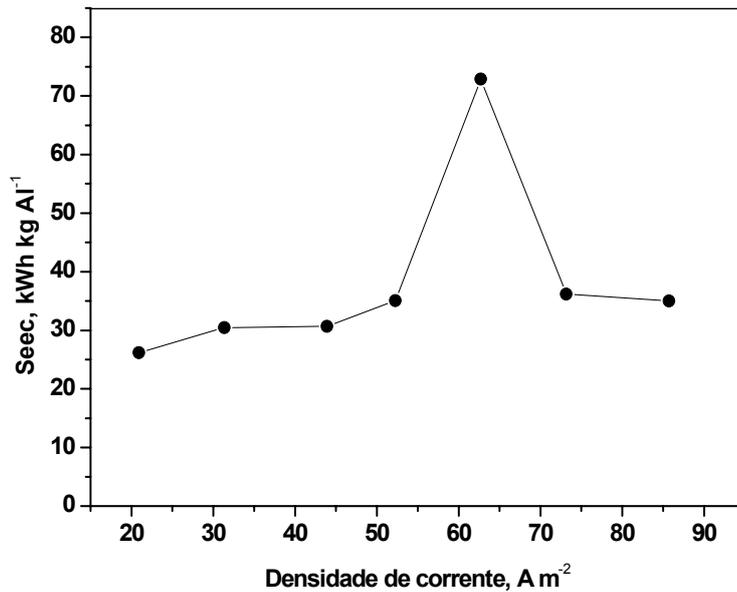


FIGURA 26 - EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE ELÉTRICA NO CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGIA SEEC (kWh kg Al⁻¹).

($C_o = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $\kappa = 1 \text{ mS cm}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4$; $t_{EC} = 20 \text{ min}$)

O consumo específico de energia apresentado na Figura 26 mostra que para a densidade de corrente de 63 A m^{-2} atinge o maior valor de $73 \text{ kWh kg Al}^{-1}$, ou seja, na densidade de corrente ótima para a remoção de cor o Seec apresentou um maior valor, podendo este fato estar relacionado com um consumo menor dos eletrodos que causariam uma menor eficiência da corrente e, portanto um Seec maior.

Nos parâmetros pH inicial, condutividade e densidade de corrente elétrica observou-se um perfil semelhante nos três parâmetros, de que, quanto melhor a taxa de remoção de cor menor foi o consumo de eletrodos e conseqüentemente houve um aumento no valor do Seec, no entanto, não foi encontrada na literatura referência que justifique esse resultado obtido.

6.1.9. Efeito da densidade de corrente elétrica na remoção de DQO

A Figura 27 apresenta resultados da remoção de DQO de acordo com o aumento da densidade de corrente elétrica.

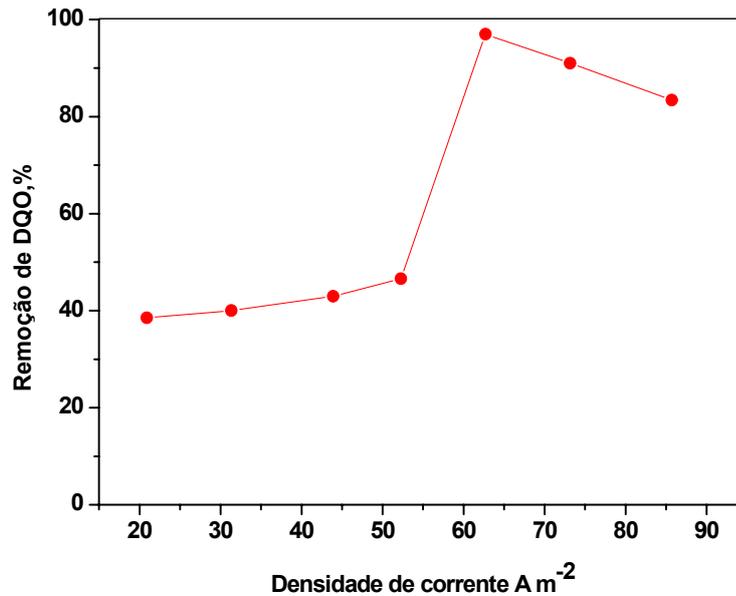


FIGURA 27 - EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE ELÉTRICA. NA REMOÇÃO DE DQO.

($C_o = 50\ mg\ L^{-1}$; $\kappa = 1\ mS\ cm^{-1}$; $pH_{inicial} = 4$; $t_{EC} = 20\ min$)

O maior valor encontrado chega a 97% de eficiência no valor de $63\ A\ m^{-2}$. Pode-se dizer que existe uma relação entre a remoção de cor e DQO, quanto maior for a remoção de cor maior será a eficiência de remoção de DQO, uma vez que o efluente estudado é composto apenas de corante e água deionizada, ou seja, o único responsável pela DQO é o corante.

6.1.10. Efeito do tempo de eletrocoagulação na eficiência da remoção de cor

A Figura 28 apresenta a variação da eficiência de remoção de cor em função do tempo de tratamento.

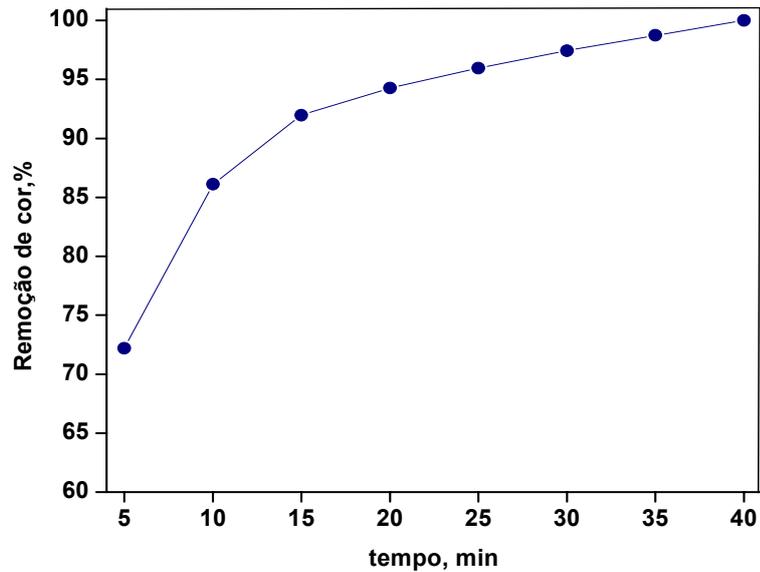


FIGURA 28 - EFEITO DO TEMPO NA EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE COR.

($C_o = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $\kappa = 1 \text{ mS cm}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4$; $d.c. = 63 \text{ A m}^{-2}$)

A análise do tempo de tratamento foi realizada entre 5 e 40 minutos. Pode-se observar na Figura 28 que no tempo de 40 minutos ocorre um melhor resultado obtendo valor de 100% de remoção de cor, no entanto o custo operacional seria excessivo, podendo manter o tratamento em 30 minutos, uma vez que já se obtêm uma remoção eficiente, chegando a um valor acima de 98%.

6.1.11. Efeito da concentração inicial do corante na eficiência da remoção de cor

A Figura 29 apresenta os resultados da variação de remoção de cor em função da concentração inicial do corante.

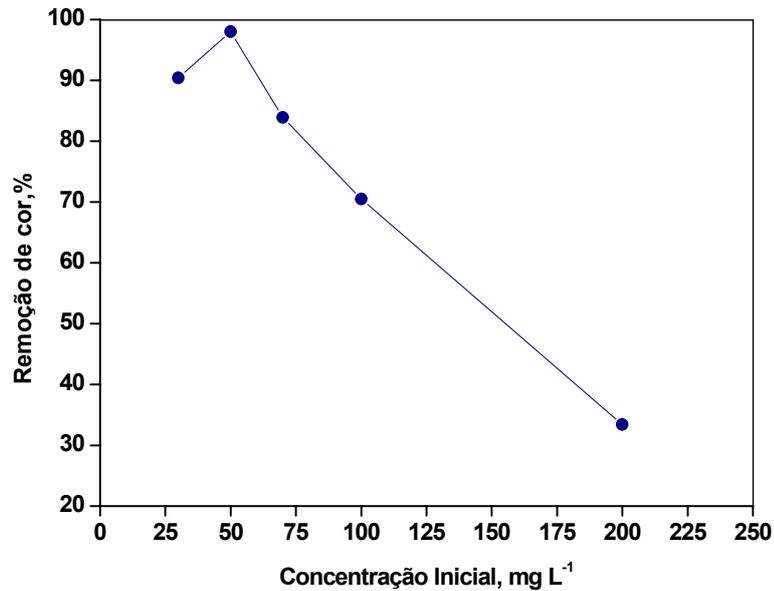


FIGURA 29 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL NA EFICIÊNCIA DA REMOÇÃO DE COR.
($\kappa = 1 \text{ mS cm}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4$; $d.c. = 63 \text{ A m}^{-2}$; $t_{EC} = 20 \text{ min}$)

A análise da concentração inicial do corante foi realizada a partir da concentração 30 mg L^{-1} chegando a 200 mg L^{-1} . Os resultados apresentados na Figura 29 mostram que a eficiência de remoção cai de 98% para 70,5% quando a concentração do corante aumenta de 50 mg L^{-1} para 100 mg L^{-1} , respectivamente, o que significa que a eficiência varia em função da concentração do corante.

De acordo com a lei de Faraday segundo a Equação 28, há uma constante concentração de Al^{3+} formada na solução, em concentrações constantes de densidade de corrente elétrica e tempo para todas as concentrações do corante. Consequentemente a mesma quantidade de flocos serão produzidos na solução, como resultado, os flocos produzidos (a altas concentrações do corante) serão insuficientes para adsorver todas as moléculas do corante em solução (DANESHVAR *et al.*, 2007).

6.2. Análise de alumínio residual

Foi realizada análise de alumínio residual na amostra proveniente do ensaio que obteve melhor resultado de remoção de cor de 98% com as condições otimizadas conforme já apresentado no item 6.1.7. A análise citada foi realizada no laboratório de análise de traços localizado no departamento de química analítica e físico-química da Universidade Federal do Ceará.

A metodologia para a determinação de metais consiste no preparo da amostra (acidificação) submetendo-a a uma injeção direta por ICP-OES (emissão atômica). A análise foi feita em triplicata utilizando um espectrômetro de emissão atômica, modelo Optima 4300 DV, Perkin Elmer. Para a quantificação dos metais utilizou-se o método da curva de calibração.

O resultado de Al para a amostra foi de 7,22 ppm, o que mostra um excesso de alumínio produzido durante o processo de oxidação dos eletrodos de alumínio. Segundo a Figura 08 quando o pH do meio for igual a 4, que era o pH utilizado durante a EC, a constante de dissociação (α) é de aproximadamente 1,0, ou seja, os íons de alumínio estariam presente na forma de Al^{3+} , podendo seu excesso ser justificado em razão da constante de dissociação em função do pH.

6.3. Estudo da aplicabilidade de latinhas recicláveis

Em uma segunda etapa deste trabalho foram utilizadas latinhas recicláveis de alumínio como material dos eletrodos. Os resultados obtidos para remoção de cor foram de 90% e 95% com um tempo de tratamento de 20 e 30 minutos, respectivamente. A densidade de corrente elétrica utilizada foi de $36,2 \text{ A m}^{-2}$, a concentração inicial do corante foi de 50 mgL^{-1} e a condutividade de 1 mScm^{-1} .

Comparando o resultado obtido das latinhas recicláveis, 90% de remoção de cor com densidade de corrente de $36,2 \text{ A m}^{-2}$, com os resultados apresentados na Figura 23, 84 e 87,4% com valores respectivos de densidade de corrente $31,35$ e $43,90 \text{ A m}^{-2}$ em um tempo de tratamento de 20 minutos, as latinhas recicláveis podem ser utilizadas como fonte de alumínio para a realização da eletrocoagulação com uma alta eficiência de remoção.

Os valores ótimos de pH e condutividade mostrados nos itens 6.1.1 e 6.1.4 foram mantidos, assim como a concentração do corante. A densidade de corrente elétrica foi alterada devido à própria composição das latinhas que criaram certa resistividade na célula impedindo que uma corrente elétrica maior que 1 A fosse conduzida aos eletrodos. A possibilidade da criação do filme passivo na superfície dos eletrodos foi descartada devido à lavagem com a solução de limpeza realizada antes do ensaio. Além disso, as dimensões das latinhas foram diferentes das utilizadas com os eletrodos de alumínio primário, devido à irregularidade da estrutura das latinhas tornando seu dimensionamento irregular.

Para calcular os custos operacionais do ensaio com as latas recicláveis foram utilizados os dados apresentados na Tabela 07 e a Equação 30 :

$$\text{Custo Operacional} = a C_{\text{Energia}} + b C_{\text{Eletrodo}} \quad (30)$$

TABELA 07 – DADOS DE CUSTOS OPERACIONAIS

<i>Parâmetros</i>	<i>Custo</i>	<i>Unidade</i>
Energia elétrica (a)¹	0,2291	R\$ kWh⁻¹
Alumínio (latinhas de bebidas) (b)²	3,33	R\$ kg⁻¹
Alumínio (b)³	3,8767	R\$ kg⁻¹

¹Fonte: ANEEL – Tarifa referente ao ano 2007 Setembro – Média Nordeste

²Fonte: http://www.sefaz.rs.gov.br/SEF_root/SEF/SEF-Pautas-Geral.asp Acesso em: 23.09.07

³Fonte: <http://www.hyspex.com.br/> Acesso em: 23.09.07

Para o tempo de tratamento de 20 minutos com as latinhas recicláveis o custo operacional foi de R\$ 0,95 e R\$ 1,42 para um tempo de 30 minutos por m^3 de efluente tratado. Utilizando densidade de corrente elétrica de $43,90 \text{ A m}^{-2}$ com eletrodos de alumínio primários, que foi a corrente elétrica mais próxima a utilizada para as latinhas recicláveis, o custo operacional foi de R\$ 1,38 por m^3 para o tempo de tratamento de 20 minutos. Pode-se

observar que o valor do custo operacional utilizando latinhas recicláveis como eletrodos é menor, devido à densidade de corrente elétrica utilizada ser menor. O custo do consumo dos eletrodos é insignificante para o cálculo de custos operacionais nesse experimento, pois esse é dado em ordem de grandeza de gramas.

Nas condições operacionais otimizadas ($C_o = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $\kappa = 1 \text{ mS cm}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4$; $d.c. = 63 \text{ A m}^{-2}$; $t_{EC} = 20 \text{ min}$) as quais obtiveram remoção de cor de 98% utilizando eletrodos de alumínio primário o custo obtido foi de R\$ 2,62 por m^3 de efluente tratado.

6.4. Estudo do efluente têxtil real

Na terceira etapa deste trabalho foi utilizado o efluente real, sendo esse previamente diluído, devido a interferências da alta condutividade no processo eletroquímico.

A Tabela 08 apresenta caracterização do efluente bruto, sem passar por qualquer etapa de tratamento, coletado na indústria Benatêxtil proveniente da etapa de tingimento, sendo este realizado em batelada.

TABELA 08- CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTEL BRUTO

<i>Parâmetros</i>	<i>Valores Obtidos</i>
pH	10,7
Condutividade	71,4 mS cm^{-1}
DQO	2.665 $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$
Turbidez	8,9 NTU
Cloretos	24300 mg L^{-1}
Absorbância($\lambda=520\text{nm}$)	12475
Sólidos Totais	59140 mg L^{-1}

6.4.1. Efluente têxtil diluído a 20%.

Primeiramente foi realizada uma diluição de 20%, os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 09 e 10.

Na primeira análise apresentada na Tabela 09 foi utilizado pH inicial 4, uma vez obtido em ensaios com corante reativo como pH ótimo, a densidade de corrente elétrica utilizada foi o valor também otimizado para a célula eletroquímica de 63 A m^{-2} , os valores de condutividade apresentados são característicos do efluente devido à presença de cloreto de sódio dissolvido. Os resultados obtidos de remoção de cor foram de 44 e 52,70% para o tempo de tratamento de 20 e 30 minutos respectivamente.

A eficiência de remoção de DQO obteve um valor de 85,28% para um tempo de tratamento de 30 minutos.

TABELA 09 – RESULTADOS DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM EFLUENTE REAL UTILIZANDO DENSIDADE DE CORRENTE ELÉTRICA 63 A m^{-2} .

<i>Parâmetro</i>	<i>Efluente bruto</i>	<i>EC(20 min)</i>	<i>Remoção (%)</i>	<i>EC (30 min)</i>	<i>Remoção (%)</i>
Cor (Abs.520nm)	2,495	1,395	44,00%	1,18	52,70%
Cond. (mS cm^{-1})	10,66	12	-	14	-
DQO (mg de $\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$)	493	114	76,88%	72,56	85,28%

Durante a segunda análise utilizando o efluente têxtil real o pH inicial foi mantido, no entanto a densidade de corrente elétrica foi modificada para $104,5 \text{ A m}^{-2}$. Os resultados obtidos apresentados na Tabela 10 mostraram uma eficiência de remoção de cor menor do que com uma densidade inferior, voltando ao ponto já apresentado na Figura 23, onde mostra que a energia elétrica se dissipa em forma de energia térmica comprometendo a eficiência da célula e assim reduzindo a eficiência de remoção da cor. Os resultados de remoção de DQO também apresentaram um grande decréscimo chegando a um valor de 85,28% para um tempo de tratamento de 30 minutos.

TABELA 10 – RESULTADOS DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM EFLUENTE REAL UTILIZANDO DENSIDADE DE CORRENTE ELÉTRICA $104,5 \text{ A m}^{-2}$.

<i>Parâmetro</i>	<i>Efluente bruto</i>	<i>EC(20 min)</i>	<i>Remoção (%)</i>	<i>EC (30 min)</i>	<i>Remoção (%)</i>
Cor (Abs 520nm)	2,499	1,372	45,10%	1,289	48,42%
Cond.(mS cm^{-1})	9,95	13	Não ocorreu	15,4	Não ocorreu
DQO (mg de $\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$)	597,24	462,33	22,59%	510,89	14,50%

6.4.2. Efluente têxtil diluído a 5%

Devido a resultados não satisfatórios de 52,70% de remoção de cor, apresentado na Tabela 09, o efluente foi diluído a 5% para redução da condutividade, uma vez mostrado na Figura 19, ao aumentar a condutividade menor será a eficiência de remoção do sistema, lembrando que as diluições são necessárias, pois o efluente se encontrava em estado bruto, sem passar por qualquer processo de tratamento.

As análises apresentadas nas Tabelas 11,12 e 13 foram realizadas variando o pH inicial da solução em valores de 3, 4 e 5, respectivamente, para que fosse encontrado um valor ótimo de remoção, uma vez que esse valor pode variar devido à composição de cada corante mesmo sendo da mesma classe de corantes reativos. A densidade de corrente elétrica utilizada foi a de 63 A m⁻².

TABELA 11 – RESULTADOS DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM EFLUENTE REAL EM pH INICIAL 3,0.

<i>Parâmetro</i>	<i>Efluente bruto</i>	<i>EC(20 min)</i>	<i>Remoção (%)</i>	<i>EC (30 min)</i>	<i>Remoção (%)</i>
Cor (Abs 520nm)	0,5655	0,133	76,50%	0,1265	77,63%
Turbidez (NTU)	1,1	ND	ND	0,4	63,64%
Cond. (mS cm ⁻¹)	4,4	4,12	6,36%	4,67	Não ocorreu
Cloretos (mg L ⁻¹)	1131,56	1105,69	2,29%	1037,27	8,33%
DQO _{total} (mg de O ₂ L ⁻¹)	84,56	25,2	70,20%	41,39	51,05%
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	2957	ND	ND	3112,4	Não ocorreu

ND: não determinado.

TABELA 12 – RESULTADOS DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM EFLUENTE REAL EM pH INICIAL 4,0.

<i>Parâmetro</i>	<i>Efluente bruto</i>	<i>EC(20 min)</i>	<i>Remoção (%)</i>	<i>EC (30 min)</i>	<i>Remoção (%)</i>
Cor (Abs 520nm)	0,538	0,1665	69,00%	0,155	71,20%
Turbidez (NTU)	1,1	1	Não ocorreu	1	Não ocorreu
Cond. (mS cm ⁻¹)	4,4	4,7	Não ocorreu	4,9	Não ocorreu
Cloretos (mg L ⁻¹)	1215,94	ND	ND	883,41	27,35%
DQO (mg de O ₂ L ⁻¹)	141	54,9	61,06%	57,6	59,20%
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	ND	ND	ND	ND	ND

ND: não determinado.

TABELA 13 – RESULTADOS DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO COM EFLUENTE REAL EM pH INICIAL 5,0.

<i>Parâmetro</i>	<i>Efluente bruto</i>	<i>EC(20 min)</i>	<i>Remoção (%)</i>	<i>EC (30 min)</i>	<i>Remoção (%)</i>
Cor (Abs 520nm)	0,6365	0,199	68,74%	0,18	71,72%
Turbidez (NTU)	1,1	ND	ND	0,2	81,82%
Cond. (mS cm ⁻¹)	4,4	4,5	-2,27%	4,76	-8,18%
Cloretos (mg L ⁻¹)	1181,19	1062,08	10,08%	1081,93	8,40%
DQO (mg de O ₂ L ⁻¹)	122,34	52,18	57,35%	46,79	61,76%
Sólidos Totais (mg L ⁻¹)	2957	ND	ND	3317	Não ocorreu

ND: não determinado.

Observando os resultados expostos nas Tabelas 11,12 e 13 a melhor eficiência de remoção encontrada foi de 77,63% com um tempo de tratamento de 30 minutos e pH inicial 3,0. Pôde-se observar também redução de outros parâmetros como turbidez e DQO, no entanto não houve remoção significativa de cloretos, não houve remoção de sólidos totais e condutividade, ao contrário, ocorreu um aumento desses dois parâmetros, o que pode ser explicado pelos sólidos, colóides, gerados durante a eletrocoagulação.

Os custos operacionais foram calculados utilizando a Eq.(24), nas condições que o tratamento apresentou melhor resultado apresentados na Tabela 11 com eficiência de remoção de cor de 76,50% para um tempo de 20 minutos o custo obtido foi de R\$ 1,34 por m³ e com a eficiência de 77,63% com tempo de 30 minutos o custo energético foi de R\$ 2,01 por m³ de efluente tratado. O consumo de eletrodos é insignificante, no caso desse experimento, mas em reatores de escala maior esse custo deverá ser contabilizado.

7. CONCLUSÕES

A eletrocoagulação pode ser considerada um processo eficiente para remoção da cor de um efluente sintético constituído por corantes utilizados na indústria Têxtil.

Os parâmetros como pH inicial, condutividade e densidade de corrente elétrica são variáveis importantes que afetam diretamente a eficiência da remoção.

Embora não tenham sido apresentados gráficos de correlação entre a remoção da DQO e os parâmetros analisados devido às flutuações nos valores provenientes de interferências, conclui-se que a técnica utilizada é eficiente na remoção de DQO.

Um fator bastante preocupante é a quantidade residual de Al (7,22 ppm) detectada, sendo necessária uma atenção maior do que é dada, uma vez que a água tratada por processos físico-químicos, como a eletrocoagulação, ou mesmo, a coagulação química convencional que utiliza sulfato de alumínio, tanto para o reuso na própria indústria ou lançada nos corpos d'água.

Na etapa em que foram utilizadas latinhas recicláveis de alumínio como material dos eletrodos, verificou-se que as mesmas podem substituir os eletrodos como fonte de alumínio, baseado nos resultados obtidos para remoção de cor.

Os resultados obtidos para o efluente têxtil real não foram satisfatórios devido principalmente a dois fatores: alta concentração do corante (necessidade de diluição) e condutividade elevada. Essas características, do efluente bruto, podem estar relacionadas à falta de etapas tratamento anteriores, como tratamento primário e secundário, uma vez que a proposta da técnica é a substituição do tratamento físico-químico convencional.

8. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Realização de estudos utilizando fontes alternativas de energia, como: solar, eólica ou ainda o aproveitamento do gás hidrogênio formado durante as reações, visando à redução dos custos e minimização impactos.

Estudo da influência do gradiente de velocidade no processo de eletrocoagulação.

Aplicação do processo de eletrocoagulação em fluxo contínuo.

Estudo da influência do pH do meio visando à redução do alumínio residual.

Avaliação dos custos operacionais e ambientais referentes às vantagens que envolvem a eletrocoagulação em relação ao processo físico-químico convencional.

Estudo da viabilidade da utilização de outras configurações de reatores para o processo de eletrocoagulação.

Avaliação da estabilização do lodo gerado visando seu descarte adequado.

Análise da eficiência de remoção cor em experimentos utilizando eletrodos de ferro.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 19ª Edição. Washington: American Public Health Association, 1995.

AQUINO, S.F.; SILVA, S.Q.; CHERNICHARO, C.A.L. **Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 11, nº04, p. 295-304, 2006.

BRASIL, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA n ° 357, de 17 de março de 2005.** Brasília, 2005.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria Federal n ° 518, de 25 de março de 2004.** Brasília, 2004.

CAN, O.T.; BAYRAMOGLU, M.; KOBYA, M., **Decolorization of Reactive Dyes Solutions by Electrocoagulations using Aluminum Electrodes.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v.42, p.3391-3396, 2003.

ÇAY, A.; ATAV, R.; DURAN, K. **Effects of warp-weft density variation and fabric porosity of the cotton fabrics on their colour in reactive dyeing.** Fibres & Textiles, vol.15, nº1, p. 91-94, 2007.

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

CHRISTIE, R.M, **Colour Chemistry.** Galashiels, The Royal Society of Chemistry, 2001.

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

DANESHVAR, N.; KHATAEE, A.R.; AMANIGHADIM, A.R.; RASOULIFARD, M.H. **Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solutions by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC)**. Journal of Hazardous Materials, 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, B129, p.116-122, 2006.

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

EPA, United States Environmental Protection Agency, **Preliminary study of the textile mills category**. Washington, 1996.

EPA, United States Environmental Protection Agency, **Clean technologies in U.S. Industries: Focus on textiles**. 1997. Disponível no endereço eletrônico: http://www.usaep.org/resources/reports/rep_cleantech_text.html. Acesso em: 20.06.2007.

Far Eastern Textile Company, Internal Technical Report, Panchiao, Taiwan, 1994.

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

GÜRSES, A.; YALÇIN, M.; DOGAR, C. **Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables.** Waste Management, v.22, p.491-499, 2002.

GUTIÉRREZ, M.C.; CRESPI, M.; GRIMAU-LÓPEZ, V.; VALLDEPERAS, J. **Reutilização de águas residuais descoloridas mediante um tratamento eletroquímico.** Química Têxtil, n.87, 2007.

HASSEMER, M.E.N.; SENS, M.L. **Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 07, nº01, p. 30-36, 2002.

HAO, O.J.; KIM, H.; CHIANG, P. **Decolorization of wastewater.** Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 30(4), p.449-505, 2000.

HOLT, P. **Electrocoagulation: Unravelling and synthesising the mechanisms behind a water treatment process.** Sydney, 2002. 200p. Thesis.

JOHNSON, P.N.; AMIRTHARAJAH, A., **Ferric chloride and alum as single and dual coagulants.** Journal American Water Works Association, v.5, p.232-239, 1983.

KOBYA, M.; CAN, O.T.; BAYRAMOGLU, M., **Treatment of textile wastewater by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes.** Journal of Hazardous Materials, B100, p.163-178, 2003.

LIN, S.H.; LIN, C.M., **Decolorization of textile waste effluents by ozonation.** Journal Environmental, v.21, p.143, 1992.

LIN, S.H.; PENG, C.F., **Treatment of textile wastewater by electrochemical method.** Water Research, v.28, nº 02, p.277 - 282, 1994.

LIN, S.H.; PENG, C.F., **Continuous Treatment of Textile Wastewater by Combined Coagulation, Electrochemical Oxidation and Activated Sludge.** Water Research, v.30, nº3, p.587 – 592, 1996.

LIN, S.H.; CHEN, L.M., **Purification of textile wastewater effluents by a combined Fenton process and ion exchange.** Desalination, v.109. p.121-130, 1997a.

LIN, S.H.; CHEN, L.M., **Treatment of Textile Wastewater by Chemical Methods for Reuse.** Water Research, v.31, n.4, p. 868-876, 1997b.

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

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

PERALTA-ZAMORA, P. e LIMA, L. **Remediação de resíduos têxteis aquosos por processos fotoeletroquímicos.** Química Têxtil, v.78. p.58-62, 2005.

PICARD, T.; CATHALIFAUD-FEUILLADE, G.; MAZET, M.; VANDENSTEENDAM, C. **Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes.** Journal Environmental Monitoring, v.2, p.77-80, 2000.

PAGANINI, W.S.; SOUZA, A.; BOCCHIGLIERI, M.M. **Avaliação do comportamento de metais pesados no tratamento de esgotos por disposição no solo.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v.9, n.3, p. 225-239, 2004.

REIFE, A.; FREEMANN, HS. **Environmental chemistry of dyes and pigments.** Canada: John Wiley and Sons Inc.; 1996.

REBHUN, M.; LURIE, M. **Control of organic matter by coagulation and floc separation.** Water Science and Technology, v.27, p.1-20,1993.

SALLES, P.T.F; PELEGRINI, N.N.B.; PELEGRINI, R.T. **Tratamento Eletroquímico de Efluente Industrial Contendo Corantes Reativos.** Engenharia Ambiental, v.3, n°2, p.025-040, 2006.

DOS SANTOS, A.B. **Pré-tratamento de águas residuárias de indústrias têxteis empregando o processo de lodos ativados em batelada.** Fortaleza, 2001, 111p. Dissertação.

SILVA, E.P., **Avaliação do teor de metais pesados e do potencial de uso do lodo de esgoto de indústria têxtil (INDILODO) como fertilizante agrícola.** Fortaleza, 2001, 122p. Dissertação.

SLOKAR, Y.M.; Le MARECHAL, A.M. **Methods of Decoloration of Textile Wastewaters.** Dyes and Pigments, v.37, n° 4, p. 335-356, 1998.

WIENDL, W.G. **Processos eletrolíticos no tratamento de esgotos sanitários.** Rio de Janeiro, ABES, 1998, 368p.