



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ANDRÉ GADELHA DE OLIVEIRA**

**AVALIAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO E ELETRO-OXIDAÇÃO POR  
CORRENTE PULSADA NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL DE  
ÁGUA**

**FORTALEZA**

**2018**

ANDRÉ GADELHA DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO E ELETRO-OXIDAÇÃO POR CORRENTE  
PULSADA NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL DE ÁGUA

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Química da Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

FORTALEZA

2018

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

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

---

- O45a Oliveira, André Gadelha de.  
Avaliação da eletrocoagulação e eletro-oxidação por corrente pulsada na remoção de matéria orgânica natural de água / André Gadelha de Oliveira. – 2018.  
150 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2018.  
Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.
1. Eletro-oxidação. 2. MON. 3. Eletrocoagulação. 4. Corrente pulsada. 5. Planejamento Box-Behnken. I.  
Título.

CDD 540

---

ANDRÉ GADELHA DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO E ELETRO-OXIDAÇÃO POR CORRENTE  
PULSADA NA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL DE ÁGUA

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em  
Química da Pós-Graduação em Química do  
Centro de Ciências da Universidade Federal do  
Ceará, como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Doutor em Química.  
Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Prof. Dr. Antoninho Valentini  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Eliezer Fares Abdala Neto  
(Pesquisador)

---

Prof. Dr. Vítor Jorge Pais Vilar  
Universidade do Porto

Aos meus pais, Afonso e Ester Vânia, aos meus irmãos Pablo, Daniel, e Rodrigo, à minha esposa, Najara, e ao meu filho, Sávio.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Em especial, ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento pela orientação, incentivos, por todo o conhecimento transmitido e pelo companheirismo surgido ao longo dos anos.

Ao Prof. Dr. Luewton Lemos Felício Agostinho pela orientação e parceria na etapa desenvolvida na Holanda.

Aos pesquisadores Eliezer F. Abdala Neto e Jefferson P. Ribeiro pela orientação e companheirismo no desenvolvimento do trabalho.

Aos alunos Álvaro Amazonas e Thiago Vasconcelos pela ajuda na realização dos experimentos.

Aos colegas do Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LABPOA), Liana, Juliene, Igor, Luiza, Ramon. Aos colegas do Laboratório de Análise Traços (LAT), Rouse, Carla, Itana, Raquel, Fran, Nathaniela, Pablo, Victor, Jhonyson, André Henrique, Giselle, Renata pelo apoio e momentos de convivência e descontração.

A CAPES, CNPq e FUNCAP pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

A todas as pessoas que de alguma forma estiveram presentes para a realização deste trabalho.

“Um reggae rolando,

Os pés deslizando no chão,

A mente delirando de satisfação” (Tribo de Jah)

## RESUMO

Os processos eletrolíticos usando corrente contínua (CC) ou pulsada (CP) são atualmente uma alternativa para o tratamento de água e águas residuais. O uso da corrente pulsada (CP) pode ser uma alternativa para diminuir a polarização do eletrodo, além de alcançar um menor consumo de energia elétrica. Os processos eletroquímicos, como eletro-oxidação e eletrocoagulação (EC), são amplamente utilizados para a remoção de matéria orgânica natural (NOM) da água. Em tais processos, os agentes de oxidação e os coagulantes são produzidos *in situ* através do uso de uma corrente elétrica. Neste trabalho, estudou-se a remoção de ácido húmico como fonte de cor aparente e carbono orgânico dissolvido (COD), a partir de soluções aquosas, utilizando eletro-oxidação com corrente direta e pulsada. Os eletrodos utilizados na célula foram eletrodos inertes à base de rutênio (Ru). A densidade de corrente (44,0 a 144 A m<sup>-2</sup>) teve um fraco efeito na remoção de cor aparente e COD evidente, com a melhor remoção em 88 A m<sup>-2</sup> e frequência de 30 kHz. A eletrocoagulação por corrente contínua (CC) e pulsada (CP) para a remoção de matéria orgânica natural da água foram investigadas, e os experimentos foram realizados utilizando o delineamento Box-Behnken (DBB) com a metodologia de superfície de resposta (RSM) para o planejamento de experimentos, modelagem e interpretação dos resultados. Os eletrodos utilizados na célula foram quatro eletrodos de alumínio. O tempo de experiência foi de 10 minutos. As variáveis independentes experimentais estudadas foram: densidade de corrente (5,50 a 44,5 A m<sup>-2</sup>), espaçamento de eletrodos (EE, 2,0 a 7,6 mm), taxa de agitação (200,0 a 1000 rpm), frequência (500 a 5000 Hz), ácido húmico (5,0 a 20 mg L<sup>-1</sup>) e NaCl (100 a 300 mg L<sup>-1</sup>). A cor aparente final (CAF) e o consumo de energia elétrica (CEE) foram utilizados como respostas para avaliar o processo. O CAF mais baixo foi de 11,8 e 10,4 para a corrente pulsada e contínua, onde o consumo de energia elétrica foi de 0,3930 e 1,108 kWh m<sup>-3</sup>, respectivamente. As condições de desejabilidade foram os níveis centrais, onde foram encontrados 18,18 uH (CAF) e 0,4280 kWh m<sup>-3</sup> (CEE) para corrente pulsada e 22,67 uH (CAF) e 0,7690 kWh m<sup>-3</sup> (CEE) para corrente contínua. A água bruta foi tratada usando eletro-oxidação/ozonização, avaliando cor aparente e verdadeira, COD, turbidez, pH, condutividade e consumo de energia elétrica (CEE). As porcentagens de remoção da cor aparente e verdadeira se situaram na faixa de 40,84-70,17% e 47,09-80,06%, respectivamente, e a eletro-oxidação por corrente contínua na presença de ozônio apresentou as melhores eficiências de remoção. A remoção do COD atingiu níveis de 1,550-15,69%. O uso da eletro-oxidação por corrente pulsada propiciou

baixo consumo de energia elétrica, em torno de 50% abaixo da eletro-oxidação por corrente contínua.

**Palavras-chave:** Eletro-oxidação. MON. Eletrocoagulação. Corrente pulsada. Planejamento Box-Behnken.

## ABSTRACT

Electrolytic processes using direct current (DC) and pulsed current (PC) are currently an alternative for the treatment of water and wastewater. In addition, the use of the pulsed current (PC) can be an alternative to decrease the polarization of the electrode, besides achieving lower electric energy consumption. Electrochemical processes, such as electro-oxidation and electrocoagulation (EC), are widely used to remove natural organic matter (NOM) from water. In such processes, the oxidation agents, and coagulants are produced *in situ* via the use of an electric current. In this work the removal of humic acid like NOM, *i.e.* apparent color and dissolved organic carbon (DOC), from aqueous solutions, using electro-oxidation with direct and pulsed current was studied. The electrodes used in the cell were Ru based inert electrodes. The current density (44.0 to 144 A m<sup>-2</sup>) had a slight effect on apparent color and DOC removal, with the best removal using 88 A m<sup>-2</sup> and 30 kHz of frequency. The electrocoagulation by DC and PC to removal of natural organic matter from water was investigated. The experiments were carried out using Box-Behnken factorial design (BBD) with the response surface methodology (RSM) for the design of experiments, modelling and interpreting of the results. The electrodes used in the cell were four electrodes of aluminum. The experiment time was 10 minutes. The experimental independent variables studied were: current density (5.50 to 44.5 A m<sup>-2</sup>), electrodes spacing (ES) (2.0 to 7.6 mm), stir rate (200 to 1000 rpm), frequency (500 to 5000 Hz), humic acid (5 to 20 mg L<sup>-1</sup>) and NaCl (100 to 300 mg L<sup>-1</sup>). The final apparent color (FAC) and electric energy consumption (EEC) were used as responses to evaluate the process. The lowest FAC were 11.8 and 10.4 for pulsed and direct current, where the energy consumption were 0.3930 and 1.108 kWh m<sup>-3</sup>, respectively. The desirability conditions were found to be the central levels, where were found 18.18 HU (FAC) and 0.4280 kWh m<sup>-3</sup> (EEC) for pulsed current, and 22.67 HU (FAC) and 0.7690 kWh m<sup>-3</sup> (EEC) for direct current. Raw water was treated using electro-oxidation/ozonation, assessing apparent and true color, DOC, turbidity, pH, conductivity and energy consumption. The percentages of removal of apparent and true color achieved were in the range of 40.84-70.17% and 47.09-80.06%, respectively, and the electro-oxidation by direct current in the presence of ozone had the best removal efficiencies. DOC removal reached levels of 1.55-15.69%. The use of the electro-oxidation by pulsed current provided lower electric energy.

**Keywords:** Electro-oxidation. NOM. Electrocoagulation. Pulsed current. Box-Behnken Design.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura hipotética de uma molécula de ácido húmico.....	27
Figura 2 – Configuração de um sistema eletrolítico: 1-ânodo, 2-cátodo, 3-eletrólito, e 4-fonte externa.....	28
Figura 3 – Modelo de dupla camada elétrica.....	31
Figura 4 – Etapas de um processo eletroquímico.....	32
Figura 5 – Diagrama de uma célula de eletrocoagulação-flotação.....	34
Figura 6 – Gráfico de distribuição de espécies de alumínio em função do pH.....	35
Figura 7 – Diagrama de Pourbaix para sistema Al-H <sub>2</sub> O (0,01 mol L <sup>-1</sup> Al <sup>3+</sup> ).....	35
Figura 8 – Diferentes tipos de conexões de eletrodos.....	41
Figura 9 – Exemplo de um perfil de corrente pulsada.....	45
Figura 10 – Esquema da célula eletrolítica e os equipamentos elétricos.....	47
Figura 11 – Representação da célula eletrolítica usada.....	50
Figura 12 – Configuração dos equipamentos e a célula eletrolítica.....	53
Figura 13 – Perfis do pulso gerado pelo circuito eletrônico usando uma densidade de corrente de 44 A m <sup>-2</sup> .....	56
Figura 14 – Perfis do pulso gerado pelo circuito eletrônico usando uma densidade de corrente de 88 A m <sup>-2</sup> .....	57
Figura 15 – Perfis do pulso gerado pelo circuito eletrônico usando uma densidade de corrente de 111 A m <sup>-2</sup> .....	58
Figura 16 – Perfis do pulso gerado pelo circuito eletrônico usando uma densidade de corrente de 144 A m <sup>-2</sup> .....	59
Figura 17 – Perfil da remoção de cor para o efeito da densidade de corrente: (A) 44; (B) 88; (C) 111 e (D) 144 A m <sup>-2</sup> . Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.....	61
Figura 18 – Perfil da remoção de COD para o efeito da densidade de corrente: (A) 44;	62

(B) 88; (C) 111 e (D) 144 A m <sup>-2</sup> . Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.....	
Figura 19 – Energia elétrica consumida para o efeito da densidade de corrente.....	63
Figura 20 – Perfil da temperatura do eletrodo de Ru usando 88 A m <sup>-2</sup> .....	64
Figura 21 – Comportamento da temperatura da solução para o efeito da densidade de corrente: (A) 44; (B) 88; (C) 111 e (D) 144 A m <sup>-2</sup> . Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.....	65
Figura 22 – Comportamento da condutividade eletrolítica para o efeito da densidade de corrente: (A) 44; (B) 88; (C) 111 e (D) 144 A m <sup>-2</sup> . Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.....	66
Figura 23 – Comportamento da concentração de cloreto para o efeito da densidade de corrente: (A) 44; (B) 88; (C) 111 e (D) 144 A m <sup>-2</sup> . Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.....	67
Figura 24 – Comportamento da condutividade eletrolítica, concentração de cloreto, tensão aplicada e temperatura no experimento com 1 kHz e 144 Am <sup>-2</sup> .....	68
Figura 25 – Espectros de absorção UV-Vis das amostras dos brancos nas densidades de corrente 44 e 88 A m <sup>-2</sup> , 200 mg L <sup>-1</sup> NaCl, pH inicial 7 e 25 °C.....	69
Figura 26 – Comportamento do pH para o efeito da densidade de corrente: (A) 44; (B) 88; (C) 111 e (D) 144 A m <sup>-2</sup> . Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.....	70
Figura 27 – Gráfico de distribuição de espécies de cloro em função do pH.....	71
Figura 28 – Diagrama pe vs pH para o meio contendo espécies de cloro: 200 mg L <sup>-1</sup> NaCl (HOCl, OCl <sup>-</sup> , Cl <sub>2</sub> e Cl <sup>-</sup> ).....	72
Figura 29 – Valores de potencial de oxi-redução para o efeito da densidade de corrente: (A) 44; (B) e (C) 111 A m <sup>-2</sup> . Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.....	72
Figura 30 – Diagrama de Pourbaix para o meio contendo espécies de cloro: 200 mg L <sup>-1</sup> de NaCl (HOCl, OCl <sup>-</sup> , Cl <sub>2</sub> e Cl <sup>-</sup> ).....	73
Figura 31 – Perfil da remoção de cor para o efeito da concentração iônica (NaCl): (A)	74

100; (B) 200 e (C) 300 mg L <sup>-1</sup> . Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.....	
Figura 32 – Perfil da remoção de COD para o efeito da concentração iônica (NaCl): (A) 100, (B) 200 e (C) 300 mg L <sup>-1</sup> . Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C.....	75
Figura 33 – Consumo de energia elétrica (CEE) para as concentrações iônicas com as frequências e CC.....	76
Figura 34 – Comportamento da temperatura da solução para o efeito da concentração iônica (NaCl): (A) 100, (B) 200 e (C) 300 mg L <sup>-1</sup> . Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.....	77
Figura 35 – Comportamento da condutividade eletrolítica para o efeito da concentração iônica (NaCl): (A) 100, (B) 200 e (C) 300 mg L <sup>-1</sup> . Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.....	78
Figura 36 – Comportamento da concentração de cloreto para o efeito da concentração iônica (NaCl): (A) 100, (B) 200 e (C) 300 mg L <sup>-1</sup> . Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.....	79
Figura 37 – Comportamento do para o efeito da concentração iônica (NaCl): (A) 100, (B) 200 e (C) 300 mg L <sup>-1</sup> . Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.....	80
Figura 38 – Diagrama <i>pe</i> vs pH para o meio contendo espécies de cloro: 100 mg L <sup>-1</sup> NaCl (HOCl, OCl <sup>-</sup> , Cl <sub>2</sub> e Cl <sup>-</sup> ), 25 °C.....	81
Figura 39 – Diagrama <i>pe</i> vs pH para o meio contendo espécies de cloro: 300 mg L <sup>-1</sup> NaCl (HOCl, OCl <sup>-</sup> , Cl <sub>2</sub> e Cl <sup>-</sup> ), 25 °C.....	81
Figura 40 – Diagrama de Pourbaix para o meio contendo espécies de cloro: 100 mg L <sup>-1</sup> de NaCl (HOCl, OCl <sup>-</sup> , Cl <sub>2</sub> e Cl <sup>-</sup> ), 25 °C.....	82
Figura 41 – Diagrama de Pourbaix para o meio contendo espécies de cloro: 300 mg L <sup>-1</sup> de NaCl (HOCl, OCl <sup>-</sup> , Cl <sub>2</sub> e Cl <sup>-</sup> ), 25 °C.....	82
Figura 42 – Comportamento de potencial de oxi-redução no efeito da concentração iônica: (A) 100, (B) 200 E (C) 300 mg L <sup>-1</sup> . Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.....	83
Figura 43 – Perfil da remoção de cor para o efeito do número de placas: (A) 2, (B) 4 e	84

(C) 6 placas. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH 7.....	
Figura 44 – Perfil da remoção de COD para o efeito do número de placas: (A) 2, (B) 4 e (C) 6 placas. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.....	85
Figura 45 – Energia elétrica consumida para o efeito do número de placas.....	86
Figura 46 – Comportamento da temperatura da solução para o efeito do número de placas: (A) 2, (B) 4 e (C) 6 Placas. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.....	86
Figura 47 – Comportamento da condutividade eletrolítica para o efeito do número de placas: (A) 2, (B) 4 e (C) 6 Placas. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.....	88
Figura 48 – Comportamento da concentração do cloreto para o efeito do número de placas: (A) 2, (B) 4 e (C) 6 Placas. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.....	88
Figura 49 – Comportamento do pH para o efeito do número de placas: (A) 2, (B) 4 e (C) 6 placas. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.....	90
Figura 50 – Comportamento de potencial de oxi-redução no efeito do número de placas: (A) 2, (B) 4 e (C) 6 Placas. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.....	91
Figura 51 – <i>Plot</i> de regressão dos valores observados contra os valores previstos dos modelos de superfície de resposta para CEE (A) e CAF (B) para corrente pulsada.....	94
Figura 52 – <i>Plot</i> de regressão dos valores observados contra os valores previstos dos modelos de superfície de resposta para CEE (A) e CAF (B) para corrente contínua.....	94
Figura 53 – Superfície de resposta do efeito da frequência e corrente de densidade para CAF em corrente pulsada.....	95
Figura 54 – Superfície de resposta do efeito da concentração de ácido húmico e da taxa de agitação para CAF em corrente pulsada.....	96
Figura 55 – Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente e da concentração de ácido húmico para CAF em corrente pulsada.....	96

Figura 56 – Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente e taxa de agitação para CAF em corrente pulsada.....	97
Figura 57 – Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente e espaçamento entre eletrodos para CEE em corrente pulsada.....	98
Figura 58 – Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente e concentração de NaCl para CEE em corrente pulsada.....	98
Figura 59 – Superfície de resposta do efeito da concentração de NaCl e espaçamento entre eletrodos para CEE em corrente pulsada.....	99
Figura 60 – Superfície de resposta do efeito da taxa de agitação e da densidade de corrente para CAF em corrente contínua.....	100
Figura 61 – Superfície de resposta do efeito da concentração de NaCl e da densidade de corrente para CAF em corrente contínua.....	100
Figura 62 – Superfície de resposta do efeito da concentração de ácido húmico e da densidade de corrente para CAF em corrente contínua.....	101
Figura 63 – Superfície de resposta do efeito da concentração de NaCl e espaçamento entre eletrodos para CAF em corrente contínua.....	101
Figura 64 – Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente e espaçamento de eletrodos para CAF em corrente contínua.....	102
Figura 65 – Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente e espaçamento de eletrodos para CEE em corrente contínua.....	102
Figura 66 – Superfície de resposta que mostra o efeito da concentração de NaCl e espaçamento entre eletrodos para CEE em corrente contínua.....	103
Figura 67 – Superfície de resposta que mostra o efeito da concentração de NaCl e da densidade de corrente para CEE em corrente contínua.....	103
Figura 68 – Condição ótima prevista pelo modelo quadrático para corrente pulsada.....	104
Figura 69 – Condição ótima prevista pelo modelo quadrático para corrente contínua.....	105
Figura 70 – Perfil da remoção de cor aparente e verdadeira da água bruta por corrente pulsada e contínua.....	106
Figura 71 – Perfil da remoção de COD da água bruta por corrente pulsada e direta.....	107

Figura 72 – Espectro de absorção UV-Vis da amostra após diferentes tempos de tratamento por corrente pulsada (A) e corrente contínua (B).....	107
Figura 73 – Perfil de remoção de cor aparente da água bruta.....	108
Figura 74 – Perfil de remoção de cor verdadeira da água bruta.....	109
Figura 75 – Comportamento de remoção de COD ao longo dos experimentos.....	110
Figura 76 – Comportamento de remoção de turbidez ao longo dos experimentos.....	111
Figura 77 – Valores de SUVA antes e depois dos experimentos.....	112
Figura 78 – Comportamento da condutividade ao longo de experimentos.....	113
Figura 79 – Espectro de absorção UV-Vis de água bruta após 60 minutos dos experimentos.....	113
Figura 80 – Comportamento do pH ao longo de experimentos.....	114
Figura 81 – Consumo de energia elétrica consumida para cada experimento.....	115
Figura 82 – Tensão aplicada ao longo de experimentos.....	115

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Remoção de MON por processos eletrolíticos.....	44
Tabela 2 – Caracterização da água bruta.....	49
Tabela 3 – Variáveis independentes e valores reais utilizados no planejamento experimental.....	51
Tabela 4 – Parâmetros físicos e químicos da água bruta.....	52
Tabela 5 – Configuração experimental dos experimentos.....	54
Tabela 6 – Valores iniciais e finais dos parâmetros e porcentagem de remoção (% R)..	109

## LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

A	Ampere
AF	Ácido fúlvico
AH	Ácido húmico
ANOVA	Análise de variância
$A\ m^{-2}$	Ampere por metro quadrado
$C_{AH}$	Concentração de Ácido Húmico
$C_{NaCl}$	Concentração de Cloreto de Sódio
CAF	Cor Aparente Final
CC	Corrente Contínua
CEE	Consumo de energia elétrica
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
CP	Corrente Pulsada
DBB	Delineamento Box-Behnken
DI	Diâmetro interno
DP	Desvio padrão
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E	Potencial
$E_e$	Potencial de equilíbrio
$E_{EPH}$	Potencial do eletrodo padrão de hidrogênio
EC	Eletrocoagulação
$E_q$	Equivalente em gramas
EE	Espaçamento de Eletrodos
F	Constante de Faraday
$f$	Frequência
$g\ h^{-1}$	Grama por hora
h	Hora
HAAs	Ácidos haloacéticos
$HO\cdot$	Radical hidroxila
Hz	Hertz
$i$	Corrente
$j$	Densidade de corrente

kWh m <sup>-3</sup>	Quilowatt-hora por metro cúbico
LABPOA	Laboratório de Processos Oxidativos Avançados
L mg <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>	Litros por miligrama por metro
<i>m</i>	massa da substância
mA cm <sup>-2</sup>	Miliampere por centímetro quadrado
mg L <sup>-1</sup>	Miligrama por litro
min	Minuto
mL min <sup>-1</sup>	Mililitros por minuto
mm	Milímetro
mM	Milimolar
m <sup>3</sup>	Metros cúbico
MON	Matéria orgânica natural
mol L <sup>-1</sup>	Mol por litro
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
<i>n</i>	Número de Elétrons
nm	Nanômetros
ORP	Potencial de Oxidação-Redução ou Potencial Redox
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
rpm	Rotações por minuto
RSREG	Regressão da superfície de resposta
<i>t</i>	tempo de operação
T	Tensão
TA	Taxa de agitação
THMs	Trihalometanos
T <sub>on</sub>	Tempo circuito ligado
T <sub>off</sub>	Tempo circuito desligado
SH	Substâncias húmicas
SUVA	Absorbância específica da luz ultravioleta
uH	Unidade de Hazen (unidade de cor)
uT	Unidade de Turbidez
UV-VIS	Ultravioleta – Visível
UV <sub>254</sub>	Absorção em 254 nm
V	Volts

V	Volume
W	Watt
$\mu\text{L}$	Microlitro
$\mu\text{m}$	Micrometro
$\mu\text{S cm}^{-1}$	Microsiemens por centímetro

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
2	OBJETIVOS.....	25
2.1	Geral.....	25
2.2	Específicos.....	25
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
3.1	Matéria orgânica natural (MON).....	26
3.1.1	<i>Substâncias húmicas (SH)</i> .....	27
3.2	Processos eletrolíticos.....	27
3.2.1	<i>Definição dos processos eletrolíticos</i> .....	28
3.2.2	<i>Leis de Faraday</i> .....	29
3.2.3	<i>Dupla camada elétrica</i> .....	29
3.2.4	<i>Cinética de processos eletródicos</i> .....	31
3.2.5	<i>Mecanismos de transporte</i> .....	32
3.3	Eletrocoagulação (EC).....	33
3.3.1	<i>Teoria da eletrocoagulação</i> .....	35
3.4	Eletroflotação.....	36
3.5	Eletro-oxidação.....	37
3.6	Parâmetros operacionais em processos eletrolíticos.....	37
3.6.1	<i>Temperatura</i> .....	37
3.6.2	<i>pH</i> .....	38
3.6.3	<i>Densidade de corrente</i> .....	39
3.6.4	<i>Condutividade elétrica/tipo de eletrólito</i> .....	39
3.6.5	<i>Agitação</i> .....	40
3.6.6	<i>Arranjo de placas</i> .....	40
3.6.7	<i>Distância entre as placas</i> .....	41
3.6.8	<i>Tipo de eletrodo</i> .....	41
3.7	Vantagens e desvantagens da eletrocoagulação.....	42
3.8	Remoção de matéria orgânica por processos eletrolíticos.....	43
3.9	Corrente pulsada (CP).....	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1	Experimentos de eletro-oxidação em amostra sintética.....	46

4.1.1	<i>Localização de realização dos experimentos</i> .....	46
4.1.2	<i>Reagentes</i> .....	46
4.1.3	<i>Célula eletroquímica</i> .....	46
4.1.4	<i>Planejamento experimental</i> .....	47
4.1.5	<i>Métodos analíticos</i> .....	47
4.2	<b>Experimentos de eletrocoagulação em amostra sintética e amostra de água bruta</b> .....	48
4.2.1	<i>Localização de realização dos experimentos</i> .....	48
4.2.2	<i>Reagentes</i> .....	48
4.2.3	<i>Célula eletrolítica</i> .....	49
4.2.4	<i>Planejamento experimental e análise de dados</i> .....	50
4.2.5	<i>Análise instrumental</i> .....	51
4.3	<b>Experimentos de eletro-oxidação/ozonização em amostras de água bruta</b> ...	51
4.3.1	<i>Localização de realização dos experimentos</i> .....	51
4.3.2	<i>Amostra bruta</i> .....	52
4.3.3	<i>Célula eletrolítica</i> .....	52
4.3.4	<i>Análises (químicas e físicas)</i> .....	53
4.3.5	<i>Planejamento dos experimentos de eletro-oxidação/ozonização</i> .....	54
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	55
5.1	<b>Experimentos de remoção de ácido húmico por eletro-oxidação em amostra sintética</b> .....	55
5.1.1	<i>Estudo do perfil de pulso gerado com o uso do circuito eletrônico</i> .....	55
5.1.2	<i>Efeito da densidade de corrente</i> .....	60
5.1.2.1	<i>Efeito da densidade de corrente na remoção de cor</i> .....	60
5.1.2.2	<i>Efeito da densidade de corrente na remoção de COD</i> .....	61
5.1.2.3	<i>Efeito da densidade de corrente no consumo de energia elétrica</i> .....	62
5.1.2.4	<i>Efeito da densidade de corrente no comportamento da temperatura da solução e do eletrodo</i> .....	64
5.1.2.5	<i>Efeito da densidade de corrente na resistência elétrica, concentração do cloreto e temperatura</i> .....	65
5.1.2.6	<i>Efeito da densidade de corrente no espectro de absorção UV-Vis</i> .....	68
5.1.2.7	<i>Efeito da densidade de corrente no comportamento do pH</i> .....	69
5.1.3	<i>Efeito da concentração iônica</i> .....	73
5.1.4	<i>Efeito do número de placas (eletrodos)</i> .....	83

<b>5.2</b>	<b>Experimentos de eletrocoagulação em amostra sintética e amostra de água bruta.....</b>	<b>91</b>
<b>5.2.1</b>	<b><i>Análise e interpretação da resposta pelo design Box-Behnken.....</i></b>	<b>92</b>
<b>5.2.2</b>	<b><i>Análises de variância e construção de modelo.....</i></b>	<b>93</b>
<b>5.2.3</b>	<b><i>Efeito das variáveis.....</i></b>	<b>94</b>
<b>5.2.3.1</b>	<b><i>Corrente pulsada.....</i></b>	<b>94</b>
<b>5.2.3.2</b>	<b><i>Corrente contínua.....</i></b>	<b>99</b>
<b>5.2.3.3</b>	<b><i>Desejabilidade.....</i></b>	<b>103</b>
<b>5.2.4</b>	<b><i>Tratamento de água bruta.....</i></b>	<b>105</b>
<b>5.3</b>	<b>Experimentos de eletro-oxidação/ozonização em amostra de água bruta....</b>	<b>107</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>116</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>118</b>
	<b>APÊNDICE.....</b>	<b>125</b>

## 1 INTRODUÇÃO

De acordo com as características químicas, físicas, biológicas e radiológicas de uma fonte de água a ser disponibilizada para o consumo humano, a mesma deve passar por tratamentos específicos visando se adequar aos valores estabelecidos pela PORTARIA 2914/MS (BRASIL, 2011). Dentre os constituintes indesejáveis em águas para abastecimento público podemos destacar a matéria orgânica natural (MON).

A MON é definida como toda a matéria orgânica existente em reservatórios ou ecossistemas naturais, diferindo da matéria orgânica viva e dos compostos de origem antrópica. Dentre os compostos que fazem parte da MON, podemos citar as substâncias húmicas (SH), as quais são os principais constituintes da MON (ROCHA, 2009, p.197). As SH são de alto peso molecular e estrutura heterogênea (WAGNER et al., 2016), apresentando hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos com vários grupos funcionais, incluindo grupos carboxílicos e fenólicos (METSÄMUURONEN *et al.*, 2014).

Em águas superficiais as SH são tipicamente encontradas em faixa de concentração de 0,100 a 20,0 mg L<sup>-1</sup>, podendo ser encontradas em concentrações mais altas como 30,0 mg L<sup>-1</sup> ((BRUM; OLIVEIRA, 2007; RODRIGUES et al., 2009). As SH não são desejáveis em águas para consumo humano, pois as mesmas conferem cor, odor e sabor desagradável à água. Outro problema relacionado à presença de SH em água é que elas são precursoras dos subprodutos orgânicos da desinfecção com cloro, tais como trihalometanos (THMs) e ácidos haloacéticos (HAAs) (BOND et al., 2010; NIE et al., 2010).

Processos eletrolíticos tais como eletrocoagulação (EC) e eletro-oxidação, têm sido empregados para a remoção de SH da água (GHERNAOUT et al., 2009; ULU et al., 2014; YILDIZ; KOPARAL; KESKINLER, 2008). Uma vantagem importante da oxidação eletroquímica é o potencial para mineralizar completamente os poluentes orgânicos a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e, portanto, evitar o problema de os contaminantes serem transferidos de uma fase para outra (PARSA; REZAEI; SOLEYMANI, 2009). Essa capacidade é devido à produção de radical hidroxila, HO·, na superfície do eletrodo, sendo a eletro-oxidação considerada um processo oxidativo avançado, POA, (CHAPLIN, 2014; SIRÉS *et al.*, 2014).

A aplicação de eletrocoagulação (EC) à remoção de MON, como o ácido húmico e outras SH, é amplamente utilizada. Vários estudos foram realizados envolvendo o efeito do pH inicial, densidade de corrente, eletrólito de suporte, tempo, vazão, distância entre eletrodos e da relação área eletrodo/volume, buscando o monitoramento do consumo de energia elétrica, remoção de cor e carbono orgânico dissolvido (COD) (FENG et al., 2007;

GHERNAOUT et al., 2009; MOHORA et al., 2012; ULU et al., 2014; YILDIZ; KOPARAL; KESKINLER, 2008; KOPARAL; YILDIZ; KESKINLER, 2008).

Contudo, o maior desafio para os processos eletrolíticos é ainda conseguir uma boa eficiência aliada a um baixo consumo de energia elétrica (CEE). Assim, a corrente pulsada (CP) surge como uma alternativa que se enquadra nessas necessidades. O uso de CP em processos eletrolíticos não é uma técnica nova, mas ainda não tem sido eficientemente estudada pelos pesquisadores para tratamento de água ou efluente. No passado, a CP foi estudada para a produção de hidrogênio (BOCKRIS et al., 1985). Algumas pesquisas atribuíram uma melhor produção de hidrogênio e oxigênio a uma melhor transferência de massa (TSEUNG, 1975).

O uso de CP possibilitou uma maior degradação de sulfeto de esgoto do que a corrente contínua (CC), devido a não passivação no eletrodo ânodo e depósito *scaling* no eletrodo cátodo (LU et al., 2015). Estudos envolvendo a degradação do fenol em solução aquosa usando CP mostraram uma significativa redução no consumo de energia elétrica (CEE) comparada a CC (WEI; ZHU; NI, 2011).

Neste trabalho, estudou-se a remoção de ácido húmico como fonte de cor aparente e carbono orgânico dissolvido (COD), a partir de soluções aquosas, utilizando as técnicas de eletrocoagulação e eletro-oxidação com corrente contínua e pulsada, bem como o uso de ozonização no processo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Estudar a aplicação da eletro-oxidação/ozonização e eletrocoagulação (EC) por corrente pulsada (CP), avaliando a influência de parâmetros elétricos e físico-químicos na remoção de matéria orgânica natural (MON) em águas.

### 2.2 Específicos

- Estudar a influência da frequência quanto à remoção de cor aparente final (CAF), carbono orgânico dissolvido (COD) e consumo de energia elétrica (CEE).
- Estudar o efeito dos parâmetros, tais como densidade de corrente, concentração salina, número de eletrodo, na remoção de CAF, COD e CEE usando eletro-oxidação.
- Estudar o efeito dos parâmetros, tais como densidade de corrente, concentração salina, concentração da MON, espaçamento entre eletrodos, e taxa de agitação, na remoção de CAF, COD e CEE usando eletrocoagulação (EC).
- Estudar a aplicação da eletro-oxidação/ozonização na clarificação de água bruta.
- Avaliar o comportamento dos parâmetros turbidez, pH, potencial de oxirredução, temperatura da solução, concentração de cloreto, condutividade eletrolítica, e turbidez durante os experimentos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Matéria orgânica natural (MON)

Define-se MON como sendo toda a matéria orgânica (dissolvida ou particulada), exceto moléculas sintéticas, presente em ambientes aquáticos e terrestres. Em águas naturais a MON pode ser derivada microbialmente e antrópica. A degradação e/ou lixiviação de matéria orgânica a partir de plantas e solo dão origem a MON derivada. A MON derivada microbialmente é produzida por bactérias e algas (FILELLA, 2014; LEVCHUK; RUEDA MÁRQUEZ; SILLANPÄÄ, 2017).

A quantidade e característica da MON variam com diferentes fontes de água, fonte de matéria orgânica, características química da água, clima, geologia, temperatura, pH, e processos biológicos (PAN et al., 2016; SO et al., 2017). MON pode ser classificada como dissolvida e particulada, sendo separadas por uma filtração com filtro de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  (SZYMCZYCHA et al., 2017).

A MON dissolvida pode ser dividida quanto ao seu caráter hidrofílico e hidrofóbico. Os principais constituintes da fração hidrofóbica são as substâncias húmicas (SH), sendo os carboidratos, proteínas e aminoácidos os principais constituintes da fração hidrofílica (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2017; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010).

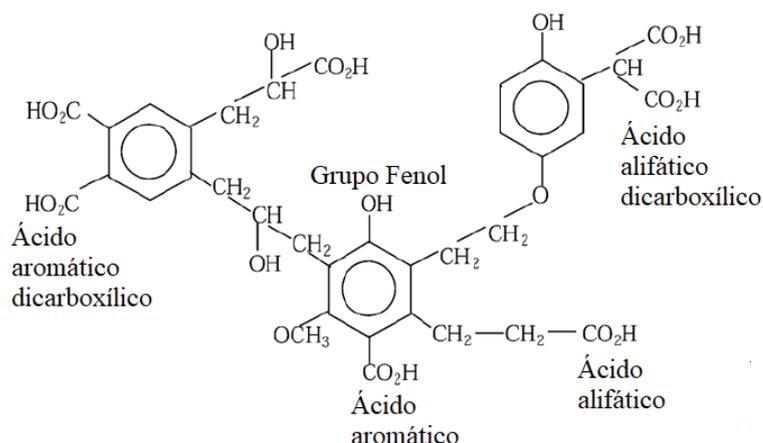
A presença de MON em águas naturais gera preocupações, pois a mesma causa problemas estéticos, por exemplo, conferindo cor, odor e sabor às águas. Em adição, são precursoras dos subprodutos da desinfecção com cloro, tais como trihalometanos (THMs) e ácidos haloacéticos, HAAs, (BOND et al., 2010; NIE et al., 2010). ABDALA NETO E AQUINO (2012), em seu estudo, verificou a formação dos trihalometanos clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), dibromoclorometano ( $\text{CHClBr}_2$ ), bromodiclorometano ( $\text{CHBrCl}_2$ ) e bromofórmio ( $\text{CHBr}_3$ ) a partir da pré-oxidação por cloro da matéria orgânica natural de uma água bruta, e encontrou valores de 0,138  $\text{mg L}^{-1}$  de trihalometanos totais. Por outro lado, a presença destas pode provocar o crescimento bacteriano em sistemas de distribuição de água (KOROTTA-GAMAGE; SATHASIVAN, 2017).

### 3.1.1 Substâncias húmicas (SH)

As SH são de alto peso molecular e estrutura heterogênea, apresentando hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos com vários grupos funcionais, incluindo grupos carboxílicos e fenólicos (WAGNER et al., 2016). SH formam um grupo heterogêneo de moléculas orgânicas, de médio a alto peso molecular, de coloração amarelada a amarronzada e que compõem de 50 a 95% do carbono orgânico dissolvido (COD) (ESTEVES, 2011).

Existem dois principais constituintes das SH aquáticas: ácidos húmicos (AH), os quais são solúveis em meio alcalino e insolúvel em meio ácido ( $\text{pH} < 2$ ), e ácidos fúlvicos (AF), os quais são solúveis em qualquer faixa de pH (LOWE; HOSSAIN, 2008). Devido à sua alta variabilidade e estrutura complexa, esses compostos são representados principalmente por modelos teóricos, Figura 1 (DUAN; GREGORY, 2003).

Figura 1 – Estrutura hipotética de uma molécula de ácido húmico.



Fonte. Adaptado de Duan e Gregory (2003).

### 3.2 Processos eletrolíticos

A aplicação da eletroquímica em tratamentos de água foi proposta pela primeira vez em 1889, na Inglaterra (CHEN, 2004). Em 1909, a técnica de eletrocoagulação (EC) com eletrodos de alumínio e ferro foi patenteada nos Estados Unidos. Contudo, naquela época os processos eletrolíticos não se firmaram devido ao alto capital investido e o alto preço pela energia elétrica (CHEN, 2004).

Recentemente, os custos de implantação, operação e manutenção para os processos eletrolíticos se apresentam atrativos. Além disso, esses processos podem ser mais

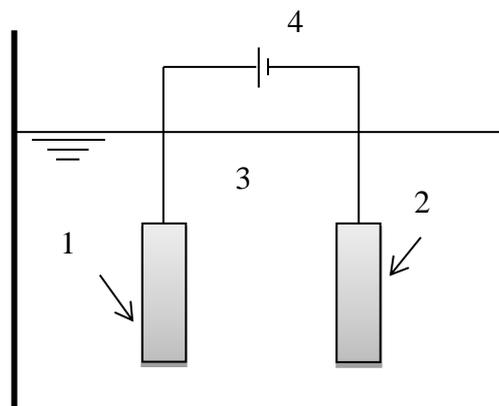
eficientes, compactos, e indispensáveis em estações de tratamento de efluentes. A aplicação dos processos eletrolíticos tem sido estudada nos mais diferentes tipos de poluentes de diferentes matrizes, tais como efluentes têxteis, águas subterrâneas, efluentes de indústria de petróleo, resíduo de estações de tratamento de efluentes e agrotóxicos (CHEN, 2004; ELNENAY et al., 2017; LING et al., 2016; MOHORA et al., 2014; PEREIRA et al., 2017; SANTOS; DEZOTTI; DUTRA, 2013; SARDARI et al., 2018; YAVUZ; ÖGÜTVEREN, 2018)

Atualmente considera-se três processos eletrolíticos aplicados ao tratamento de água e efluentes: eletroflotação, eletrocoagulação e eletro-oxidação. Dependendo, principalmente, do tipo de eletrodo usado os três processos podem ocorrer simultaneamente.

### 3.2.1 Definição dos processos eletrolíticos

Processos eletrolíticos consistem na aplicação de uma corrente elétrica através de um ou mais pares de eletrodos (um ânodo e um cátodo) submersos em uma solução (eletrólito) para desencadear reações eletroquímicas específicas, Figura 2 (DENARO, 1974; TICIANELLI; GONZALEZ, 2013). O ânodo é o eletrodo positivo, no qual os elétrons são retirados e onde ocorrem as reações de oxidação. O cátodo é o eletrodo negativo, onde os elétrons são fornecidos e ocorrem as reações de redução.

Figura 2 – Configuração de um sistema eletrolítico: 1-ânodo, 2-cátodo, 3-eletrólito, e 4-fonte externa.



Fonte: Adaptado de Ticianelli e Gonzalez (2013)

### 3.2.2 *Leis de Faraday*

Em 1835, surgiram as leis de Faraday, as quais descrevem os fenômenos da eletrólise (DENARO, 1974; TICIANELLI; GONZALEZ, 2013), a saber:

1. A quantidade de produto primário formado num eletrodo pela eletrolise é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade que passa pela solução.
2. As quantidades de diferentes produtos primários formados num eletrodo pela mesma quantidade de eletricidade são proporcionais a suas massas moleculares relativas, ou massas atômicas relativas, divididas pela variação de seu número de oxidação durante o processo.

De acordo com as leis de Faraday, a magnitude do efeito químico, em equivalentes químicos, é a mesma tanto na superfície metálica quanto na solução eletrolítica e está determinada somente pela quantidade de eletricidade que passa.

As leis de Faraday podem ser descritas matematicamente em uma única equação 1:

$$m = \frac{E_q i t}{F} \quad (1)$$

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

$$E_q = \frac{mol}{n} \quad (2)$$

$n$  é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica.

### 3.2.3 *Dupla camada elétrica*

Existe uma diferença de potencial na interface do eletrodo e a solução (eletrólito), a qual é originada por uma distribuição desigual das cargas através da superfície. De acordo com Denaro (1974), existem duas razões para surgir essa diferença de potencial: (1) reações de transferência de carga, (2) devido à aplicação de um potencial por uma fonte externa ao eletrodo.

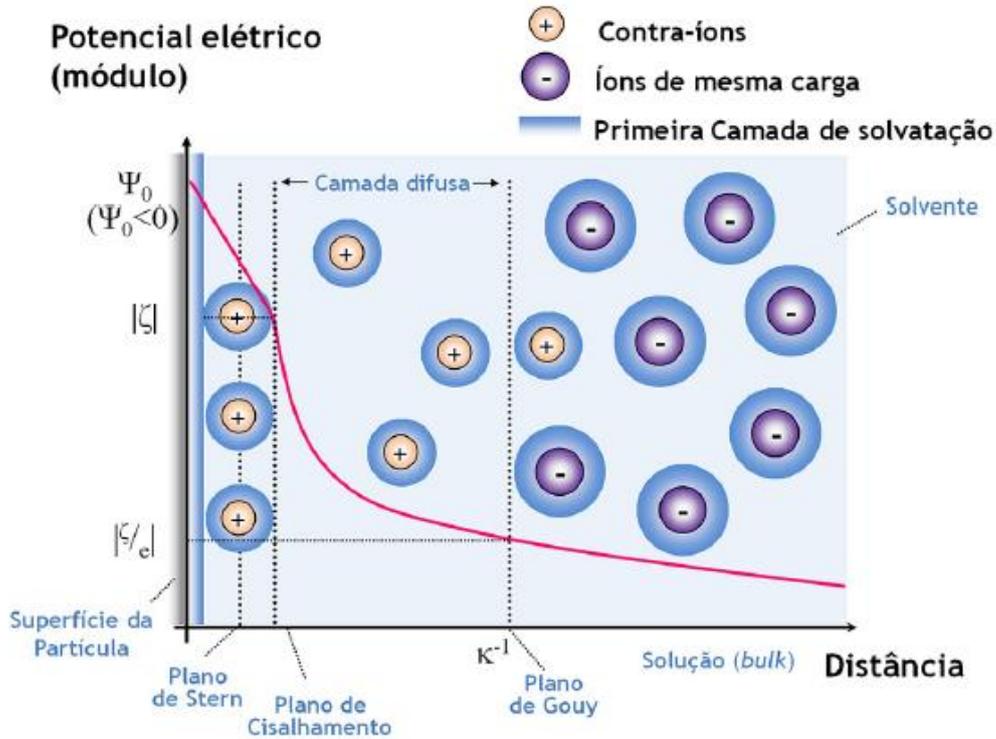
Quando a superfície do eletrodo, imerso no eletrólito, se encontra carregada ela irá alterar a camada da solução imediatamente vizinha da superfície do eletrodo. Helmholtz postulou que esta distribuição de cargas ao longo do eletrodo iria produzir uma orientação das

moléculas do solvente, imediatamente vizinhas ao eletrodo, de forma a criar uma contra camada elétrica cuja carga total e densidade de carga seriam igual à carga do eletrodo, porém possuiriam sinal oposto, de forma a manter a neutralidade elétrica do sistema. Esta interface formada por duas lâminas de cargas opostas em sinais é denominada de dupla camada elétrica. Esse sistema é semelhante a um capacitor de placas paralelas. As moléculas do eletrólito na camada adjacente não possuem mobilidade estando especificamente adsorvidas no eletrodo (plano interno de Helmholtz ou camada interna). Na camada mais afastada do eletrodo situa-se uma camada de íons solvatados, chamada de plano externo de Helmholtz. Estes são íons adsorvidos, não-especificamente. Além do plano externo de Helmholtz se encontra a camada difusa, a qual é composta por outros íons adsorvidos, não-especificamente. Stern sugeriu que a dupla camada elétrica era uma combinação de uma camada rígida, na qual são adsorvidas algumas substâncias, na superfície metálica, e uma camada difusa. Posteriormente, Grahame propôs que os íons de uma solução eletrolítica se aproximam da superfície do eletrodo por duas formas (DENARO, 1974; TICIANELLI; GONZALEZ, 2013), a saber:

- A. Íons que interagem fracamente com o eletrodo, sendo a distância máxima de aproximação ao eletrodo determinada pela soma dos diâmetros das moléculas de água ligadas à superfície do eletrodo, dos íons e de suas moléculas de hidratação. Formando o Plano de Helmholtz externo.
- B. Íons que interagem fortemente com a superfície do eletrodo, que entram em contato direto com o eletrodo, chamada de adsorção específica. O raio do próprio íon é que determina a aproximação. Formando o Plano de Helmholtz interno.

Uma ilustração do modelo atual da dupla camada elétrica pode ser observada na figura 3.

Figura 3 – Modelo de dupla camada elétrica.



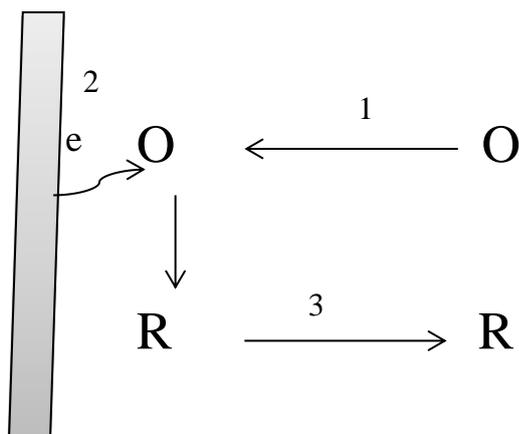
Fonte: Adaptado de (DE SOUSA FILHO; SERRA, 2015)

### 3.2.4 Cinética de processos eletródicos

É sabido que ao passar corrente elétrica pela célula eletrolítica os potenciais dos eletrodos ( $E$ ) são diferentes dos valores dos potenciais de equilíbrio ( $E_e$ ), e que os potenciais dos eletrodos são em função da corrente aplicada. Quando ocorre diferença entre os potenciais da célula eletrolítica ( $E \neq E_e$ ), isso indica que está ocorrendo uma polarização eletródica. Para que ocorra uma polarização eletródica uma ou mais etapas, como descritas abaixo, deverá ocorrer de forma lenta. Esta etapa é considerada a determinante da velocidade do processo eletroquímico, Figura 4 (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013):

- 1) A espécie reagente ( $O$ ) deve aproximar-se da interface eletrodo/solução, onde efetivamente ocorre a reação.
- 2) Já na superfície, há a transformação da espécie reagente em produto,  $R$ , ocasionada pela transferência de carga.
- 3) Garantindo a eletroneutralidade da solução eletrolítica deverá a carga elétrica ser transportada em direção ao seio da solução.

Figura 4 – Etapas de um processo eletroquímico.



Fonte: Adaptado de Ticianelli e Gonzales (2013)

Legenda: Etapas 1, 2, e 3, sendo O é a espécie na forma oxidada; R é a espécie na forma reduzida.

A partir dos três processos acima mencionados, a polarização eletródica pode existir por:

- a) Polarização por transporte de massa: ocorre quando a concentração do reagente for pequena e/ou a corrente elevada. Um consumo total da espécie reagente na superfície do eletrodo por conta do fluxo de corrente. Assim, a chegada da espécie reagente à superfície do eletrodo é a etapa determinante do processo.
- b) Polarização por ativação: ocasionada por uma concentração de reagente elevada e/ou corrente baixa. Nesse caso, a transferência de elétron é a etapa determinante do processo.
- c) Polarização por queda ôhmica: provocada quando a solução (eletrólito) tiver baixas concentrações dos íons responsáveis pelo transporte de carga ou, a condutividade for baixa, ou a corrente for elevada. Processo governado pela lei de Ohm.

### 3.2.5 Mecanismos de transporte

O transporte de massa das espécies (íons ou moléculas neutras) em solução, entre a dupla camada elétrica e o seio da solução, pode ocorrer por três processos distintos, tais como difusão, migração e convecção. A difusão é o movimento das espécies em um gradiente de concentração, como consequência, por exemplo, das reações eletródicas. Pode ser descrita pela primeira lei de Fick, a qual afirma que o fluxo de difusão de uma espécie está relacionada ao gradiente de concentração e ao coeficiente de difusão da espécie. A migração é o

movimento de espécies carregadas (íons) devido ao efeito do campo elétrico ou gradiente de potencial elétrico. A convecção é o movimento de íons ou espécies neutras resultantes de forças mecânicas, por exemplo, gradiente de temperatura, desprendimento de gases, e agitação mecânica da solução (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013).

### 3.3 Eletrocoagulação (EC)

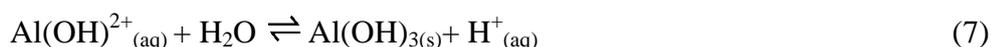
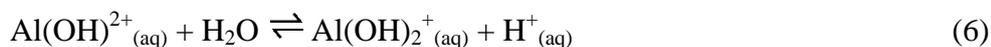
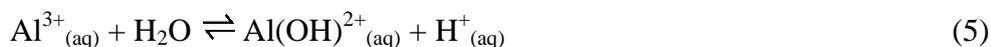
O processo EC é atualmente uma alternativa tecnológica usada para o tratamento de águas e de efluentes aquosos. Baseia-se no processo de desestabilização de contaminantes suspensos, emulsionados ou dissolvidos em meio aquoso, introduzindo uma corrente elétrica para um par de eletrodos (ânodo e cátodo), chamados de eletrodos de sacrifício, Figura 5. O ânodo é oxidado gerando íons metálicos na solução, que serão hidrolisados, por sua vez formando coagulantes (EMAMJOMEH; SIVAKUMAR, 2009; HAKIZIMANA et al., 2017a).

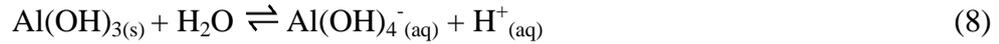
Os eletrodos a base de alumínio e ferro são amplamente utilizados nos processos de eletrocoagulação (ATTOUR et al., 2014; HU et al., 2017; VEPSÄLÄINEN; PULLIAINEN; SILLANPÄÄ, 2012). No cátodo uma das principais reações eletroquímicas é a redução da molécula da água gerando o gás hidrogênio. As principais reações que ocorrem com o uso do eletrodo de alumínio são (eq. 3-4):



O íon alumínio gerado pela oxidação do ânodo reage com as hidroxilas geradas no cátodo para formar espécies monoméricas e ou poliméricas, que são finalmente convertidas em  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (eq. 5-8). Esta espécie pode adsorver rapidamente os compostos orgânicos dissolvidos na solução e “capturar” (ou favorecer) as partículas coloidais (ATTOUR et al., 2014; HU et al., 2017; M ELAZZOUI, K HABOUBI, 2017).

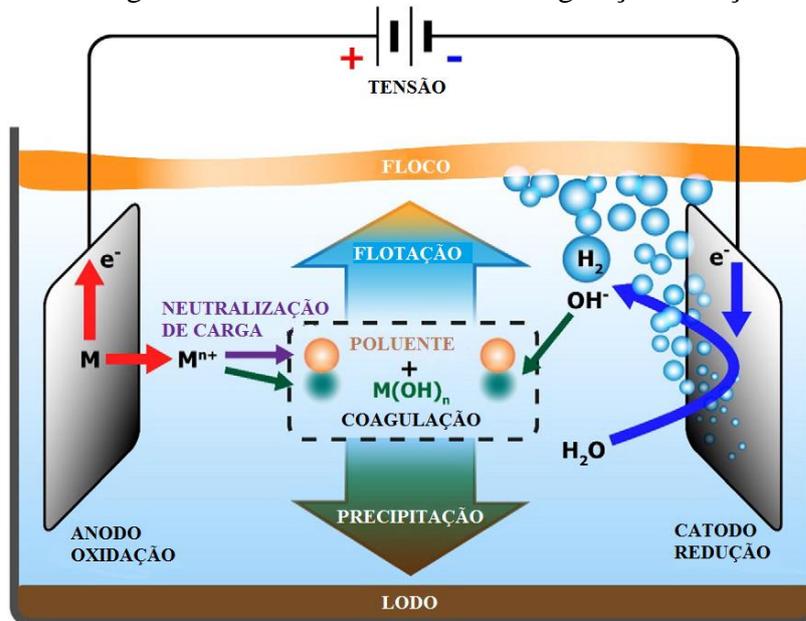
Além disso, também existe a possibilidade da evolução dos gases de hidrogênio (eq. 4) e oxigênio (eq. 9) pela eletrólise da água. A evolução dos gases de hidrogênio e oxigênio é importante porque ajuda na remoção de flocos por flotação.





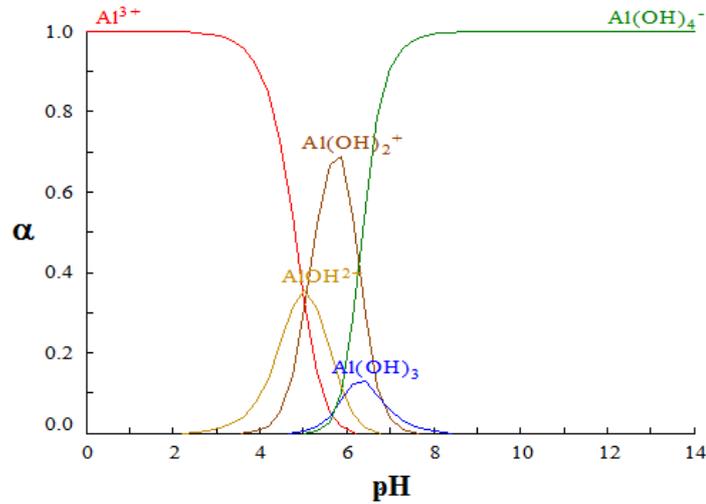
O processo geral de uma célula de eletrocoagulação-flotação, é mostrado no diagrama da figura 5, e este pode ser bem explicado pelos gráficos de distribuição de espécie e o diagrama E-pH, Figuras 6 e 7. Estes fornecem informações importantes sobre as espécies predominantes e estáveis termodinamicamente no meio reacional durante do processo. Por meio deles pode-se compreender melhor os mecanismos que irão ocorrer, bem como controlar o processo, ajustando o pH e/ou potencial aplicado.

Figura 5 – Diagrama de uma célula de eletrocoagulação-flotação.



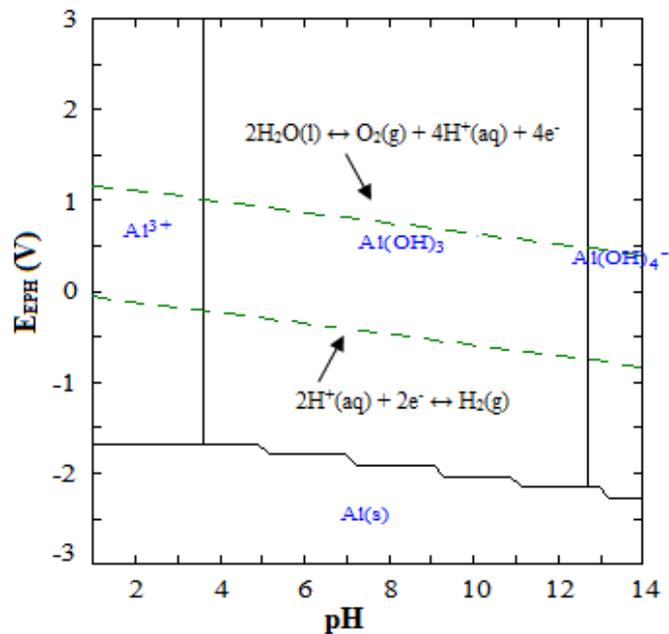
Fonte: Adaptado de (AN et al., 2017).

Figura 6 – Gráfico de distribuição de espécies de alumínio em função do pH.



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 7 – Diagrama de Pourbaix para sistema Al- H<sub>2</sub>O (0,01 mol L<sup>-1</sup> Al<sup>3+</sup>).



Fonte: elaborado pelo autor.

### 3.3.1 Teoria da eletrocoagulação

O processo de eletrocoagulação envolve três mecanismos: eletroquímico (dissolução de metal e redução da água), químico (equilíbrios ácido/base, complexação precipitação, e oxi-redução) e físico (adsorção física, coagulação, flotação) (HAKIZIMANA et al., 2017b).

Mollah *et al.* (2001) relatam que existem três etapas sucessivas na eletrocoagulação:

- (a) formação de coagulantes por oxidação eletrolítica do "eletrodo de sacrifício";
- (b) desestabilização dos contaminantes, suspensão de partículas e quebra de emulsões;
- (c) agregação das fases desestabilizadas para formar flocos.

Uma vez formado os coagulantes, a desestabilização de sistemas coloidais pode ocorrer por meio de quatro mecanismos diferentes dependendo de vários fatores, como propriedades químicas e físicas da solução, coagulante/floculante e tipos de poluentes. Estes mecanismos são brevemente resumidos a seguir (CAÑIZARES *et al.*, 2008; HARIF; KHAI; ADIN, 2012; MOLLAH *et al.*, 2001; MOUSSA *et al.*, 2017):

1. Compressão da dupla camada elétrica em torno das espécies carregadas, obtida pelas interações de íons gerados pela dissolução do eletrodo de sacrifício.

2. A neutralização da carga das espécies iônicas presentes nas águas residuais, causada pelos contra-íons por adsorção, os quais reduzem a repulsão eletrostática o suficiente para que as interações de van der Waals predominem, causando coagulação.

3. Aprisionamento de coloides (mecanismo de varredura) que ocorre como resultado da precipitação de hidróxidos que “aprisiona” as partículas coloidais criando mecanismo que prevalece em meio neutro.

### **3.4 Eletroflotação**

Eletroflotação é um processo no qual as bolhas de gases de hidrogênio e oxigênio, gerados pela eletrólise da água (eq. 4 e 9), carregam para a superfície da solução os poluentes na forma de coloides. Geralmente, a eletroflotação acontece concomitantemente com a eletrocoagulação e eletro-oxidação, dependendo dos valores dos parâmetros, tais como densidade de corrente, pH e salinidade da solução (CHEN, 2004; KYZAS; MATIS, 2016).

Diversos autores (CHEN; CHEN; YUE, 2002) observaram que as bolhas de hidrogênio são menores em meio neutro, e uma melhor eficiência de remoção dos poluentes é conseguida quanto menor for o tamanho das bolhas. Isso ocorre porque as bolhas menores fornecem uma área de superfície maior para o arraste das partículas do poluente.

### 3.5 Eletro-oxidação

Processos eletrolíticos tais como a eletro-oxidação têm sido aplicados como técnicas de tratamento de água (ABDALA NETO; AQUINO, 2012; SAMPAIO, 2016). Uma vantagem importante da oxidação eletroquímica é o potencial para oxidar completamente os poluentes orgânicos a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e, portanto, evitar o problema de os contaminantes serem transferidos de uma fase para outra (PARSA; REZAEI; SOLEYMANI, 2009). Essa capacidade é devido à produção de radicais hidroxilas na superfície do eletrodo, sendo a eletro-oxidação considerada um processo oxidativo avançado (CHAPLIN, 2014; SIRÉS et al., 2014).

A combustão/conversão eletroquímica de compostos orgânicos em ânodos óxidos pode ser descrita como (COMNINELLIS, 1994):



A água é descarregada no ânodo produzindo  $\text{HO}\cdot$ , chamados de oxigênio ativo físico-adsorvido, eq. 10. Em seguida, os radicais hidroxilas podem interagir com o oxigênio presente no ânodo e formar o  $\text{MO}_{x+1}$ , chamado de oxigênio ativo químico-adsorvido, eq. 11:



Porém, para ambas as formas de oxigênio ativo, há produção de oxigênio, eq. 12 e 13:



A combustão do material orgânico é conseguida com o radical  $\text{HO}\cdot$  e a conversão com  $\text{MO}_{x+1}$ .

### 3.6 Parâmetros operacionais em processos eletrolíticos

#### 3.6.1 Temperatura

A temperatura influencia a velocidade das reações químicas, como é descrita pela equação teórica de Arrhenius.

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

Onde:

$k$  = constante de velocidade específica;

$A$  = constante pré-exponencial (depende, dentre outros, da área de contato);

$E_a$  = Energia de ativação;

$R$  = constante dos gases;

$T$  = Temperatura.

$E_a$ , a energia de ativação, representa a “barreira” de energia a ser alcançada antes que os reagentes se transformem produtos.  $E_a$  é sempre positivo, quanto maior seu o valor menor a velocidade de uma reação a uma dada temperatura. Valores altos de  $E_a$  são correspondentes a uma velocidade de reação que é muito sensível á temperatura. Em adição, o valor de  $E_a$  não muda com a temperatura.

Uma maior temperatura promove uma maior mobilidade das espécies reativas bem como, maiores colisões entre os compostos. No caso da coagulação, as moléculas coagulantes podem colidir mais rapidamente com as moléculas dos poluentes, promovendo uma maior aglomeração e, mais rápida remoção. Samet e colaboradores (2010) atribuíram uma maior taxa de difusão dos compostos na superfície do ânodo correlacionada ao aumento de temperatura e a redução na viscosidade da solução (SAMET et al., 2010). Chen (2004) atribui uma melhor eficiência do processo de eletrocoagulação ao aumento da temperatura, devido à destruição do filme de óxido de alumínio na superfície do eletrodo. Contudo, o aumento da temperatura pode afetar negativamente o processo de eletrocoagulação, podendo contribuir com o aumento da solubilidade de alguns precipitados, ou a geração de flocos inadequados (CHEN, 2004).

### 3.6.2 *pH*

Estudos têm mostrado que o pH é um importante parâmetro que influencia principalmente a eletrocoagulação. Este afeta a distribuição das espécies presentes no meio e, consequentemente, o processo de coagulação. Durante o processo eletrolítico, em meio ácido, o meio tende a se tornar alcalino. A diminuição do pH é promovida pela geração de  $H^+$  nas reações de hidrolise, ver nas eqs. 5-8. Entretanto, o aumento do pH pode ser explicado pela evolução do  $H_2$  e geração de hidroxilas no cátodo, ver eq. 4 (CHEN, 2004; HAKIZIMANA et al., 2017b; MOUSSA et al., 2017).

A remoção da MON por eletrocoagulação com eletrodos de alumínio sob efeito do pH inicial foi estudada por diversos pesquisadores (FENG et al., 2007; ULU et al., 2014; VEPSÄLÄINEN et al., 2009). As pesquisas envolvidas com o efeito do pH indicaram que para valores de  $pH < 3$ , a remoção da MON deveu-se a neutralização de carga e compressão

da dupla camada elétrica. Em valores  $\text{pH} > 7$  o mecanismo de remoção da MON favoreceu a formação de espécies complexadas.

### **3.6.3 Densidade de corrente**

É um dos parâmetros mais importantes de um processo eletrolítico. Na eletrocoagulação, a densidade de corrente determina a taxa de oxidação do ânodo e, conseqüentemente, a quantidade de coagulante gerado, e a evolução do gás hidrogênio no cátodo. Na eletro-oxidação, a densidade de corrente determina a geração de espécies oxidantes, por exemplo,  $\text{HClO}$  e radical  $\text{HO}^\cdot$  (ATTOUR et al., 2014; HAKIZIMANA et al., 2017b; MAHARANA et al., 2015). Contudo, uma alta densidade de corrente não significa uma maior eficiência de remoção dos poluentes. Altas densidades de corrente também necessitam de maiores tensões aplicadas, aumentando o consumo de energia elétrica pelo processo.

Feng et al. 2007 (FENG et al., 2007) usando eletrocoagulação com eletrodos de alumínio verificaram um aumento na degradação de ácido húmico de 74% para 94,6% quando houve aumento da densidade de corrente de 15,9 para 47,6  $\text{A/m}^2$ . Outros pesquisadores verificaram que o aumento da densidade de corrente promoveu uma maior taxa de degradação de ácido húmico usando eletro-oxidação (FERNANDES et al., 2016). (MOHORA et al., 2012) observaram que com o uso densidades de corrente elevadas a taxa de remoção da MON diminui, isso pode ter sido causada pelo menor contato do coagulante gerado com a MON, devido alta taxa de evolução de  $\text{H}_{2(g)}$  que carregou os coagulantes para o topo da solução.

### **3.6.4 Condutividade elétrica/tipo de eletrólito**

A condutividade elétrica da solução influencia a tensão aplicada, tal que a mesma alcance uma determinada densidade de corrente. Em consequência a energia elétrica consumida pelo processo é aumentada ou diminuída. Em processos eletrolíticos é requerida uma adequada condutividade elétrica. Devido ao fato do cloreto ser o ânion mais predominante em amostras de águas naturais, efluentes industriais e domésticos, o mesmo é usado como referência em estudos de amostras sintéticas e reais para conferir condutividade elétrica. O cloreto tem algumas vantagens, além de conferir condutividade elétrica, pode ser oxidado no ânodo gerando compostos oxidantes (por exemplo,  $\text{HClO}$ ) que ajudam na remoção de poluentes e desinfecção, e tem capacidade em destruir qualquer película

(passivação) que tende a formar no ânodo e limitar a dissolução do ânodo (ELNENAY et al., 2017; GARCIA-SEGURA; OCON; CHONG, 2018).

### 3.6.5 *Agitação*

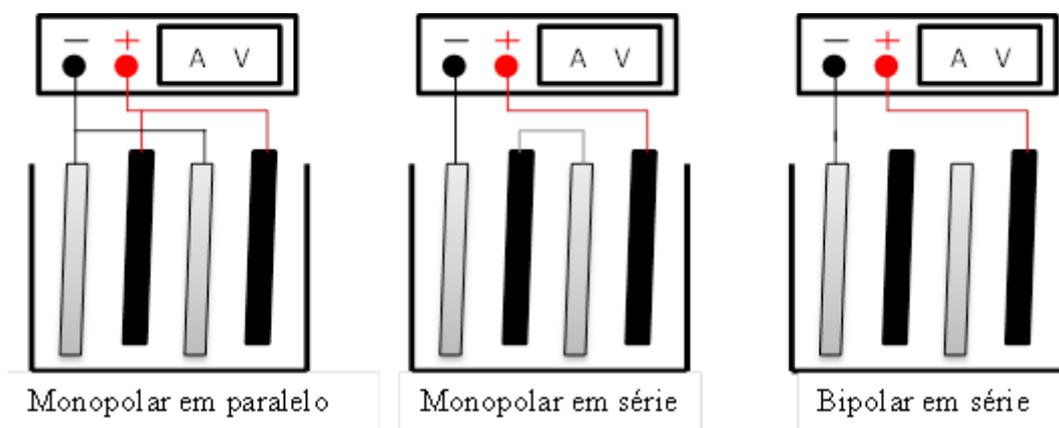
A agitação é um parâmetro pouco estudado em processos eletrolíticos no tratamento de água e efluente. Estudos relatam que uma adequada agitação da amostra deve ser executada, pois permite um maior contato dos coagulantes ou espécies com os poluentes dentro do reator. Resultados experimentais indicam que a agitação melhora o transporte de massa o que pode diminuir a polarização por gradiente de concentração. Em sistemas de eletrocoagulação, elevadas taxas de agitação podem prejudicar a eficiência de remoção (ou degradação) do poluente, destruindo os flocos formados (BAYAR et al., 2011; HAKIZIMANA et al., 2015; TICIANELLI; GONZALEZ, 2013).

### 3.6.6 *Arranjo de placas*

As células dos processos eletrolíticos aplicados ao tratamento de água e de efluentes têm três modos de conexões entre os eletrodos, Figura 8: monopolar em paralelo, monopolar em série, e bipolar em série (HAKIZIMANA et al., 2017b; KOBYA; DEMIRBAS; ULU, 2016; MOLLAH et al., 2001; MOUSSA et al., 2017).

- Monopolar em paralelo: todos os ânodos e cátodos estão conectados entre si e à fonte de tensão. Nesse modo, a tensão aplicada para atingir uma determinada corrente será menor do que nos modos de conexão em série.
- Monopolar em série: apenas os eletrodos externos estão conectados com a fonte de tensão, e os eletrodos de sacrifícios são conectados internamente uns com ou outros. O "ânodo de sacrifício" tem como objetivo diminuir o potencial de dissolução do ânodo e minimizar a passivação do cátodo. Os eletrodos de sacrificiais podem ser constituídos pelo mesmo ou de diferentes materiais do ânodo.
- Bipolar em série: apenas os eletrodos externos estão conectados à fonte de tensão e não há conexão elétrica entre os eletrodos internos, sendo cada um de seus lados atua simultaneamente como um ânodo e um cátodo. Tem a vantagem de possuir uma configuração simples e menor custo de manutenção durante a operação, mas o consumo de energia elétrica é maior do que os outros modos.

Figura 8 – Diferentes tipos de conexões de eletrodos.



Fonte: elaborado pelo autor.

### 3.6.7 Distância entre as placas

A distância entre placas (eletrodos) afeta tanto energia elétrica consumida (resistência à passagem da corrente elétrica), bem como a remoção dos poluentes químicos (HAKIZIMANA et al., 2015). Pequenas distâncias levarão a menores valores de energia elétrica consumida. Contudo, em pequenas distâncias poderá acontecer destruição dos flocos gerados por colisão com outros devido à alta atração eletrostática, levando a baixas remoções dos poluentes. O aumento da distância entre as placas pode levar a uma melhor eficiência de remoção (ou degradação) do poluente, devido à diminuição da atração eletrostática, possibilitando que os flocos fiquem mais livres para “encontrar” os poluentes. Entretanto, distâncias maiores podem diminuir a eficiência de remoção de poluentes, em consequência do menor efeito eletrostático, diminuindo a mobilidade dos íons produzidos e, conseqüentemente, aumento do tempo para formação dos coágulos e flocos (CERQUEIRA; RUSSO; MARQUES, 2009; KHANDEGAR; SAROHA, 2013; MANSOORIAN; MAHVI; JAFARI, 2014).

### 3.6.8 Tipo de eletrodo

Os processos pelos quais o poluente será removido ou degradado da solução dependerão do tipo de material do eletrodo usado. Em sistemas de electrocoagulação são usados eletrodos a base de alumínio e ferro. Em sistemas de eletro-oxidação são usados os chamados eletrodos inertes, por exemplo, titânio, platina e outros. O processo de eletro-oxidação também pode ocorrer em sistema que usa eletrodos de aço inox, onde espécies oxidantes de cloro podem ser geradas oxidando poluentes. Os eletrodos inertes têm vantagens

de não serem consumidos e não gerarem resíduos, contudo, possuem um elevado custo operacional (SIRÉS et al., 2014).

### 3.7 Vantagens e desvantagens da eletrocoagulação

Como toda tecnologia de tratamento de água e efluente, os processos eletrolíticos apresentam vantagens e desvantagens (MOLLAH et al., 2001, 2004).

Vantagens da eletrocoagulação são:

1. A eletrocoagulação exige equipamentos simples e fácil de operar.
2. Obtenção de água clara, incolor e inodora a partir de efluentes.
3. As lamas formadas pela eletrocoagulação tendem a ser facilmente sedimentáveis e de desagua.
4. Os flocos formados pela eletrocoagulação são semelhantes ao floco químico, com a diferença de que o floco da eletrocoagulação tende a ser muito maior, contendo menos água ligada, é resistente a ácidos e mais estável e, portanto, pode ser separado mais rapidamente por filtração.
5. A eletrocoagulação produz efluentes com menos teor de sólidos totais dissolvidos (STD) em comparação com tratamentos químicos.
6. O processo de eletrocoagulação tem a vantagem de remover as partículas coloidais menores, pois o campo elétrico aplicado as coloca em movimento mais rápido, facilitando assim a coagulação.
7. O processo de eletrocoagulação evita a adição de produtos químicos e, portanto, não há problema em neutralizar o excesso de produtos químicos e não há possibilidade de poluição secundária causada por substâncias químicas adicionadas em alta concentração, como quando se utiliza coagulação química de águas residuais.
8. As bolhas de gás produzidas durante a eletrólise podem transportar o poluente para o topo da solução, onde pode ser mais facilmente concentrado, coletado e removido.
9. Os processos eletrolíticos na célula EC são controlados eletricamente sem partes móveis, exigindo assim menos manutenção.
10. A técnica da eletrocoagulação pode ser convenientemente utilizada em áreas rurais onde a eletricidade não está disponível, uma vez que um painel solar ligado à unidade pode ser suficiente para realizar o processo.

Desvantagens da eletrocoagulação são:

1. Necessidade de substituição dos eletrodos de sacrifício

2. O uso de eletricidade pode ser caro em muitos lugares.
3. Uma película de óxido impermeável (passivação) pode ser formada no cátodo levando à perda de eficiência.
4. É necessária uma alta condutividade da suspensão de águas residuais.
5. O hidróxido gelatinoso pode tender a solubilizar em alguns casos.

### **3.8 Remoção de matéria orgânica por processos eletrolíticos**

A remoção de matéria orgânica natural (MON) por processos eletrolíticos vem sendo bastante estudada. A Tabela 1 mostra algumas pesquisas e suas respectivas condições de trabalho e resultados obtidos. As eficiências de remoção de MON foram avaliadas por meio de alguns indicadores, tais como absorvância  $UV_{254}$ , cor, COD, e DQO. Nesta podemos observar, por exemplo, que Feng e colaboradores (2007) alcançaram uma remoção de 97,8% de ácido húmico em amostra de água subterrânea usando eletrocoagulação, aplicando uma densidade de corrente de  $47,6 \text{ A m}^{-2}$  e espaçamento entre eletrodos de 1,0 cm. Eficiência de remoção razoável de substâncias húmicas também foi conseguida por Yildiz, Koparal e Keskinler (2008), quando aplicaram uma tensão de 50 V em pH 5. Ulu e colaboradores (2014) compararam os eletrodos de alumínio e ferro na eletrocoagulação de ácido húmico em amostra sintética, e conseguiram equivalentes remoções de COD. Contudo, a densidade de corrente foi menor em relação ao uso do eletrodo de alumínio. A degradação de ácido húmico foi estudada por Pinhedo e colaboradores (2005) os quais alcançaram uma remoção de 25% de COT aplicando eletro-oxidação com densidade de corrente  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  em amostras sintéticas contendo ácido húmico. Os estudos citados na Tabela 1 foram realizados envolvendo o efeito de parâmetros operacionais como densidade de corrente, pH, espaçamento entre eletrodos e tipos de eletrodos. Porém, parâmetros operacionais como concentração salina, agitação, número de placas (eletrodos), e tipos de correntes (contínua, pulsada e alternada) estão ausentes pois não foram investigados na aplicação de remoção de MON nos processos eletrolíticos reportadas na tabela 1.

Tabela 1 – Remoção de MON por processos eletrolíticos.

Matriz	Composto	Eletrodo	Melhor condição	Eficiência de remoção	Referência
Água subterrânea	Ácido húmico	Alumínio	47,6 A m <sup>-2</sup> ; 1,0 cm	97,8 %	(FENG et al., 2007)
Água subterrânea	MON	Alumínio	17 V; pH 5; 1,2 cm	89 % UV <sub>254</sub> ; 70 % COD; e 89 % SUVA	(MOHORA et al., 2014)
Amostra sintética	Substâncias húmicas	Alumínio	50 V; pH 5	100 %	(YILDIZ; KOPARAL; KESKINLER, 2008)
Amostra sintética	Ácido húmico	Alumínio e Ferro	pH 4; 3 mA cm <sup>-2</sup> (ferro); pH 4; 1,2 mA cm <sup>-2</sup> (alumínio)	87 % COD (ferro) 87,5 % COD (alumínio)	(ULU et al., 2014)
Amostra sintética	Ácido húmico	Alumínio	50 A m <sup>-2</sup> ; pH 4	100 % UV <sub>254</sub>	(HU et al., 2017)
Amostra sintética	Ácido Húmico	BDD	1000 mA	99 % COT	(TRELLU et al., 2016)
Ácido húmico extraído de turfa	Ácido Húmico	Ti/Ru <sub>0,3</sub> Ti <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub>	40 mA cm <sup>-2</sup>	100 %	(MOTHEO; PINHEDO, 2000)
Efluente indústria de papel	Substâncias húmicas	Ferro	0,2 mA cm <sup>-2</sup> ; 1 mL min <sup>-1</sup>	75 % cor; 30 % DQO	(KLIAUGAITE et al., 2013)
Amostra sintética	Ácido húmico	70% TiO <sub>2</sub> + 30% RuO <sub>2</sub>	20 mA cm <sup>-2</sup>	25 % COT	(PINHEDO et al., 2005)
Amostra sintética	Ácido húmico	Ru	88,8 A m <sup>-2</sup> ; 6 placas; e 1 kHz	95 % cor; 60 % COD	Presente trabalho
Água bruta	MON	Alumínio	25 A m <sup>-2</sup> ; 4,8 mm; e 600 rpm	80,36 % cor aparente; 82,51 % cor verdadeira; e 42,61 % COD	Presente trabalho
Água bruta	MON	Ru	44 A m <sup>-2</sup> ; 2 mm	66,16 % cor aparente; 67 % cor verdadeira; e 13,42 % COD	Presente trabalho

Fonte: elaborado pelo autor

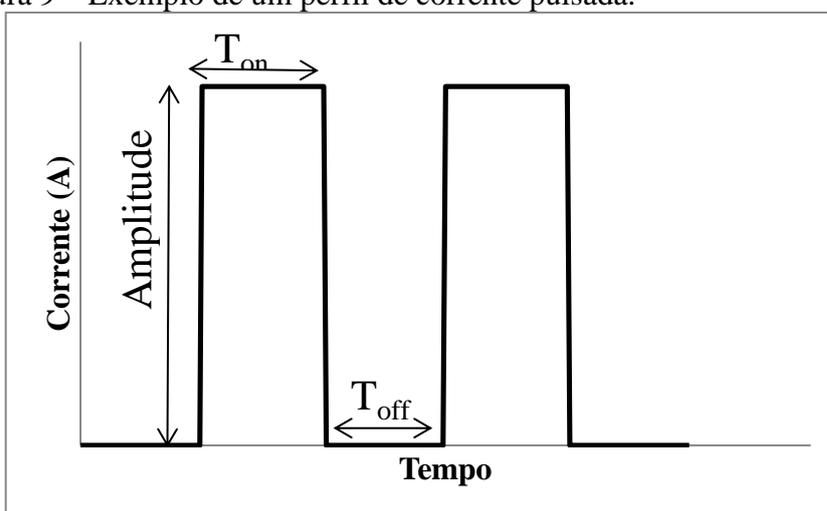
Legenda – BDD: Diamante dopado com boro.

### 3.9 Corrente pulsada (CP)

O maior desafio para os processos eletrolíticos é conseguir uma boa eficiência com um baixo consumo de energia elétrica. Assim, a CP surge como uma alternativa que se enquadra nessa necessidade. O uso de CP em processos eletrolíticos não é uma técnica nova, mas ainda não tem sido bastante estudada para tratamento de água ou efluente. No passado, a CP foi estudada para a produção de hidrogênio (GHOROGHCHIAN; BOCKRIS, 1985). Algumas pesquisas atribuíram uma melhor produção de hidrogênio e oxigênio a uma melhor transferência de massa (TSEUNG, 1975).

A Figura 9 ilustra o perfil de uma corrente pulsada, podendo ser observado a presença de três parâmetros característicos:  $T_{on}$ ,  $T_{off}$  e amplitude do pulso.

Figura 9 – Exemplo de um perfil de corrente pulsada.



Fonte: elaborado pelo autor.

A partir do  $T_{on}$  e  $T_{off}$  podemos encontrar o ciclo de trabalho elétrico, eq. 14, outro atributo elétrico, assim como a corrente pulsada, que merece destaque. Sua importância está associada também ao consumo de energia elétrica e a polarização do eletrodo. Esse termo se refere a fração do tempo que o sistema está “funcionando”, ou seja, passando corrente elétrica.

$$\text{Ciclo de trabalho elétrico (\%)} = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} \times 100 \quad (14)$$

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Experimentos de eletro-oxidação em amostra sintética

#### 4.1.1 Localização de realização dos experimentos

Os experimentos de eletro-oxidação em amostra sintética descritos a seguir foram realizados no laboratório Waterapplicatiecentrum (WAC) localizado na Van Hall Larenstein (University of Applied Sciences), Leeuwarden, Holanda. Os experimentos foram orientados pelo prof. Dr. Luewton Lemos Felício Agostinho, durante o ano de 2015.

#### 4.1.2 Reagentes

Sal de ácido húmico (grau técnico, CAS: 68131-04-4), cloreto de cobalto hexahidratado ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , CAS: 7791-13-1), e hexacloroplatinado de potássio ( $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , CAS: 16921-30-5) foram obtidos da SIGMA-ALDRICH®. Os reagentes cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ , CAS: 7647-14-5), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ , CAS: 1310-73-2) e ácido clorídrico 37% ( $\text{HCl}$ , CAS: 7647-01-0) foram adquiridos pela VWR CHEMICALS®. O reagente ftalato de potássio grau analítico ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ , CAS: 88-99-3) foi adquirido pela AnalaR NORMAPUR®. Para os experimentos de eletro-oxidação foi usada água destilada, e para a preparação dos padrões na determinação analítica foi usada água deionizada obtida pelo sistema Milli-Q (Advantage A10, Millipore®).

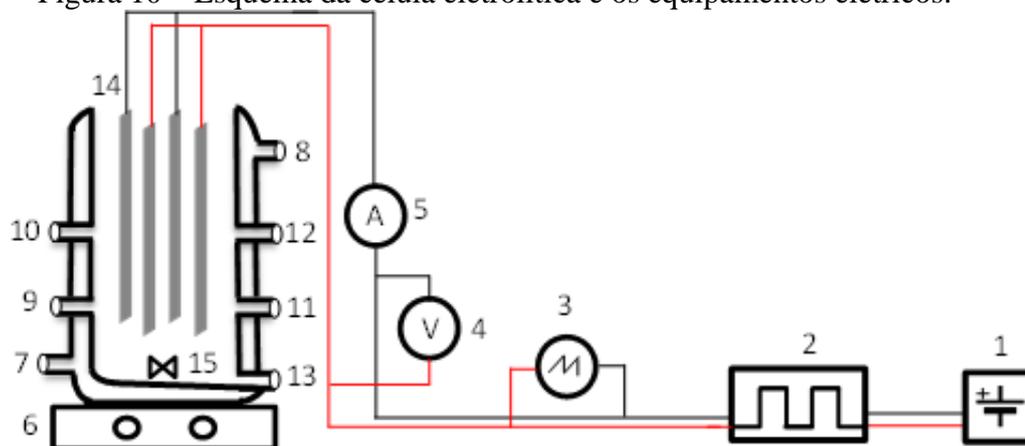
#### 4.1.3 Célula eletroquímica

A Figura 10 apresenta o esquema da célula eletrolítica e os equipamentos elétricos utilizados nas experimentações de eletro-oxidação. O reator foi construído em vidro, medindo 410 x 130 mm (altura x diâmetro interno), contendo uma jaqueta para circulação de água, possibilitando um banho termostático (JULABO).

A energia elétrica foi fornecida por uma fonte de alimentação de corrente elétrica e tensão ajustável (DELTA ELEKTRONIKA, SM66-AR-110, 0-66V- 110A). Foram usados eletrodos de Ru (Mixed Metal Oxide) 300 mm x 50 mm x 1 mm (comprimento x largura x espessura) fornecidos pela MAGNETO® *Special Anodes*. Um circuito eletrônico (conversor corrente contínua para corrente pulsada) foi usado para fornecer as frequências específicas (pulsos). Na saída do circuito eletrônico foram monitoradas a forma da corrente pulsada e a

frequência, aferidas por um osciloscópio (RIGOL, DS1102E). A tensão e a corrente elétrica também foram monitoradas através de um multímetro digital (AGILENT, 34461A Digit Multimeter) com interface ao computador. A solução foi agitada com auxílio de uma barra magnética e agitador magnético (IKA LABORTECHNIK).

Figura 10 – Esquema da célula eletrolítica e os equipamentos elétricos.



Fonte: elaborado pelo autor.

Legenda – 1. Fonte de alimentação; 2. Circuito eletrônico; 3. Osciloscópio; 4. Multímetro; 5. Amperímetro; 6. Agitador magnético; 7. Entrada recirculação de água; 8. Saída recirculação de água; 9 e 10. Sensores potencial de oxiredução; 11. Coleta da amostra; 12. Sensor de pH; 13. Dreno; 14. Eletrodos; 15. Barra magnética.

#### 4.1.4 Planejamento experimental

Para a otimização do estudo de amostras sintéticas foi feito um planejamento experimental envolvendo os seguintes parâmetros iniciais: 20 mg L<sup>-1</sup> de ácido húmico, temperatura 25 °C, pH 7, agitação 880 rpm, espaçamento entre as placas 2 mm. O tempo de experimento foi 90 minutos e volume da solução 3,60 L. Os experimentos foram realizados com as frequências 1, 5, 10, 20 e 30 kHz com corrente contínua. Foram estudados os parâmetros: densidade de corrente (44; 88; 111 e 144 A m<sup>-2</sup>), concentração de NaCl (100, 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>) e número de placas (2, 4 e 6).

#### 4.1.5 Métodos analíticos

Os parâmetros (da solução) pH, potencial de oxi-redução e temperatura da foram monitorados *in-situ* através dos sensores HA1A6D e HA00F4, respectivamente (ENDRESS + HAUSER, Liquiline). O carbono orgânico dissolvido (COD) foi medido por um analisador de carbono orgânico (SHIMADZU, TOC-L) equipado com auto-amostrador (ASI-L). As

amostras foram filtradas usando um filtro 0,45  $\mu\text{m}$ . A cor da solução foi analisada conforme o método espectrofotométrico de simples comprimento de onda (2120 C, Standard Methods 22ª edição), bem como foi obtido o espectro de absorção na região do UV-Vis (190-800 nm) usando um espectrofotômetro (V-630, JASCO). A condutividade eletrolítica foi determinada por um condutivímetro (HQ40d, HACH). O cloreto foi determinado por cromatografia de íons, usando um cromatógrafo líquido Agilent (1260 Infinity), com detector de condutividade (Metrohm, 896 Professional Detector), coluna cromatográfica (250 mm x 4 mm DI) com fase estacionária de álcool polivinílico com grupos de amônio quaternário, com diâmetro de partícula de 9  $\mu\text{m}$  (METROSEP A SUPP4), fase móvel 1,8 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /1,7 mM  $\text{NaHCO}_3$  com fluxo de 1,0  $\text{mL min}^{-1}$ , e volume de injeção de 20  $\mu\text{L}$ .

O consumo de energia elétrica consumida (CEE) pelo processo eletro-oxidação foi determinado pela eq. 15:

$$CEE = \frac{1}{V} \int_{t=0}^{t=x} i(t)T(t) dt \quad (15)$$

Sendo,  $V$  o volume da solução ( $\text{m}^3$ ),  $t$  o tempo de experimento (h),  $i$  a corrente (A) e  $T$  a tensão aplicada (V).

## 4.2 Experimentos de eletrocoagulação em amostra sintética e amostra de água bruta.

### 4.2.1 Localização de realização dos experimentos

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LabPOA) localizado no Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, Brasil, supervisionado pelo pesquisador Dr. Eliezer Fares Abdala Neto, durante o ano de 2016.

### 4.2.2 Reagentes

Uma solução de estoque de ácido húmico ( $2000 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi preparada em 0,02  $\text{mol L}^{-1}$  de NaOH (VETEC) a partir de uma formulação comercial de ácido húmico (Sigma-Aldrich, CAS: 1415-93-6). O cloreto de sódio, NaCl (Merck), foi utilizado para obter as concentrações desejadas ( $100$  a  $300 \text{ mg L}^{-1}$ ). A partir da solução estoque de ácido húmico e do sal cloreto de sódio foram preparadas soluções para os experimentos de estudo de efeito e otimização das variáveis experimentais. Uma amostra de água bruta do reservatório de água

Gavião em Fortaleza-CE (Brasil) foi coletada para aplicação das variáveis experimentais otimizadas. Os valores dos parâmetros físicos e químicos da água bruta são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização da água bruta.

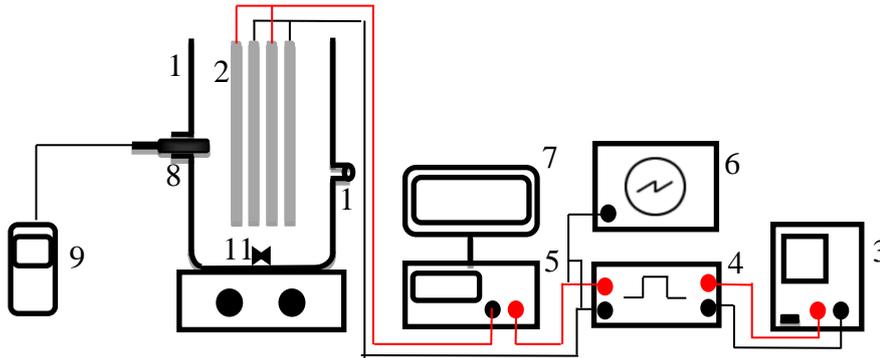
<b>Parâmetro</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor (Média ± D.P)</b>
Cor aparente	uH	74,3 ± 3,2
Cor verdadeira	uH	63,4 ± 1,3
Turbidez	uT	12,6 ± 2,4
Carbono orgânico dissolvido (COD)	mg L <sup>-1</sup>	12,3 ± 0,4
Condutividade	μS cm <sup>-1</sup>	476,0 ± 1,4
Cloreto	mg L <sup>-1</sup>	116,3 ± 5,3
pH		7,2 ± 0,2

Fonte: elaborado pelo autor.

#### 4.2.3 Célula eletrolítica

Os experimentos de eletrocoagulação (EC) foram realizados em um reator de cilindro por batelada com uma capacidade de 4L. A célula eletrolítica, Figura 11, consistiu em 4,0 eletrodos de alumínio de forma retangular, (300 mm x 50 mm x 3 mm) conectados em modo paralelo. A energia elétrica foi fornecida por uma fonte de alimentação de corrente contínua (Minipa, MDL-3305). Um circuito eletrônico (conversor corrente contínua para corrente pulsada) foi usado para fornecer as frequências específicas (pulsos). A corrente média aplicada foi monitorada usando um multímetro digital (Minipa, MDM-8145A). As formas das ondas pulsadas e as frequências foram monitoradas usando um osciloscópio (Minipa, MVB-DSO). A solução foi homogeneizada usando um agitador magnético.

Figura 11 – Representação da célula eletrolítica usada.



Fonte: elaborado pelo autor.

Legenda - 1. Reator; 2. Eletrodos Al; 3. Fonte de alimentação; 4. Circuito eletrônico; 5. Amperímetro; 6. Osciloscópio; 7. Computador; 8. Sonda multiparâmetro; 9. Medidor; 10. Porta de amostragem; 11. Barra magnética; 12. Agitador magnético.

#### 4.2.4 Planejamento experimental e análise de dados

A metodologia da superfície de resposta, através do design Box-Behnken, foi utilizada para otimização das variáveis independentes: frequência ( $f$ ), densidade de corrente ( $j$ ), concentração de ácido húmico ( $C_{AH}$ ), concentração de NaCl ( $C_{NaCl}$ ), espaçamento de eletrodos (EE) e taxa de agitação (TA). As variáveis dependentes (respostas) foram: cor aparente final (CAF) e consumo de energia elétrica (CEE). Os níveis experimentais para cada variável independente são mostrados na Tabela 3. Os dados experimentais foram analisados pelo procedimento de regressão da superfície de resposta (RSREG) para se adequar ao seguinte modelo polinomial de segunda ordem (eq. 16):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^K \beta_i X_i + \sum_{i=1}^K \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \sum_j \beta_{ij} X_i X_j + e. \quad (16)$$

Sendo, K uma série de variáveis independentes, y a resposta,  $\beta_0$  o coeficiente de interceptação do modelo,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  e  $\beta_{ij}$  são os parâmetros para efeitos de fatores lineares, quadráticos e de interação,  $X_i$  e  $X_j$  são as variáveis independentes e “e” o termo residual. A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para avaliar a qualidade do ajuste do modelo. O limite de confiança foi de 95% (0,05). Depois de definir o melhor modelo, foi realizada uma análise de função de desejabilidade, que é uma técnica de otimização simultânea que consiste em encontrar os valores de fatores que otimizam uma ou mais respostas, ou pelo menos mantê-las em intervalos desejáveis, usando métodos não-lineares programáveis. Os dados experimentais foram processados usando o software STATISTICA 6.0 (StatSoft, Tulsa, OK, EUA).

Tabela 3 – Variáveis independentes e valores reais utilizados no planejamento experimental.

Variáveis independentes	Níveis das variáveis		
	-1	0	1
$f$ (Hz)	500	2750	5000
$j$ (A m <sup>-2</sup> )	5,5	25,0	44,5
$C_{\text{AH}}$ (mg L <sup>-1</sup> )	5,0	12,5	20,0
$C_{\text{NaCl}}$ (mg L <sup>-1</sup> )	100	200	300
EE (mm)	2,0	4,8	7,6
TA (rpm)	200	600	1000

Fonte: elaborado pelo autor.

#### 4.2.5 Análise instrumental

pH, potencial de oxi-redução, temperatura, sólidos dissolvidos totais e a condutividade eletrolítica da solução foram monitorados *in situ* através de sonda multiparamétrica (HI 7629829, HANNA) e o medidor (HI 98290, HANNA), a turbidez da solução foi medida usando turbidímetro (HI 98703, HANNA). O carbono orgânico dissolvido (COD) foi medido usando um analisador de carbono orgânico (SHIMADZU, TOC-L) equipado com auto-amostrador (OCT-L), sendo a amostra foi primeiramente filtrada (0,45 µm). As cores, aparente e verdadeira (da solução), foram determinadas usando um colorímetro (DIGIMED, DM-Cor) e um espectrofotômetro (SHIMADZU, 800). O consumo de energia elétrica consumida (CEE) foi calculado utilizando a eq. 15.

### 4.3 Experimentos de eletro-oxidação/ozonização em amostra de água bruta

#### 4.3.1 Localização de realização dos experimentos

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LabPOA) localizado no Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, Brasil.

### 4.3.2 Amostra bruta

A amostra de água usada foi coletada do reservatório de água Gavião localizado na região metropolitana de Fortaleza, Ceará, Brasil. A amostra foi coletada no mês de maio de 2017. Os parâmetros químicos e físicos da amostra, medidos nesta data, são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros físicos e químicos da água bruta.

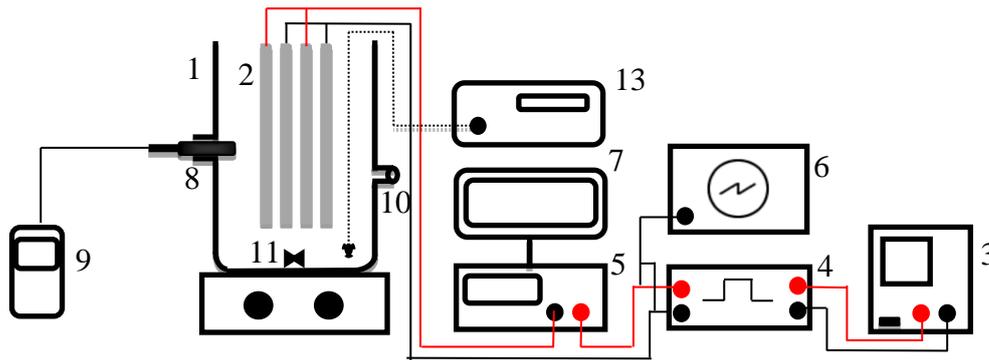
Parâmetro	Valor (Média± D.P)
Cor aparente (uH)	41,4 ± 1,8
Cor verdadeira (uH)	29,3 ± 3,1
Turbidez (uT)	8,1 ± 0,9
Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	445,4 ± 10,5
pH	7,4 ± 0,5
COD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	12,8 ± 0,8
Cloreto ( $\text{mg L}^{-1}$ )	116,5 ± 2,3

Fonte: elaborado pelo autor.

### 4.3.3 Célula eletrolítica

Os experimentos de eletro-oxidação foram realizados em um reator cilindro em batelada com capacidade de 4L, Figura 12. A célula eletrolítica consistiu em 4 eletrodos de rutênio (Ru, Metal Mixed Oxide, Magneto@ *Special Anodes-HOL*) conectados em modo paralelo com dimensões de 300 mm x 50 mm x 1 mm. A energia elétrica foi fornecida por uma fonte de tensão (CC) (Minipa, MDL-3305). Um circuito eletrônico (conversor corrente contínua para corrente pulsada) foi usado para fornecer a frequência de 1 kHz. A corrente média aplicada foi monitorada usando um multímetro digital (Minipa, MDM-8145A). A forma da corrente pulsada e a frequência foram monitoradas usando um osciloscópio (Minipa, MVB-DSO). O ozônio foi gerado por um gerador de ozônio 3,5 g h<sup>-1</sup>, 70 W (Ozônio Line, GO5000AA-INX), e a solução foi mantida em agitação constante.

Figura 12 – Configuração dos equipamentos e a célula eletrolítica.



Fonte: elaborado pelo autor.

Legenda – 1. Reator; 2. Eletrodos; 3. Fonte de tensão; 4. Circuito eletrônico; 5. Amperímetro; 6. Osciloscópio; 7. Computer; 8. Sonda Multiparamétrica; 9. Medidor; 10. Coleta da amostra; 11. Barra magnética; 12. Agitador magnético; 13. Gerador de ozônio.

#### 4.3.4 Análises (químicas e físicas)

O pH e a condutividade eletrolítica da solução foram determinados usando uma sonda (HI 7629829, HANNA), a turbidez da amostra foi medida usando um turbidímetro (HI 98703, HANNA). O carbono orgânico dissolvido (COD) foi determinado usando um analisador de carbono orgânico (SHIMADZU, TOC-L) equipado com auto-amostrador (OCT-L), sendo as amostra centrifugadas previamente. A cor aparente e verdadeira das amostras foram determinadas usando um colorímetro (DIGIMED, DM-Cor), sendo a cor verdadeira obtida das amostras centrifugadas. O espectro de absorção UV-Vis (190-800 nm) foi obtido usando um espectrofotômetro (SHIMADZU, UV-1800). A absorvância específica da luz ultravioleta (Specific ultraviolet absorbance, SUVA) foi calculada usando a relação absorvância em 254 nm e COD ( $\text{mg L}^{-1}$ ), eq. 17. O consumo de energia elétrica (CEE) foi calculado usando a eq. 18.

$$SUVA \left( \frac{L}{\text{mg.m}} \right) = \frac{abs_{254} \times 100}{COD} \quad (17)$$

$$CEE \left( \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} \right) = \frac{1}{1000V} \left[ \int_{t=0}^{t=x} i(t)T(t)dt + Poz \right] \quad (18)$$

Sendo,  $V$  o volume da solução ( $\text{m}^3$ ),  $t$  o tempo de experimento (h),  $i$  a corrente elétrica (A),  $T$  a tensão aplicada (V), e  $Poz$  a potência (W) do gerador de ozônio.

#### 4.3.5 Planejamento dos experimentos de eletro-oxidação/ozonização

O tratamento da água bruta foi realizado por um tempo total de 60 minutos, sendo as amostras coletadas para as análises nos tempos de 10, 20, 30, 45 e 60 minutos. A agitação usada foi de 600 rpm. As variáveis estudadas foram corrente pulsada, na frequência de 1000 Hz, corrente contínua, densidades de corrente 22 e 44 A m<sup>-2</sup>, e ozônio (3,5 g h<sup>-1</sup>). As condições de cada experimento são apresentadas na tabela 5. Os experimentos foram realizados em duplicada.

Tabela 5 – Configuração experimental dos experimentos.

Experimento	Tipo de corrente	Densidade de corrente elétrica (A m <sup>-2</sup> )	Ozônio
1	Pulsada	22	Ausência
2	Pulsada	22	Presença
3	Pulsada	44	Ausência
4	Pulsada	44	Presença
5	Contínua	22	Ausência
6	Contínua	22	Presença
7	Contínua	44	Ausência
8	Contínua	44	Presença

Fonte: elaborado pelo autor.

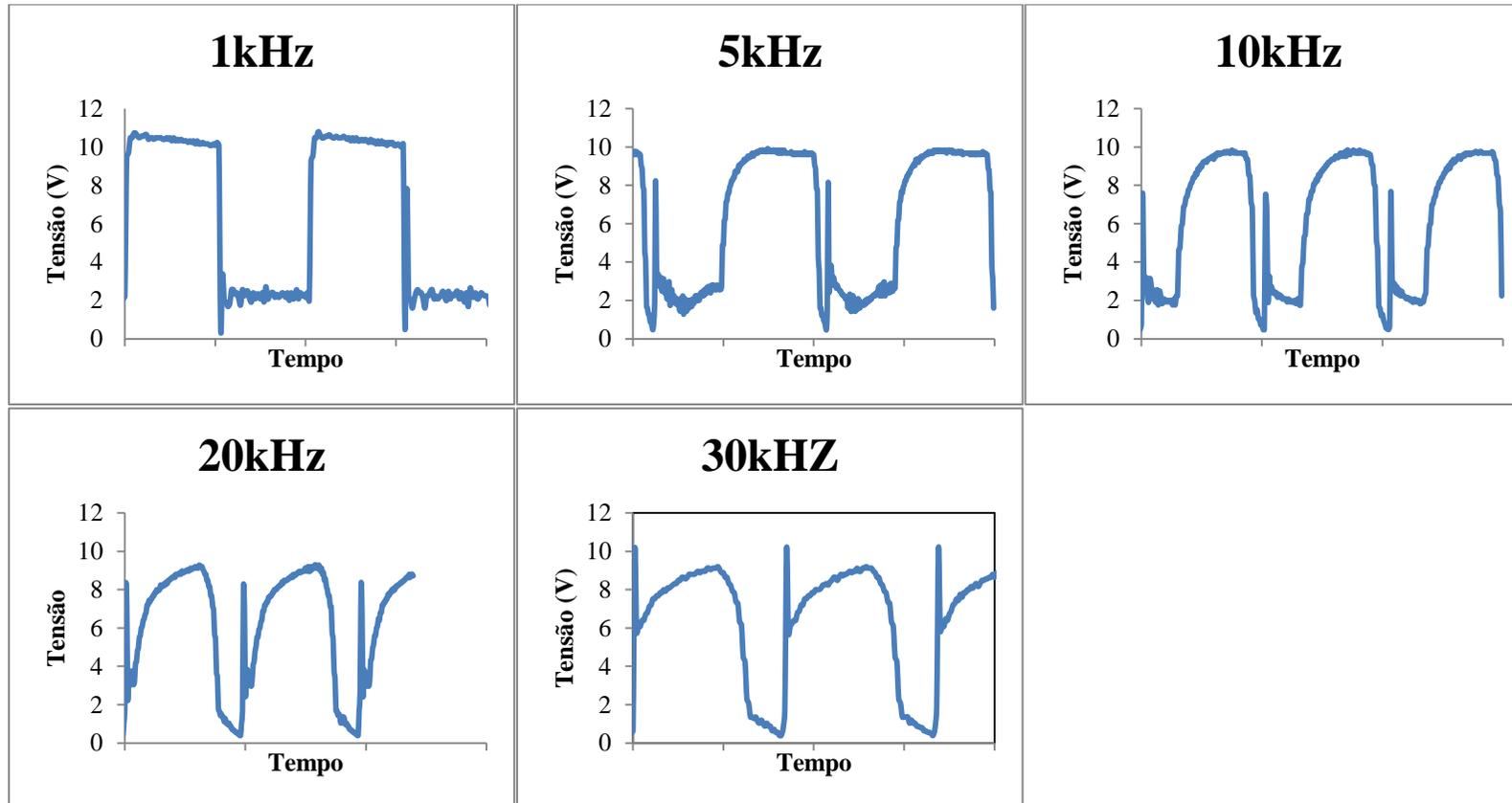
## **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1 Experimentos de remoção de ácido húmico por eletro-oxidação em amostra sintética**

#### ***5.1.1 Estudo do perfil de pulso gerado com o uso do circuito eletrônico***

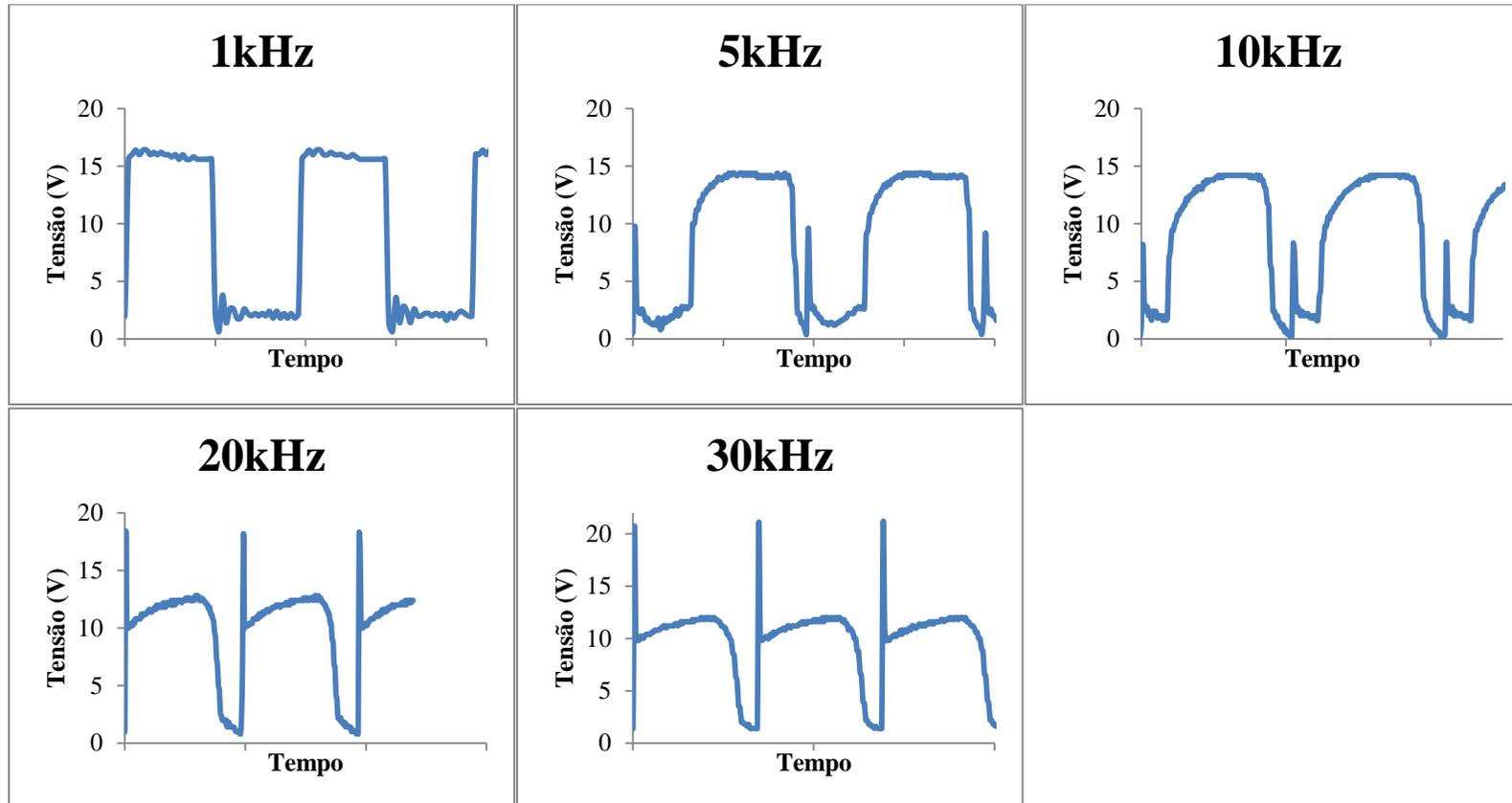
O circuito foi especificamente fabricado com intuito de gerar as frequências de interesse com ciclo de trabalho elétrico de 50% e com a forma do pulso quadrado. Avaliando os dados obtidos, Figuras 13-16, pode-se observar que quando houve aumento da frequência, o pulso gerado sofreu distorção, perdendo a forma quadrada, para todas as densidades de corrente aplicadas neste estudo. Foi possível notar, Figuras 13-16, também um alargamento do pulso gerado, conforme o aumento da frequência, e conseqüentemente um maior ciclo de trabalho elétrico.

Figura 13 – Perfis do pulso gerado pelo circuito eletrônico usando uma densidade de corrente de  $44 \text{ A m}^{-2}$ .



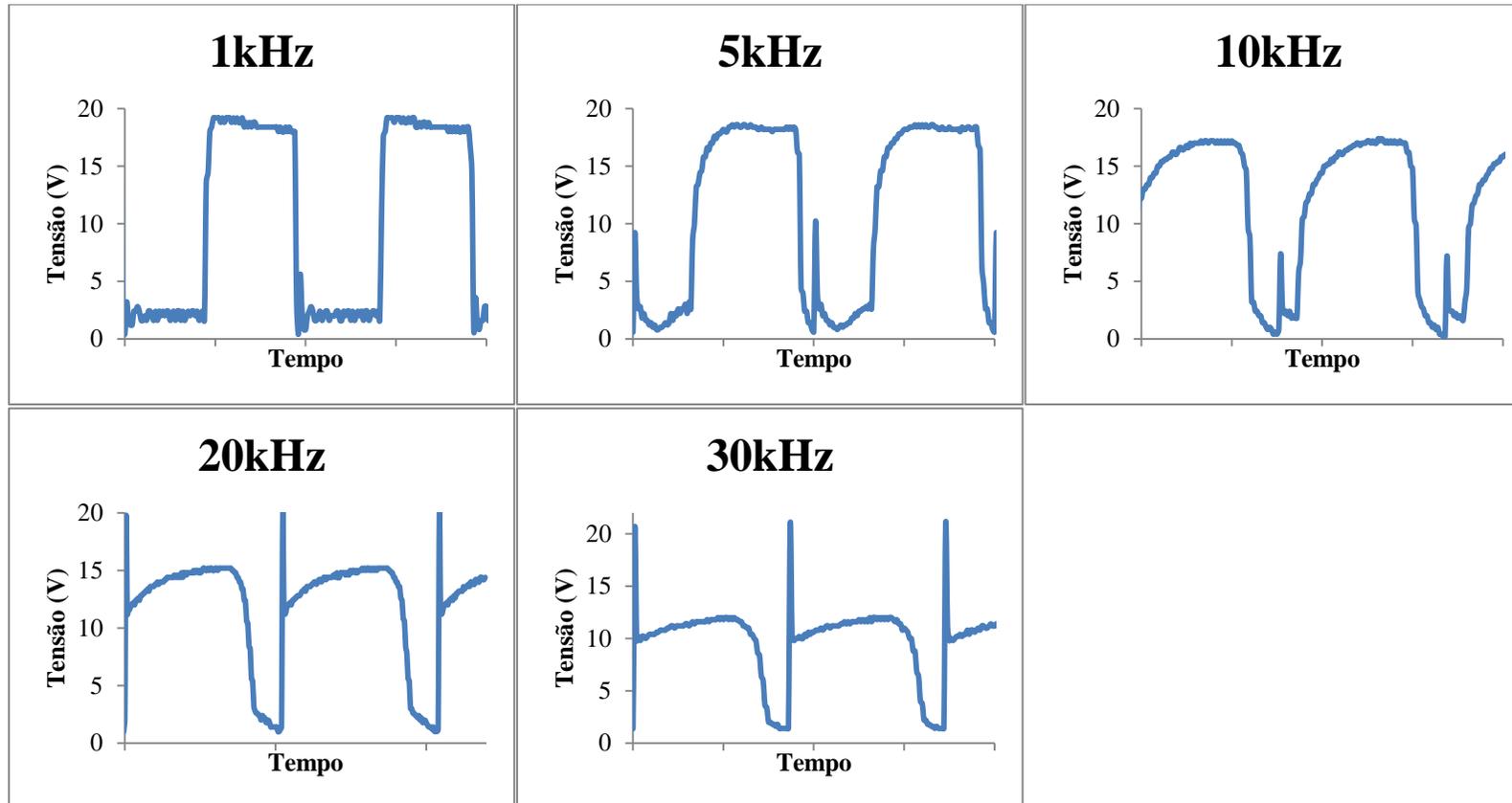
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 14 – Perfis do pulso gerado pelo circuito eletrônico usando uma densidade de corrente de  $88 \text{ A m}^{-2}$ .



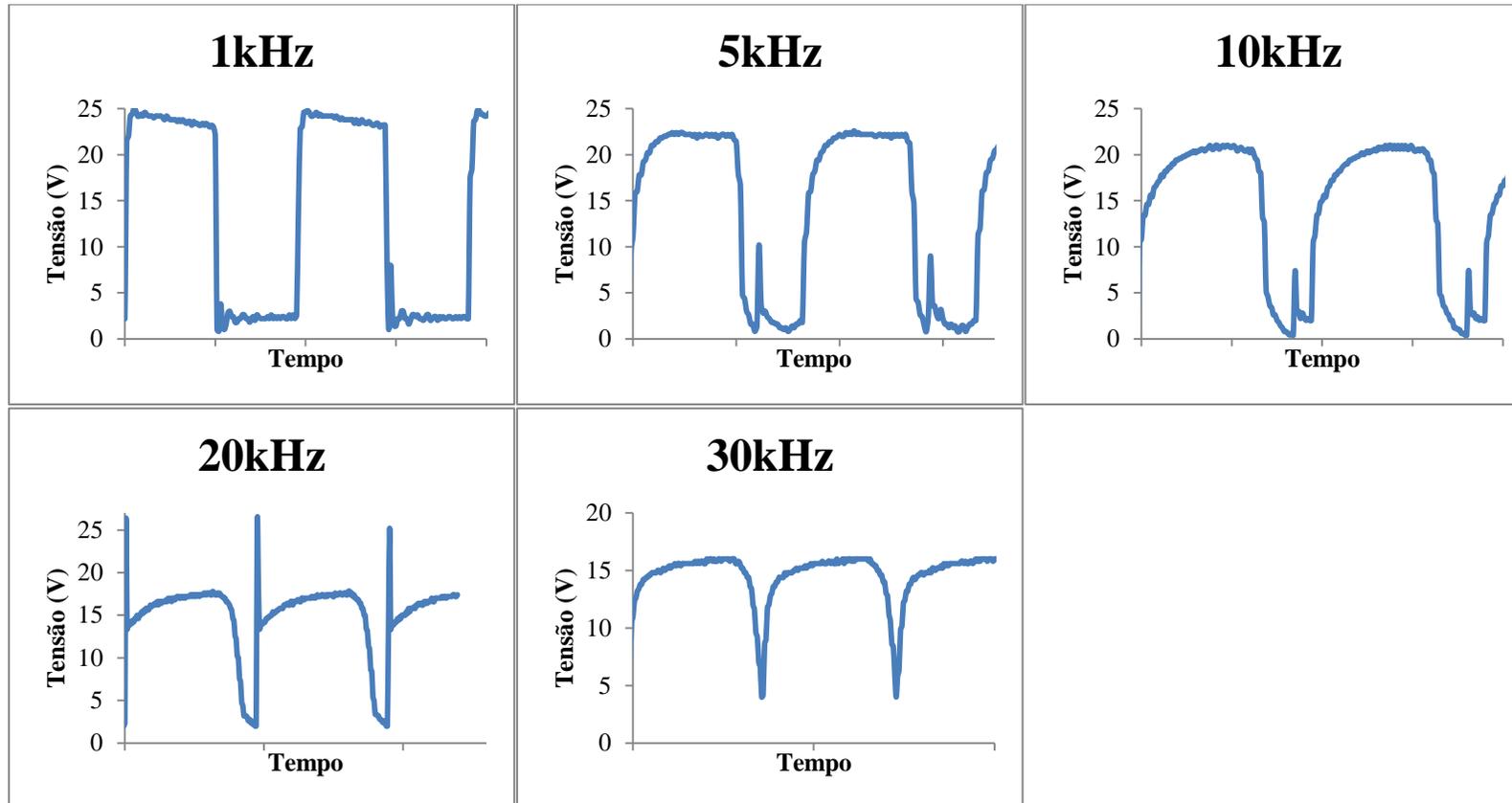
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 15 – Perfis do pulso gerado pelo circuito eletrônico usando uma densidade de corrente de  $111 \text{ A m}^{-2}$ .



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 16 – Perfis do pulso gerado pelo circuito eletrônico usando uma densidade de corrente de  $144 \text{ A m}^{-2}$ .



Fonte: Autor.

## 5.1.2 Efeito da densidade de corrente

### 5.1.2.1 Efeito da densidade de corrente na remoção de cor

De modo geral o aumento na densidade de corrente promove um aumento na eficiência do processo de remoção do contaminante, o qual determina a quantidade de uma espécie a ser oxidada ou reduzida. Contudo, uma alta densidade de corrente poderá promover uma polarização por transporte de massa, afetando a cinética de reação (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005).

Neste trabalho experimentos foram realizados usando quatro valores de densidade de corrente, 44 (4A), 88 (8A), 111 (10A) e 144 A m<sup>-2</sup> (13A), 4 eletrodos, volume de solução de 4 L e NaCl (200 mg L<sup>-1</sup>).

A Figura 17 (A-D) apresenta o decaimento da cor correlacionada a mudança densidade de corrente. Para os experimentos com 44 A m<sup>-2</sup> a cor aparente final (CAF) das soluções foram: 55,11 uH (1 kHz), 50,96 uH (5 kHz), 56,85 uH (10 kHz), 50,71 uH (20 kHz), 52,00 uH (30 kHz), e 53,16 uH (CC), com porcentagens de remoção de 81,22 a 83,25%. O aumento de densidade de corrente para 88 A m<sup>-2</sup> proporcionou porcentagens de remoção de 86,50 a 92,71%, correlacionada com a frequência de 30 kHz, que proporcionou o menor valor de CAF (21,30 uH), ao passo que para a frequência de 20 kHz um maior valor de CAF (43,85 uH) foi alcançado. Para as outras frequências e corrente contínua (CC) os valores de CAF foram: 30,63 uH (1 kHz), 31,88 uH (5 kHz), 35,13 uH (10 kHz), e 32,62 uH (CC).

Também, pode ser notado que o aumento da densidade de corrente para 111 A m<sup>-2</sup> não houve nenhuma melhoria na eficiência de remoção de CAF, alcançando porcentagens de remoção de 88,57 a 90,22%, exceto para 20 kHz onde a CAF foi 34,35 uH. Por outro lado, para 30 kHz o aumento da densidade de corrente provocou uma perda de eficiência de remoção de CAF (32,9 uH). Os valores de CAF para 1, 5, 10 kHz e CC foram, respectivamente: 30,88, 31,50, 30,83, e 32,41 uH.

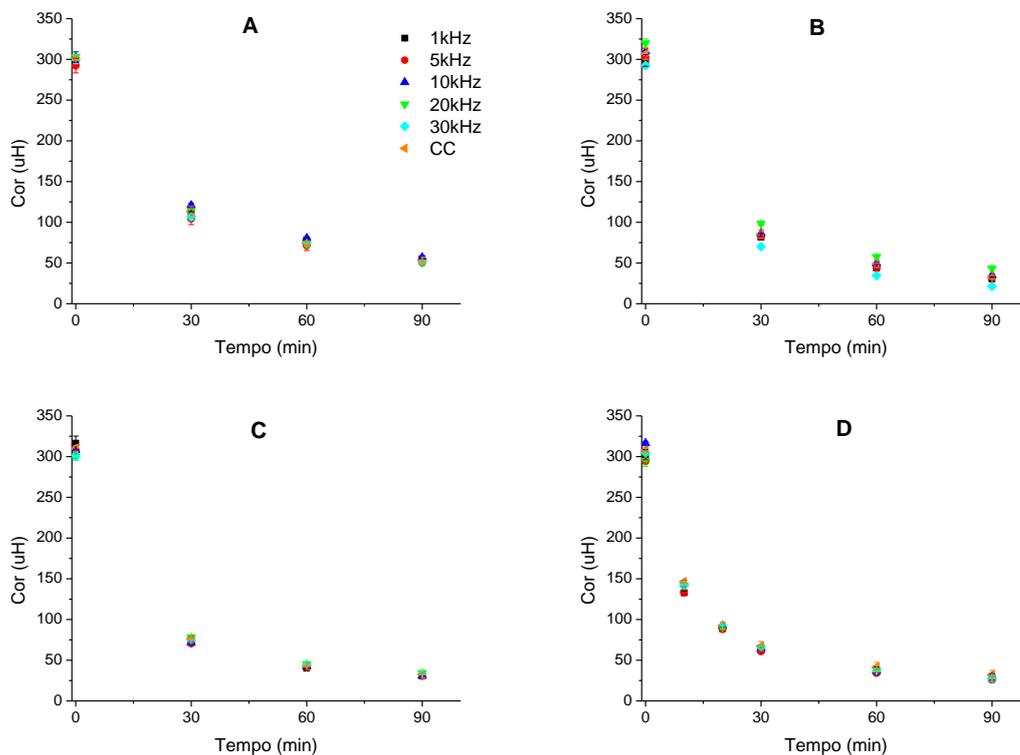
A fim de conseguir um valor de CAF em torno de 15 uH, aplicou-se uma densidade de corrente de 144 A m<sup>-2</sup> ao processo, e foram observados os seguintes valores de CAF: 27,88 uH (1 kHz), 25,97 uH (5 kHz), 29,98 uH (10 kHz), 28,25 uH (20 kHz), 27,67 uH (30 kHz), e 32,45 uH (CC). Os resultados mostraram um leve aumento na remoção de CAF em todas as frequências estudadas, exceto para CC que obteve a mesma eficiência da 111 A m<sup>-2</sup>. As porcentagens de remoção de cor aparente foram de 89,45 a 91,17%. Contudo, com essas condições não foi suficiente para se alcançar uma cor aparente final de 15 uH exigido

pela Portaria MS n° 2914, a qual se refere a padrões de potabilidade de uma água (BRASIL, 2011). Esses resultados mostraram que, de modo geral, as melhores remoções de cor aparente foram obtidas usando  $144 \text{ A m}^{-2}$ , todavia, o maior incremento de remoção de cor foi obtido aumentando de 44 para  $88 \text{ A m}^{-2}$ . A melhor remoção de cor aparente foi obtida usando 30 kHz de frequência de  $88 \text{ A m}^{-2}$ .

De acordo com a literatura em altas densidades de corrente o processo, possivelmente, é controlado pela transferência de massa, bem como favorece reações secundárias como a evolução de oxigênio, conforme apresentado nas eqs. 19 e 20 (LABIADH et al., 2016; PANIZZA et al., 2001; TICIANELLI; GONZALEZ, 2013):



Figura 17 – Perfil da remoção de cor para o efeito da densidade de corrente: (A) 44; (B) 88; (C) 111 e (D)  $144 \text{ A m}^{-2}$ . Eletrodo de Ru, temperatura inicial  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , e pH inicial 7.



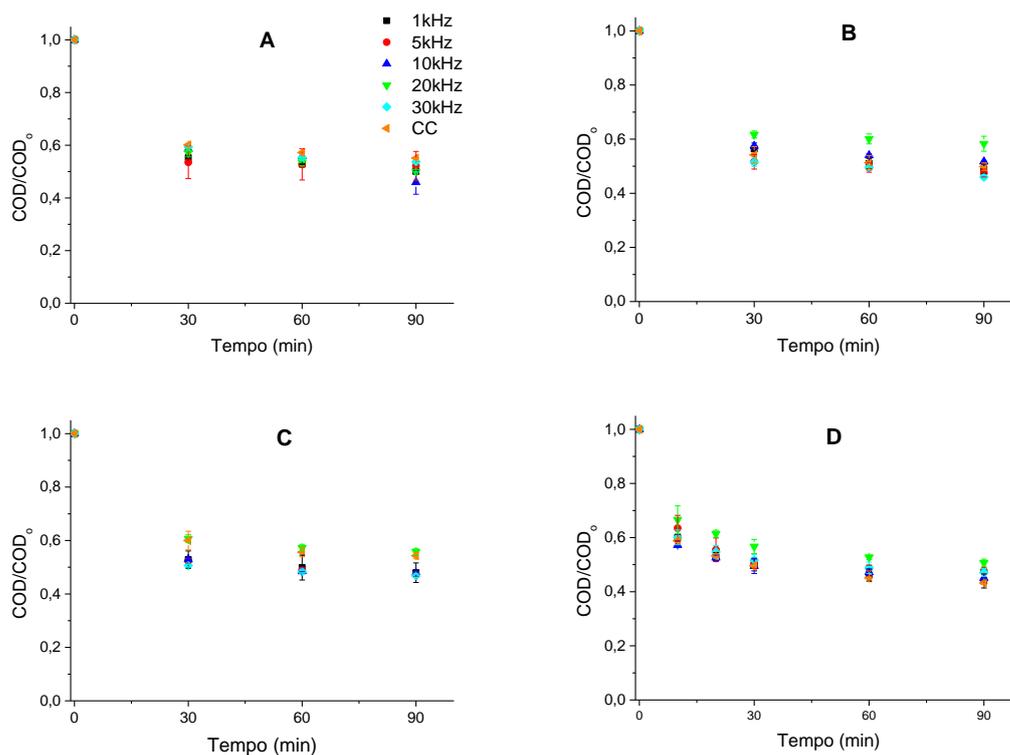
Fonte: elaborado pelo autor.

### 5.1.2.2 Efeito da densidade de corrente na remoção de COD

Neste referido estudo o aumento na densidade de corrente não afetou a remoção de COD, a qual tendeu a se estabilizar a partir dos 30 minutos iniciais, Figura 18 (A-D). As

porcentagens de remoção de COD foram de 44,87 a 54,07%, de 46,00 a 58,37%, de 44,21 a 53,21 e de 49,30 a 56,04%, para 44, 88, 111 e 144  $A m^{-2}$ , respectivamente. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que eletrodos de Ru são conhecidos por “ânodos ativos”, e o mecanismo de reação ocorre pela formação de um alto estado de oxidação do metal ( $MO_{x+1}$ ), não promovendo a mineralização completa da matéria orgânica, eq. 11 (FÓTI *et al.*, 1999). Além disso, eletrodos de Ru possuem uma baixa sobretensão, implicando em baixa evolução do oxigênio devido a decomposição química do  $MO_{x+1}$ , eq. 13 (LABIADH *et al.*, 2016). Pinhedo e colaboradores (2005) também verificaram a remoção de ácido húmico por eletro-oxidação, avaliando a eficiência através da análise de COT, e observaram 25% de remoção de COT.

Figura 18 – Perfil da remoção de COD para o efeito da densidade de corrente: (A) 44; (B) 88; (C) 111 e (D) 144  $A m^{-2}$ . Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.



Fonte: elaborado pelo autor.

### 5.1.2.3 Efeito da densidade de corrente no consumo de energia elétrica

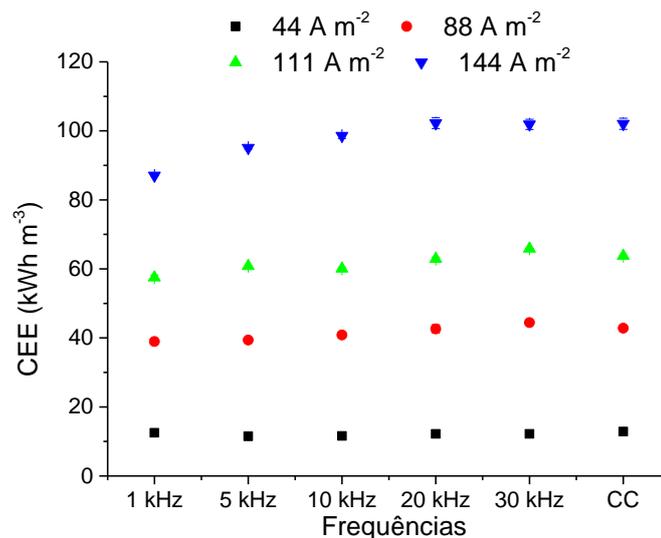
A Figura 19 apresenta os valores de consumo de energia elétrica para cada frequência e CC para todas as densidades de corrente estudadas. Observou-se que, em todas as densidades de corrente aplicadas, exceto para 44  $A m^{-2}$ , o comportamento da energia elétrica consumida aumentou seguindo o aumento da densidade de corrente. Comportamento

similar foi observado com o aumento da frequência, influenciando também o aumento do consumo de energia elétrica. Ressalta-se que tal ocorrência foi verificada para todos os valores de frequência utilizados e no uso de corrente contínua.

Apesar de uma menor tensão necessária para gerar a mesma densidade de corrente ao aumentar a frequência (Figuras 13-16), percebe-se que o ciclo de trabalho elétrico foi mais influente do que a tensão aplicada nos valores de consumo de energia elétrica. Como verificado, figuras 12-15, o ciclo de trabalho elétrico aumentou com o aumento da frequência.

Uma maior diferença na energia elétrica consumida entre as frequências e CC foi obtida ao se utilizar a densidade de corrente de  $144 \text{ A m}^{-2}$ , Figura 19. Avaliando os valores obtidos para essa densidade de corrente, com a frequência de 1 kHz obteve-se um consumo de energia elétrica de  $87,03 \text{ kWh m}^{-3}$ , ao passo que com uma frequência de 20 kHz obteve-se  $102,2 \text{ kWh m}^{-3}$ . Em adição, no uso da CC obteve-se  $102,0 \text{ kWh m}^{-3}$ . Pode-se observar que o consumo de energia elétrica, com 1 kHz, foi 15% menor do que com 20 kHz em CC. A tensão média aplicada para cada frequência e CC pode ser observada no APÊNDICE A. É notória uma menor tensão aplicada quanto menor a frequência usada, o que possivelmente pode ser explicado pela menor carga utilizada no carregamento dos eletrodos quando se amplia a frequência.

Figura 19 – Energia elétrica consumida para o efeito da densidade de corrente.



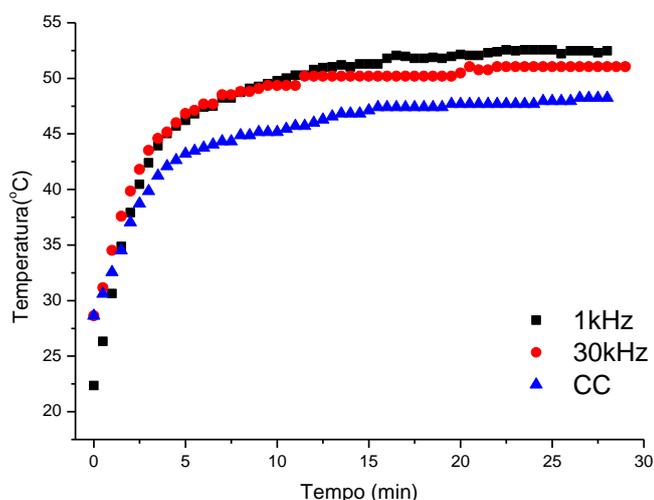
Fonte: elaborado pelo autor.

#### 5.1.2.4 Efeito da densidade de corrente no comportamento da temperatura da solução e do eletrodo

A Figura 20 ilustra os valores da temperatura dos eletrodos de Ru para as condições de 1 kHz, 30 kHz, e CC usando  $88 \text{ A m}^{-2}$  durante 30 minutos.. Observa-se que um maior incremento na temperatura dos eletrodos foi alcançado maior no experimento de 1 kHz, com  $30,13 \text{ }^\circ\text{C}$  de incremento durante 30 minutos, devido à uma maior tensão aplicada ao processo. Assim, um maior aumento da temperatura da solução, Figura 21, nos experimentos usando 1 kHz pode ter sido causado pela transferência de calor entre a solução e o eletrodo. Para os experimentos com 30 kHz e CC o aumento da temperatura dos eletrodos foram  $22,40$  e  $19,6 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, Figura 20. É sabido que o aumento da temperatura da solução diminuiu a resistência elétrica, o que pode facilitar a passagem de corrente elétrica (CHEN, 2004). Assim, durante os experimentos realizados houve a diminuição da tensão aplicada ao processo (APÊNDICE A).

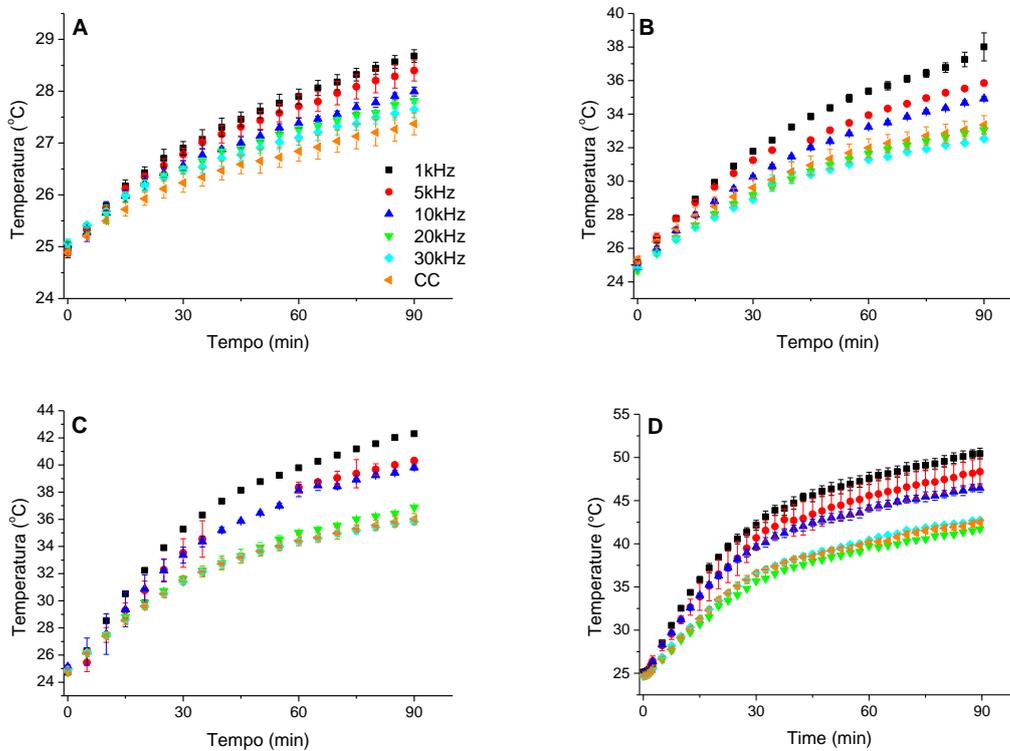
Em todas as densidades de corrente estudadas, os maiores incrementos da temperatura da solução foram observados nos experimentos usando 1 kHz, Figura 21. É visto que o perfil do aumento da temperatura da solução para 30 kHz e CC são bem similares, o que confere com o incremento da temperatura do eletrodo. De modo geral, o aumento da frequência proporcionou menores incrementos na temperatura da solução durante o experimento.

Figura 20 – Perfil da temperatura do eletrodo de Ru usando  $88 \text{ A m}^{-2}$ .



Fonte: elaborado pelo autor

Figura 21 – Comportamento da temperatura da solução para o efeito da densidade de corrente: (A) 44; (B) 88; (C) 111 e (D) 144 A m<sup>-2</sup>. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.



Fonte: elaborado pelo autor.

#### 5.1.2.5 Efeito da densidade de corrente na resistência elétrica, concentração do cloreto e temperatura

O perfil da resistência elétrica pode ser observado pelos valores da condutividade eletrolítica, Figura 22 (A-D), bem como a concentração do cloreto, Figura 23 (A-D). Para a condição de 44 A m<sup>-2</sup> a condutividade eletrolítica diminuiu ao longo do tempo, bem como a concentração do cloreto, ao passo que para 88 A m<sup>-2</sup> a condutividade eletrolítica diminuiu nos primeiros 30 minutos e depois permaneceu constante no restante do tempo, sendo a concentração do cloreto reduzida até 60 minutos e, após estabilizando-se. Nas condições de 111 e 144 A m<sup>-2</sup> a condutividade eletrolítica reduziu-se nos 30 minutos iniciais e em seguida aumentou. Similarmente a concentração de cloreto diminuiu nos 30 minutos iniciais e permaneceu inalterada. Contudo, a condutividade eletrolítica aumentou para 111 e 144 A m<sup>-2</sup> depois dos 30 minutos iniciais. Pode ser observado também que os valores de condutividade eletrolítica da solução (em 1 kHz e 144 A m<sup>-2</sup>) foram maiores do que para as outras frequências e CC investigadas. Esse maior aumento da condutividade eletrolítica, no decorrer

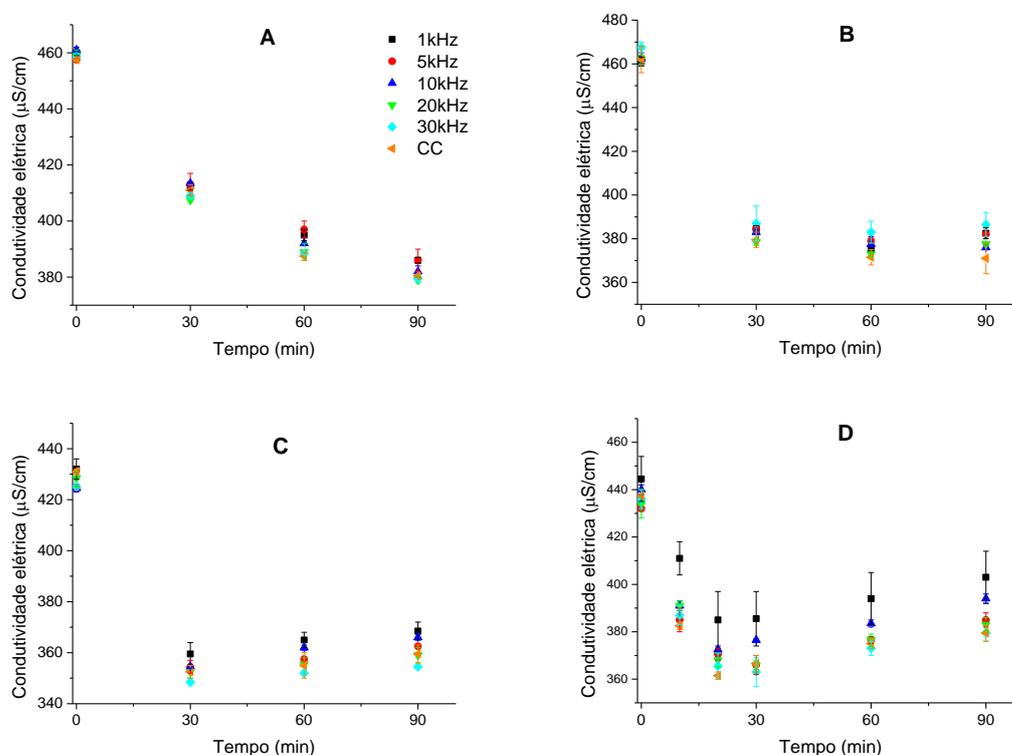
do experimento para 1 kHz, pode estar associado ao aumento de temperatura da solução, pois o consumo de cloreto foi praticamente o mesmo independente da frequência, numa mesma densidade de corrente.

Em relação à concentração do cloreto, houve decréscimo, provavelmente devido sua oxidação no ânodo que pode levar à formação de cloro gasoso, ácido hipocloroso (HClO) e o ânion hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ), como mostrados pelas equações 21-23 (AL-QAIM et al., 2015; GHERNAOUT; NACEUR; AOUABED, 2011; SCIALDONE et al., 2009):



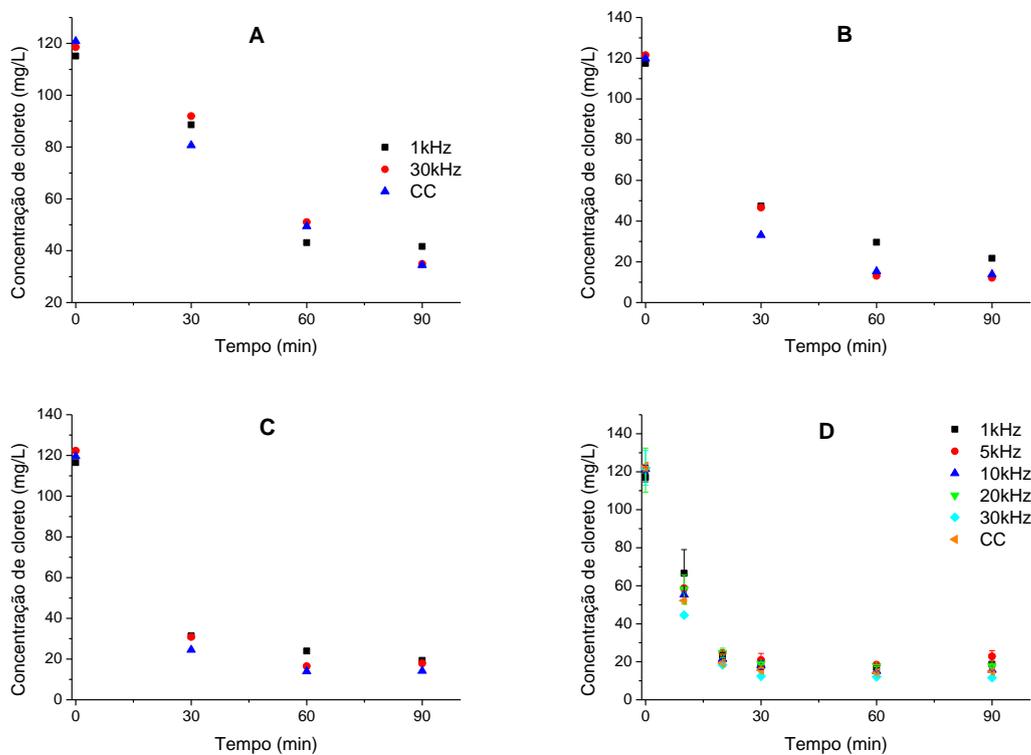
Uma vantagem da formação de cloro/hipoclorito é que os mesmos podem também oxidar a matéria orgânica presente na solução, auxiliando na eficiência do tratamento do efluente. Contudo, uma desvantagem é a formação de compostos organoclorados, tais como THMs (AL-OMARI et al., 2014).

Figura 22 – Comportamento da condutividade eletrolítica para o efeito da densidade de corrente: (A) 44; (B) 88; (C) 111 e (D) 144  $\text{A m}^{-2}$ . Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 23 – Comportamento da concentração de cloreto para o efeito da densidade de corrente: (A) 44; (B) 88; (C) 111 E (D) 144 A m<sup>-2</sup>. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.



Fonte: elaborado pelo autor.

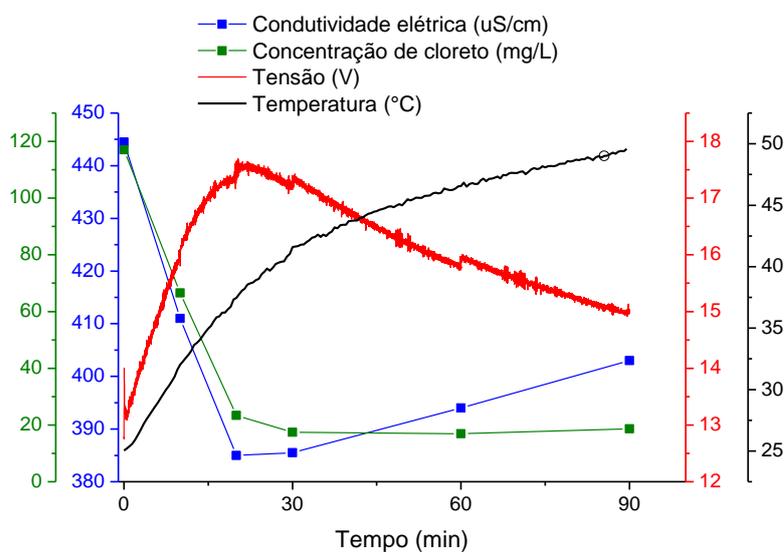
Os resultados mostrados na Figura 23 mostram que a concentração do cloreto tende a se estabilizar proximamente, quando a mesma beira a 20 mg L<sup>-1</sup>. Esse comportamento pode ser devido à redução do ânion hipoclorito ou do ácido hipocloroso, formados no processo, como mostrado pelas eqs. 24 e 25:



Observa-se na Figura 24 o perfil da condutividade eletrolítica, concentração de cloreto, tensão média aplicada e temperatura da solução nas condições de 1 kHz e 144 A m<sup>-2</sup>. Em torno de 30 minutos observa-se o maior consumo de cloreto, em torno de 100 mg L<sup>-1</sup>, correlacionado com maior redução da condutividade eletrolítica, redução de 60 μS cm<sup>-1</sup>. A redução da condutividade eletrolítica proporcionou maior resistência elétrica à passagem de elétrons, assim, sendo necessária uma maior tensão aplicada para garantir a mesma corrente. O aumento da tensão aplicada provocou um aumento da temperatura da solução de 26,59 °C. Na Figura 24 observa-se que depois dos 30 minutos iniciais, a concentração de cloreto

estabilizou, porém, a condutividade eletrolítica aumentou, em consequência a tensão aplicada começou a diminuir e a temperatura da solução passou a ter uma taxa de incremento menor.

Figura 24 – Comportamento da condutividade eletrolítica, concentração de cloreto, tensão aplicada e temperatura no experimento com 1 kHz e  $144 \text{ A m}^{-2}$ .



Fonte: elaborado pelo autor.

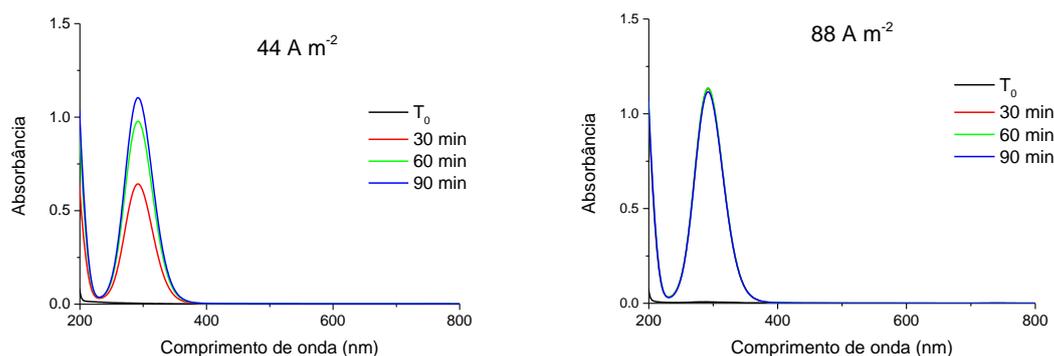
#### 5.1.2.6 Efeito da densidade de corrente no espectro de absorção UV-Vis

Em relação aos estudos qualitativos envolvendo a técnica de espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis, os espectros de absorção obtidos das amostras podem ser observados nos APÊNDICES B-E. Nesses, pode ser notada uma semelhança para os espectros obtidos dos experimentos realizados com as frequências (1, 5, 10, 20, e 30 kHz) e CC em uma mesma densidade de corrente (44 a  $144 \text{ A m}^{-2}$ ). Estes resultados indicam que não houve diferença na eficiência do processo quando no uso de frequência e CC. Os espectros UV-Vis mostram também que houve uma formação de uma banda de absorção em 290 nm, a qual é mais pronunciada em relação ao aumento da densidade de corrente. Pinhedo e colaboradores (2005) verificaram essa mesma banda de absorção quando estudaram a degradação do ácido húmico usando sistema eletrolítico com KCl como suporte eletrolítico. Esses autores relataram que a banda observada pode ser atribuída à transformação de componentes aromáticos em ácidos carboxílicos do ácido húmico.

Experimentos com o branco da amostra, realizados com CC e com as mesmas características dos experimentos anteriores, mas sem a presença do ácido húmico, mostrou a

mesma formação de uma banda de absorção em 290 nm, ver Figura 25. Essa banda pode ser atribuída à formação do ânion hipoclorito devido a oxidação do cloreto, de acordo com as eqs. 21-23. Parsa e colaboradores (2009) atribuíram também o surgimento dessa banda de absorção em 290 nm a presença do ânion hipoclorito em seus estudos.

Figura 25 – Espectros de absorção UV-Vis das amostras dos brancos nas densidades de corrente 44 e 88 A m<sup>-2</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup> NaCl, pH inicial 7 e 25 °C.



Fonte: elaborado pelo autor.

#### 5.1.2.7 Efeito da densidade de corrente no comportamento do pH

A variação de pH obtidos nos experimentos relatados pode ser observada na Figura 26 (A-D). Nota-se que para todas as densidades de corrente estudadas o pH tende a um aumento nos primeiros trinta minutos, que pode ser explicado pela formação do ânion  $\text{OCl}^-$ , o qual é uma base forte podendo gerar íons hidroxilas, de acordo com a eq. 26. Depois de trinta minutos, observa-se que o pH diminui para valores abaixo de pH 7, e permanece constante até tempo final do experimento.

É sabido da literatura que o pH é um parâmetro que controla a distribuição de espécies na solução. A Figura 27 exhibe a curva de distribuição de espécies de cloro, em particular, o ácido hipocloroso que é um ácido fraco, tendo uma constante de dissociação  $3,0 \times 10^{-8}$  ( $\text{pK}_a$  7,49). Quando os valores de pH são menores que  $\text{pK}_a$  a espécie majoritária é o ácido hipocloroso e para valores de pH maiores que  $\text{pK}_a$  a espécie majoritária será o ânion hipocloroso. Os potenciais de redução ( $E^\circ$ ) para o ácido hipocloroso e para o ânion hipoclorito são 1,49 e 0,89 V, respectivamente. Assim o ácido hipocloroso tem um poder oxidante maior do que o ânion hipocloroso.

Apesar de alguns experimentos apresentarem valores de  $\text{pH} < 7,49$  isso praticamente não influenciou na remoção de cor ou COD. Os valores de pH tiveram

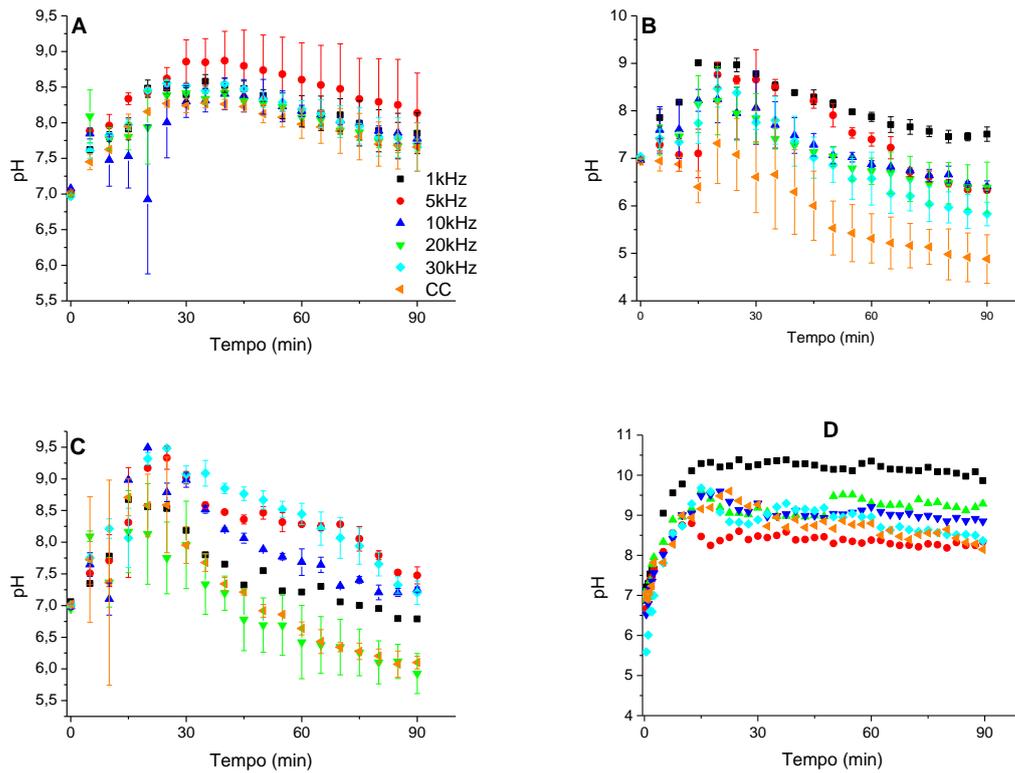
consideráveis diferenças entre as frequências (1, 5, 10, 20, e 30 kHz) e CC, exceto para os experimentos com densidade de corrente de  $44 \text{ A m}^{-2}$ .



Pode ser visto na Figura 26 que o aumento da densidade de corrente proporciona um maior aumento no pH nos minutos iniciais, principalmente quando os experimentos foram realizados com densidade de corrente de  $144,4 \text{ A m}^{-2}$ , ocorrendo maiores valores de pH ao longo dos experimentos. Esse comportamento pode ser devido ao fato de uma maior produção do ânion hipoclorito. A diminuição do pH durante os experimentos pode ser explicada pela oxidação dos ânions hidroxilas, de acordo com a eq. 27.

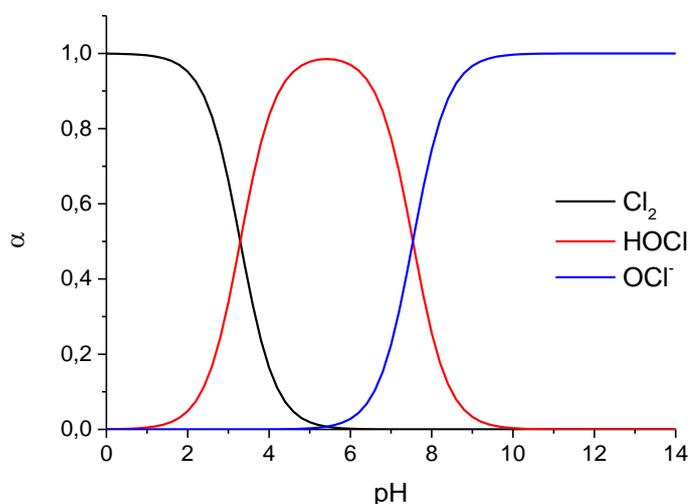


Figura 26 – Comportamento do pH para o efeito da densidade de corrente: (A)  $44$ ; (B)  $88$ ; (C)  $111$  e (D)  $144 \text{ A m}^{-2}$ . Eletrodo de Ru, temperatura inicial  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , e pH inicial  $7$ .



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 27 – Gráfico de distribuição de espécies de cloro em função do pH.

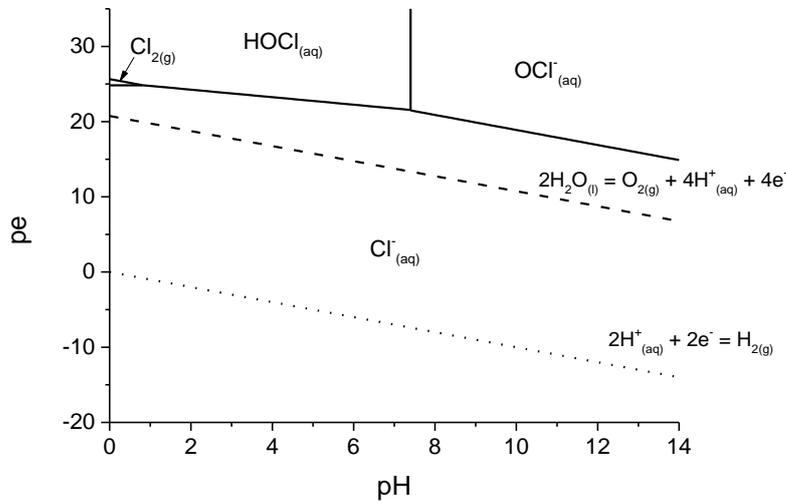


Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados de pH foram relacionados com a atividade eletrônica,  $pe$ , do meio e o potencial da célula. A Figura 28 exibe a relação de  $pe$  versus pH para uma solução contendo uma  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de NaCl ( $3,4 \text{ mM Cl}^{-}$ ). O  $pe$  serve para caracterizar se o meio é redutor ou oxidante. Valores baixos de  $pe$  indicam que há elétrons das substâncias dissolvidas no meio disponíveis, sendo assim, um meio redutor. Valores altos de  $pe$  significam que existem poucos elétrons disponíveis, sendo um meio oxidante (BAIRD, 2002). De acordo com os comentários anteriores, podemos concluir que a solução final (durante os experimentos) é de natureza oxidante e, que de fato, tanto  $\text{OCl}^{-}$  e  $\text{HOCl}$  são substâncias oxidantes. O fato de a solução ser considerada oxidante pode ser comprovado pelos resultados de potencial de oxi-redução.

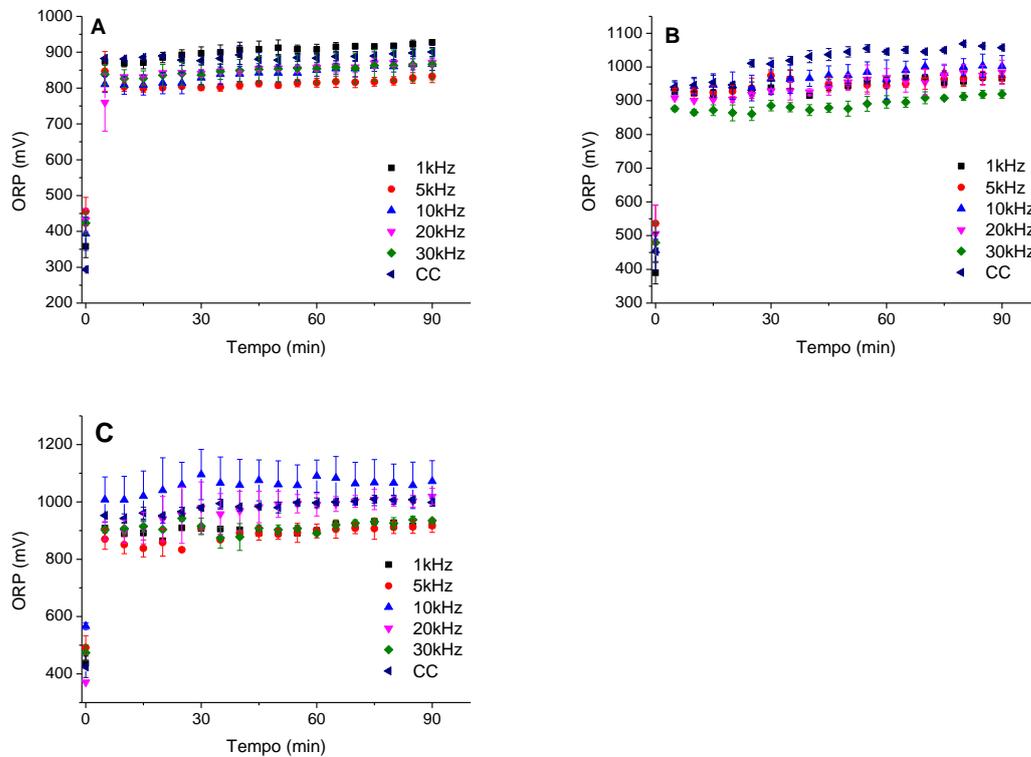
Os valores de potencial de oxi-redução obtidos são mostrados na Figura 29 (A-D). Os resultados mostraram que houve um rápido aumento nos valores de potencial de oxi-redução, ficando próximo de  $1000 \text{ mV}$ . O diagrama de Pourbaix,  $E_{\text{EPH}}$  vs pH, para a solução contendo espécies de cloro ( $200 \text{ mg L}^{-1}$  de NaCl) pode ser visto na Figura 30. O diagrama de Pourbaix permite identificar as espécies predominantes no equilíbrio para um dado potencial versus pH. Os valores de potencial de oxi-redução obtidos nos experimentos foram menores que os valores de  $E_{\text{EPH}}$  correspondentes as espécies  $\text{HOCl}$  e  $\text{OCl}^{-}$  de acordo com o diagrama de Pourbaix, obtido usando os valores de pH da solução medidos durante os experimentos. Nesse estudo não foi observado diferenças entre os resultados obtidos entre as frequências e CC.

Figura 28 – Diagrama  $pe$  vs  $pH$  para o meio contendo espécies de cloro:  $200 \text{ mg L}^{-1} \text{ NaCl}$  ( $\text{HOCl}$ ,  $\text{OCl}^-$ ,  $\text{Cl}_2$  e  $\text{Cl}^-$ )



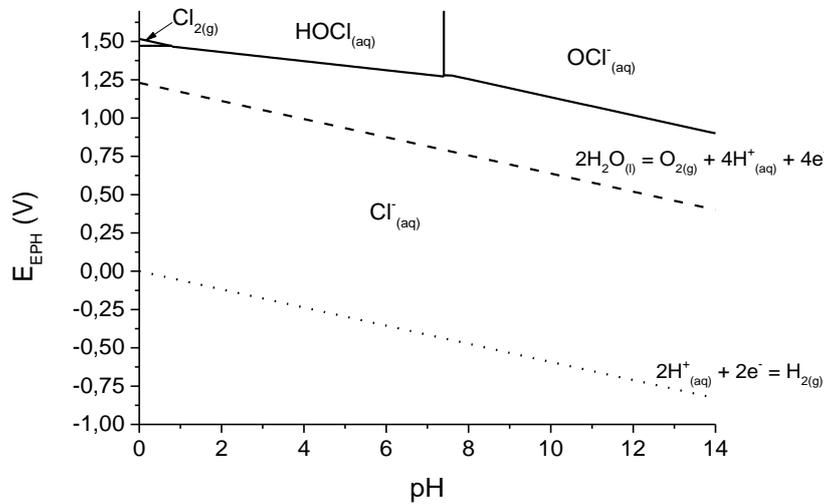
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 29 – Valores de potencial de oxi-redução para o efeito da densidade de corrente: (A)  $44$ ; (B)  $88$  e (C)  $111 \text{ A m}^{-2}$ . Eletrodo de Ru, temperatura inicial  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , e  $pH$  inicial  $7$ .



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 30 – Diagrama de Pourbaix para o meio contendo espécies de cloro: 200 mg L<sup>-1</sup> de NaCl (HOCl, OCl<sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub> e Cl<sup>-</sup>).



Fonte: elaborado pelo autor.

### 5.1.3 Efeito da concentração iônica

Uma adequada condutividade iônica é necessária para fornecer à solução uma boa condutividade elétrica para um eficiente tratamento eletroquímico. Boa condutividade iônica conduz a uma transferência de elétrons mais rápida e melhor taxa de degradação do soluto, bem como, diminui a resistência elétrica da solução levando a um menor custo energético. Contudo, a concentração iônica pode resultar nas polarizações dos eletrodos por queda ôhmica e ativação (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013).

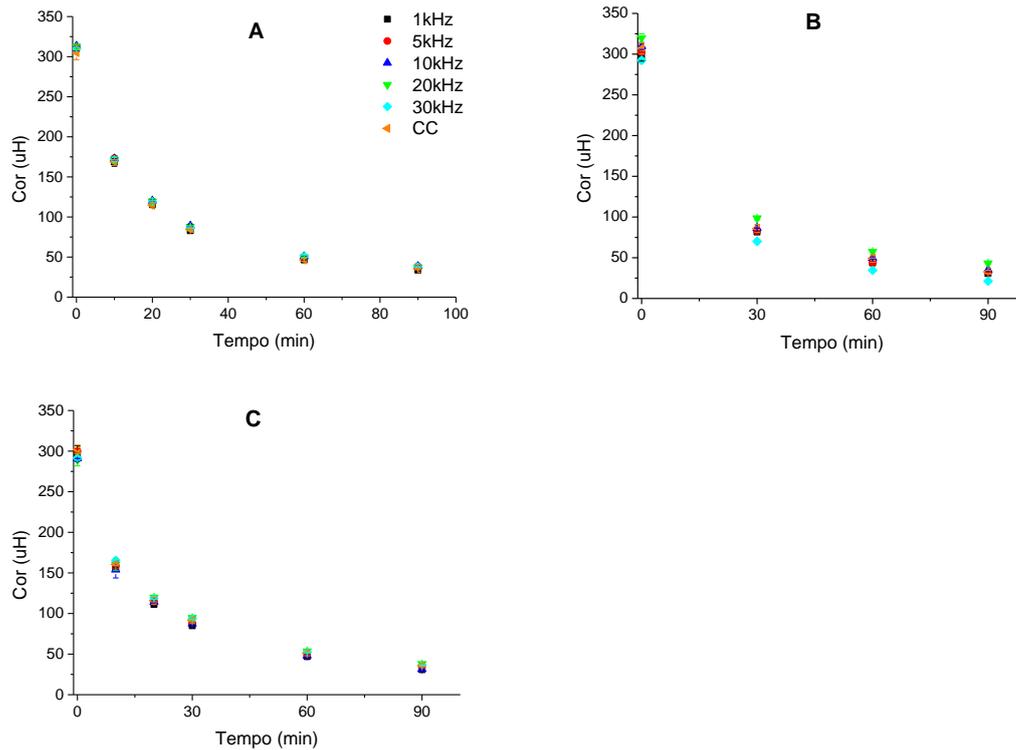
Para estudar o efeito da concentração iônica, foram escolhidas as condições, concentrações 100, 200 e 300 mg L<sup>-1</sup> de NaCl, com 88 A m<sup>-2</sup>, 4 placas (0,09 m<sup>2</sup>), temperatura inicial de 25 °C e pH 7 (inicial).

O aumento da concentração iônica não afetou significativamente a remoção de cor. A Figura 31 (A-C) mostra que o perfil de remoção foi bastante semelhante para as três concentrações iônicas

Assim como na remoção de cor, a variação da concentração iônica praticamente não influenciou a remoção de COD, independente da frequência e CC utilizadas, ainda restando aproximadamente 50% de COD na solução, conforme apresentado na Figura 32 (A-C). Esses resultados são interessantes, pois os espectros de absorção UV-Vis mostram que o aumento na concentração iônica (NaCl), houve uma maior formação da banda de absorção em

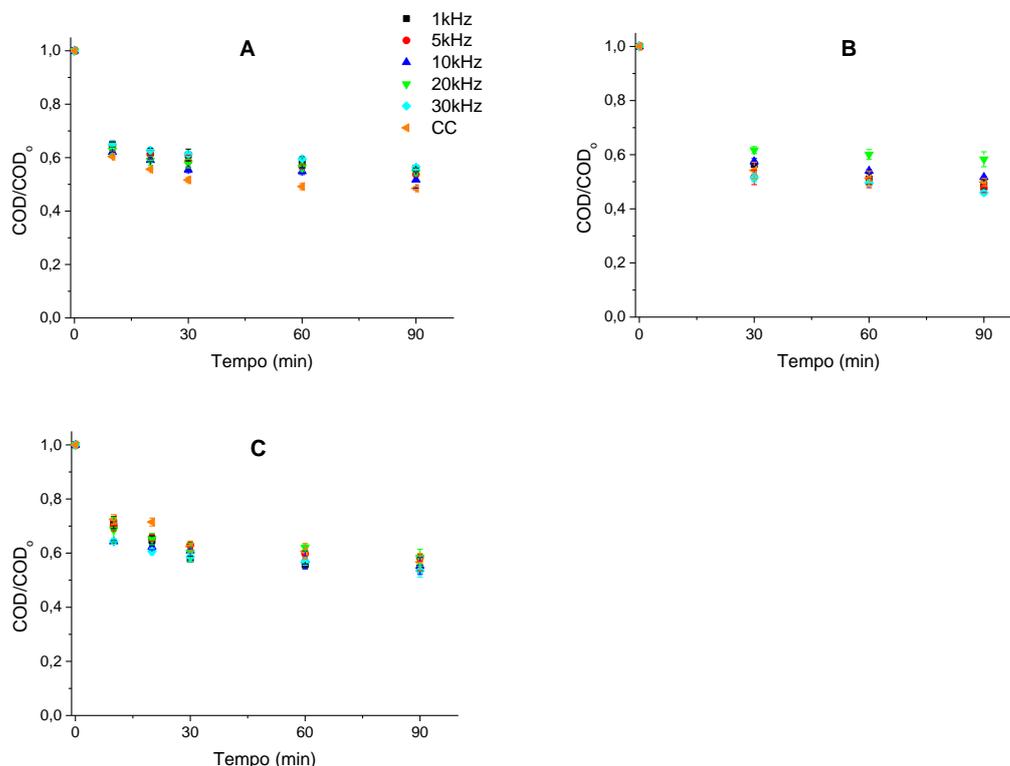
290 nm no espectro UV-Vis, característico do ânion hipoclorito, indicando uma maior geração do ânion hipoclorito, o que poderia promover uma remoção de COD. (ver APÊNDICES C, F e G).

Figura 31 – Perfil da remoção de cor para o efeito da concentração iônica (NaCl): (A) 100; (B) 200 e (C) 300 mg L<sup>-1</sup>. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 32 – Perfil da remoção de COD para efeito da concentração iônica (NaCl): (A) 100, (B) 200 e (C) 300 mg L<sup>-1</sup>. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.



Fonte: elaborado pelo autor.

O fato da concentração de NaCl não ter afetado significativamente as remoções de cor e COD, isso pode ser atribuído a cinética lenta de reação das espécies  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$ , com a matéria orgânica estudada (nas condições experimentais).

É sabido que o processo de cloração é afetado por alguns fatores, por exemplo, concentração de cloro, tempo de contato, temperatura e pH (SADIQ; RODRIGUEZ, 2004; SOHN et al., 2004). A concentração do cloreto também pode influenciar a remoção de cor e COD através do sequestro dos radicais hidroxilas e/ou competindo pelo sítio ativo do eletrodo, como mostrado nas eqs. 28-30 (GAO; DENG; ZHAO, 2009; SCIALDONE et al., 2009; SIRTORI et al., 2011).

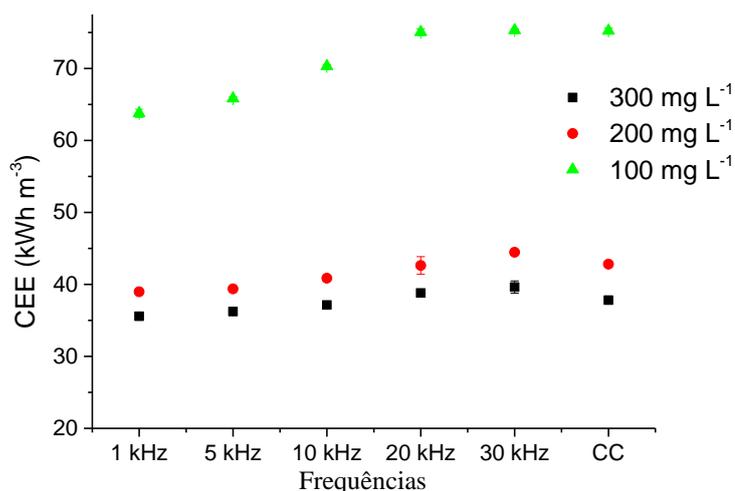


A Figura 33 mostra os valores de consumo de energia elétrica (CEE) para as três concentrações de NaCl em relação as frequências (1, 5, 10, 20, e 30 kHz) e CC, Figura 33. Os valores mostram que quanto maior a concentração de NaCl menor é o consumo de energia elétrica, o qual tem pouca dependência com o aumento da frequência (kHz), todavia, menor

valor de CEE é alcançado para 1 kHz. De acordo com a lei de Ohm, um condutor com uma determinada resistência, a corrente elétrica é proporcional à tensão aplicada

Os resultados de CEE com o efeito da concentração iônica (NaCl) são similares com os resultados obtidos para o efeito da densidade de corrente com relação ao uso da frequência e CC. Os resultados novamente sugerem que o aumento da frequência aumenta o consumo de energia elétrica. A energia elétrica consumida para CC é semelhante à consumida para 20 e 30 kHz. A maior diferença de consumo de energia elétrica se deu para os experimentos usando  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de NaCl, com 63,76; 75,30 e 75,32 kWh  $\text{m}^{-3}$  para 1 kHz, 30 kHz e CC, respectivamente. O APÊNDICE H mostra o comportamento da tensão média aplicada durante os experimentos.

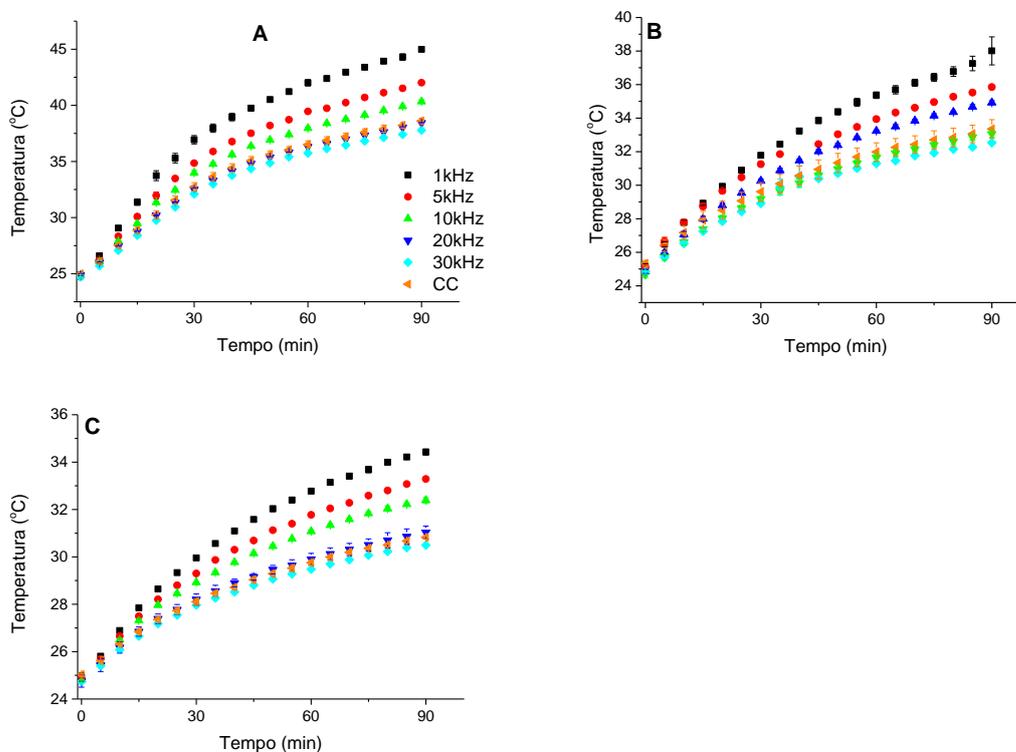
Figura 33 – Consumo de energia elétrica (CEE) para as concentrações iônicas com as frequências e CC.



Fonte: elaborado pelo autor.

Também pode ser notado na Figura 34 que a temperatura da solução teve um maior aumento para os experimentos usando NaCl ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ), conforme aumentou a frequência. Isso pode ser explicado devido os efeitos da densidade de corrente, já explicados anteriormente. O perfil do comportamento da temperatura da solução para cada experimento pode ser observado na Figura 34.

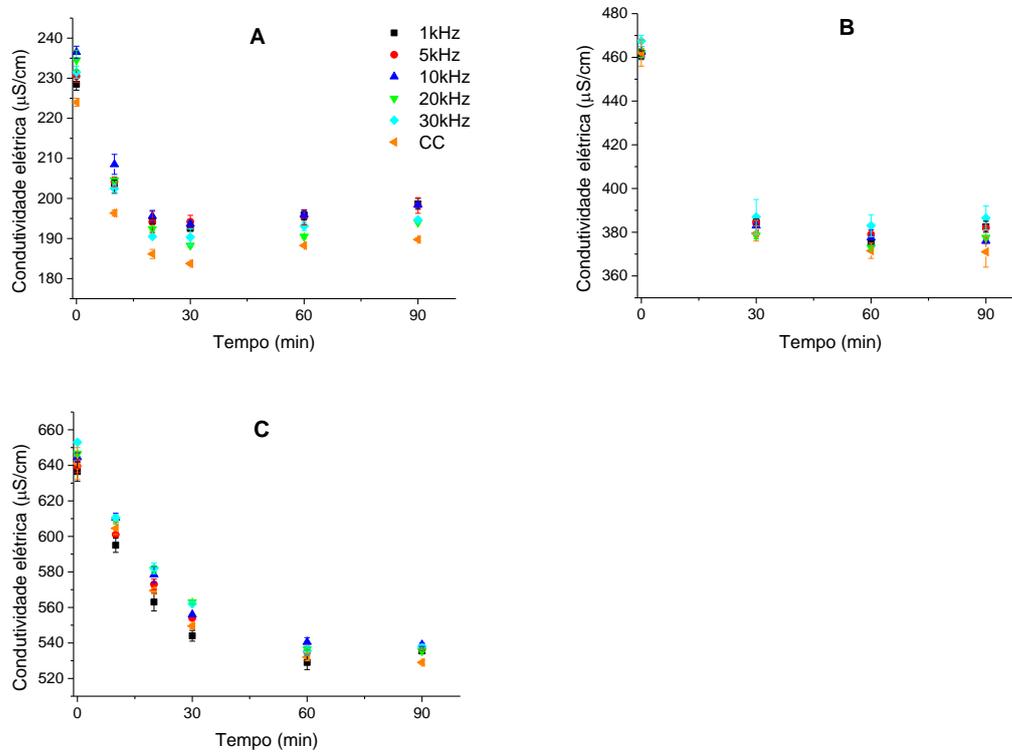
Figura 34 – Comportamento da temperatura da solução durante para o efeito da concentração iônica (NaCl): (A) 100, (B) 200 e (C) 300 mg L<sup>-1</sup>. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.



Fonte: elaborado pelo autor.

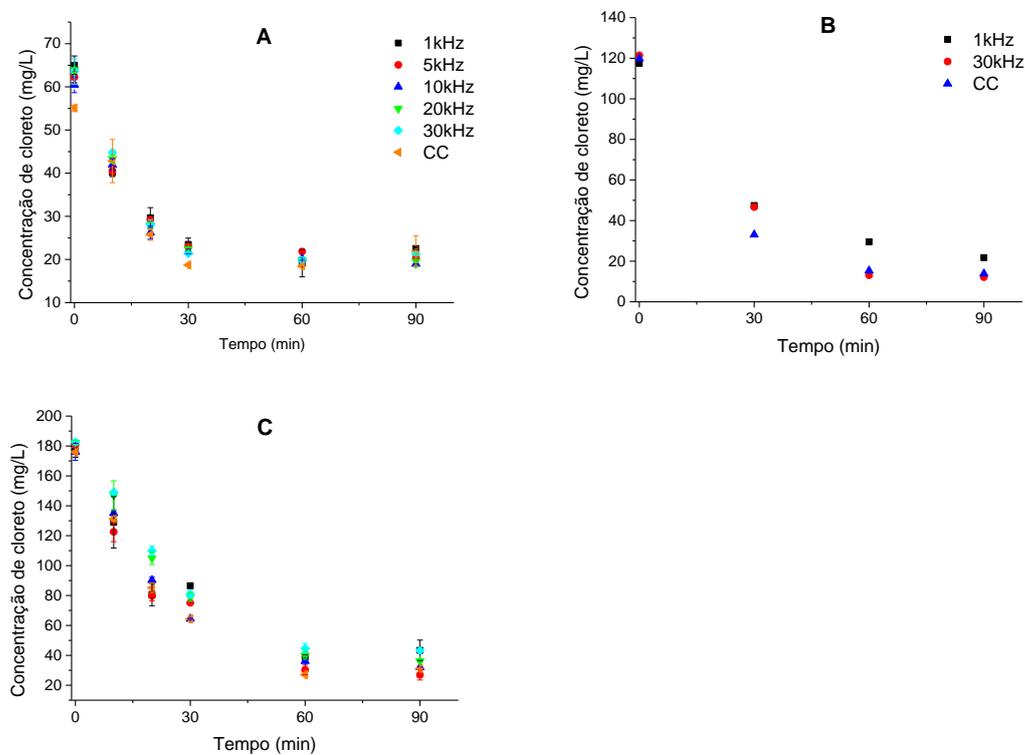
Os resultados obtidos do comportamento da condutividade eletrolítica da solução e concentração de cloreto (em função da concentração iônica, NaCl) podem ser observados nas Figuras 35 e 36. Para a concentração iônica (NaCl) 100 mg L<sup>-1</sup> (~60 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>) houve uma diferença na condutividade eletrolítica entre as frequências e CC, por outro lado, não houve diferenças no consumo de cloreto. Nas outras concentrações iônicas de 200 e 300 mg L<sup>-1</sup> (~120, e ~182 mg L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>) foi observado que não houve diferenças entre as frequências estudadas e CC à respeito do comportamento da condutividade elétrica e concentração de cloreto durante o experimento. Contudo, o comportamento é semelhante entre a condutividade eletrolítica e concentração de cloreto, com uma redução máxima em 60 minutos para ambos, indicando que a condutividade eletrolítica é dependente da concentração de cloreto.

Figura 35 – Comportamento da condutividade eletrolítica para o efeito da concentração iônica (NaCl): (A) 100, (B) 200 e (C) 300 mg L<sup>-1</sup>. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 36 – Comportamento da concentração do cloreto para o efeito da concentração iônica (NaCl): (A) 100, (B) 200 e (C) 300 mg L<sup>-1</sup>. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.

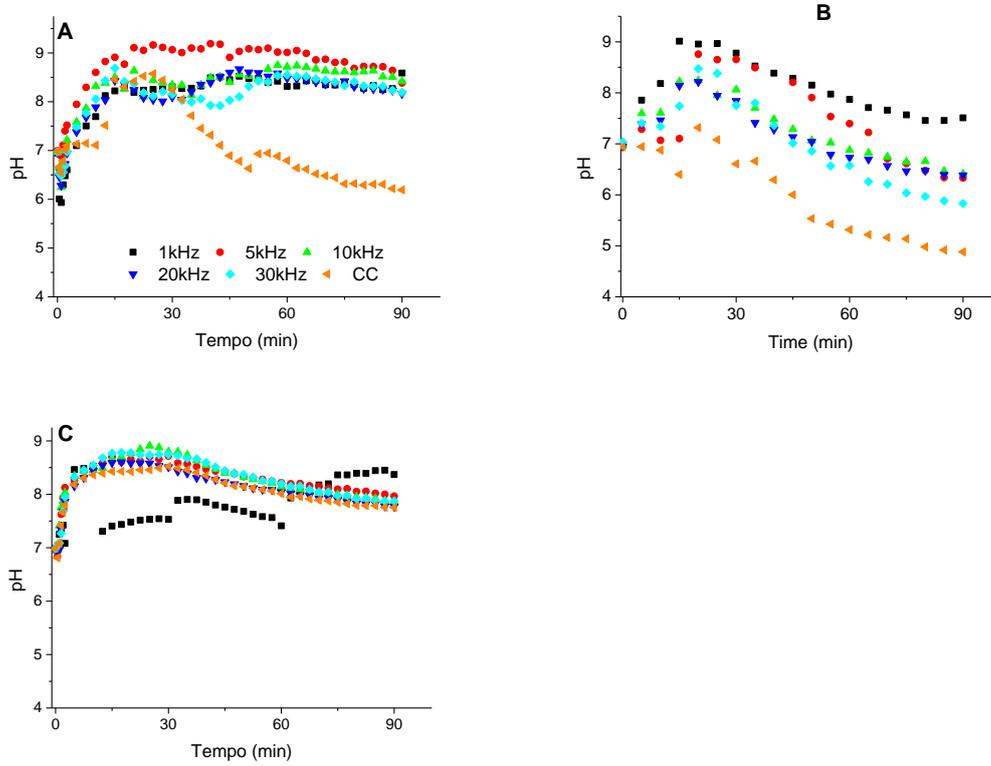


Fonte: elaborado pelo autor.

O comportamento do pH foi semelhante aos experimentos de efeito da densidade de corrente. Observa-se que o pH teve um aumento logo nos minutos iniciais e permanece em caráter básico durante o tempo final dos experimentos, ver Figura 37 (A-C). Para os experimentos usando 300 mg L<sup>-1</sup> NaCl, o aumento do pH foi mais rápido (quanto?), provavelmente devido a maior produção do ânion hipoclorito.

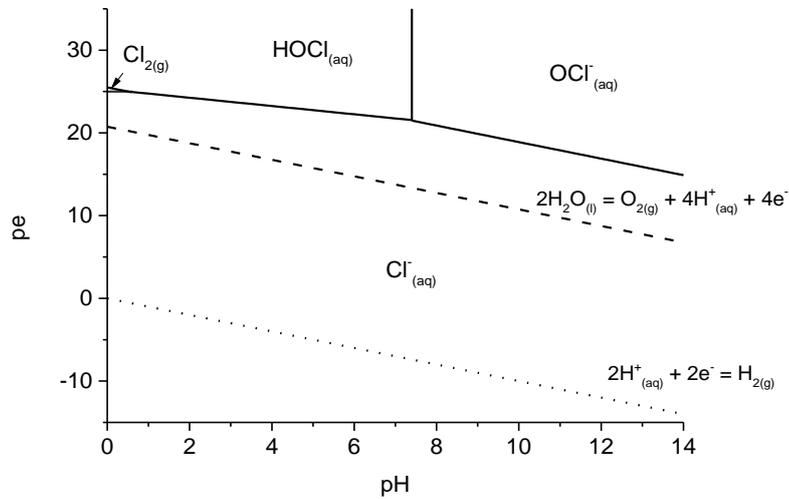
A partir dos diagramas *pe*, *E* vs pH para as espécies de cloro nas concentrações iônicas estudadas, Figuras 38-41, e de acordo com os valores de potencial de oxi-redução que são mostrados na Figura 42, pode-se verificar que durante os experimentos o meio é oxidante. A Figura 42 mostra que em todos os experimentos de efeito da concentração iônica houve um rápido aumento nos valores de potencial de oxi-redução.

Figura 37 – Comportamento do pH para o efeito da concentração iônica (NaCl): (A) 100, (B) 200 e (C) 300 mg L<sup>-1</sup>. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.



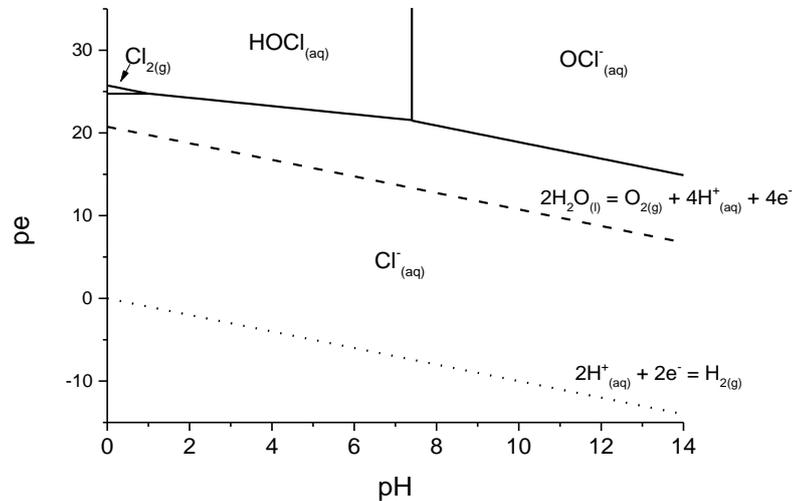
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 38 – Diagrama  $pe$  vs  $pH$  para o meio contendo espécies de cloro:  $100 \text{ mg L}^{-1}$  NaCl ( $\text{HOCl}$ ,  $\text{OCl}^-$ ,  $\text{Cl}_2$  e  $\text{Cl}^-$ ),  $25^\circ\text{C}$



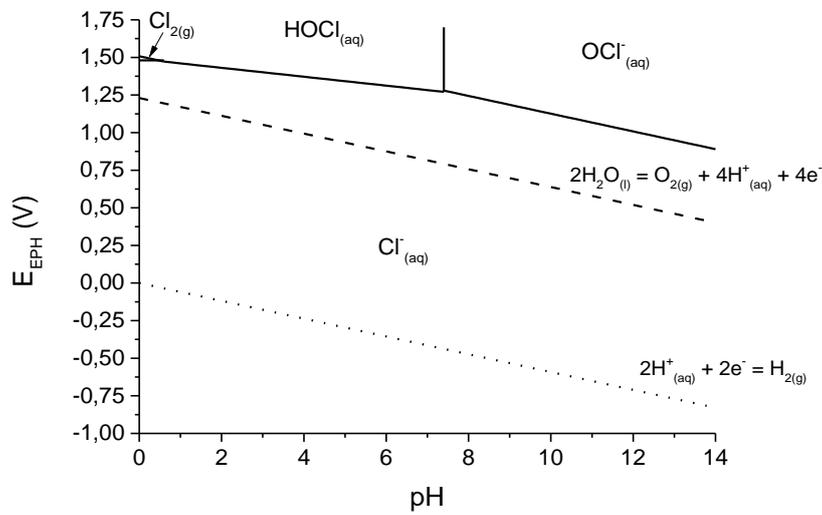
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 39 – Diagrama  $pe$  vs  $pH$  para o meio contendo espécies de cloro:  $300 \text{ mg L}^{-1}$  NaCl ( $\text{HOCl}$ ,  $\text{OCl}^-$ ,  $\text{Cl}_2$  e  $\text{Cl}^-$ ),  $25^\circ\text{C}$ .



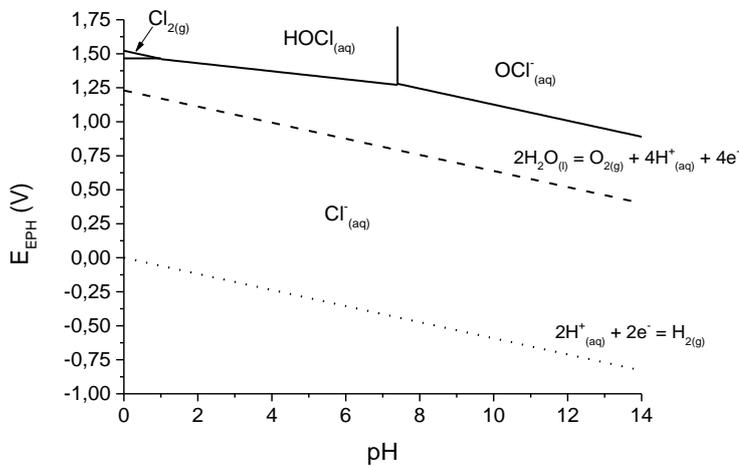
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 40 – Diagrama de Pourbaix para o meio contendo espécies de cloro: 100 mg L<sup>-1</sup> de NaCl (HOCl, OCl<sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub> e Cl<sup>-</sup>), 25 °C.



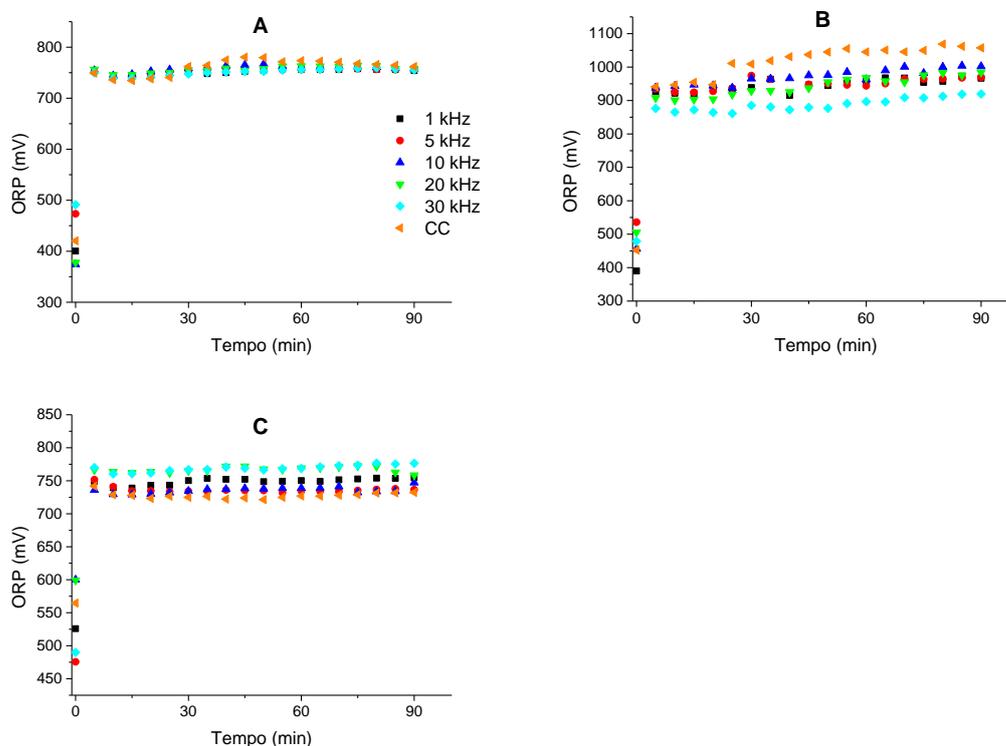
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 41 – Diagrama de Pourbaix para o meio contendo espécies de cloro: 300 mg L<sup>-1</sup> de NaCl (HOCl, OCl<sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub> e Cl<sup>-</sup>), 25 °C.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 42 – Comportamento de potencial de oxi-redução no efeito da concentração iônica: (A) 100, (B) 200 E (C) 300 mg L<sup>-1</sup>. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.



Fonte: elaborado pelo autor.

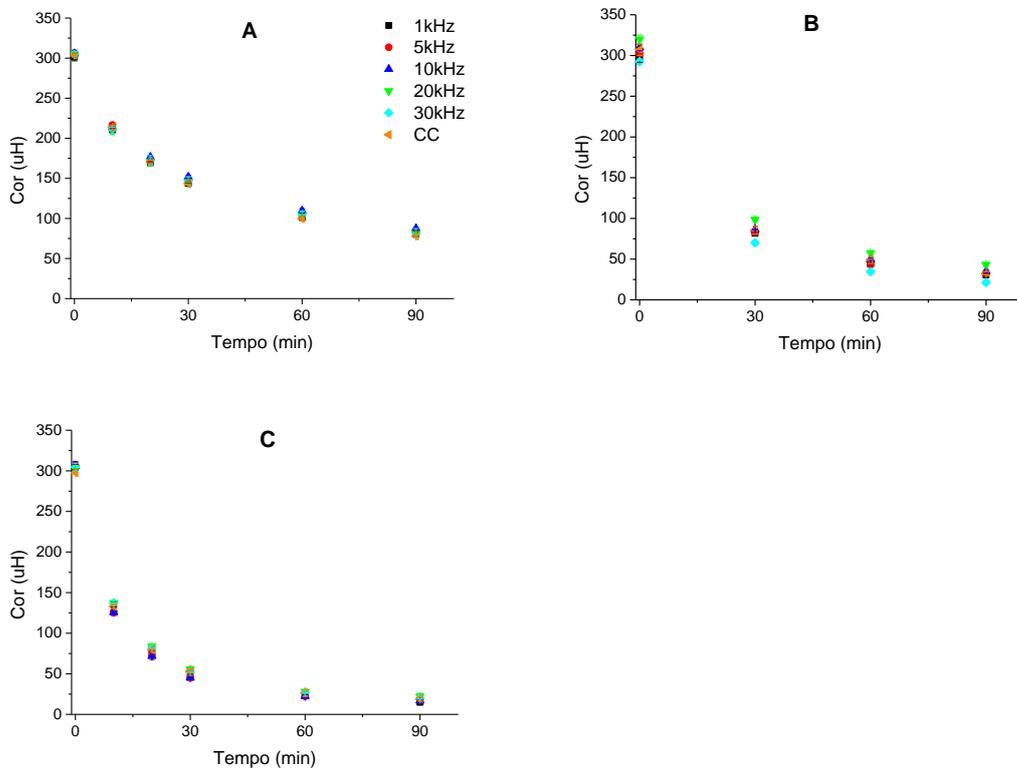
#### 5.1.4 Efeito do número de placas (eletrodos)

O número de placas, ou eletrodos, implica na quantidade de área disponível para promover os processos de transferência de elétrons, o que potencializa a eficiência do processo (ELNENAY et al., 2017). O estudo foi realizado usando 2, 4 e 6 placas (eletrodos) nas condições de 88 A m<sup>-2</sup> e 200 mg L<sup>-1</sup> NaCl, os resultados são mostrados na Figura 43 (A-C).

Nesta observa-se que para a remoção de cor (uH) o comportamento é similar em todas as condições experimentais investigadas durante o tempo total. Por outro lado, os resultados indicam uma melhor eficiência com o aumento do número de placas, Figura 43 (A-C). Isso pode ser evidenciado, por exemplo, calculando-se a variação de uH no intervalo de 0 a 30 minutos, 150 uH, 200 uH e 250 uH, respectivamente para 2, 4 e 6 placas.

Esse comportamento pode ser esperado, devido a uma maior área ativa de eletrodo no processo. Neste estudo as correntes aplicadas foram de 2,6; 8,0 e 13,3 A para 2, 4 e 6 placas, respectivamente. Para sistemas com 6 placas, a cor final da solução situou-se, em média, na faixa de 15-22,17 uH, ao passo que para a condição ótima (1 kHz) a cor final foi de 15 uH.

Figura 43 – Perfil da remoção de cor para o efeito do número de placas: (A) 2, (B) 4 e (C) 6 placas. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.



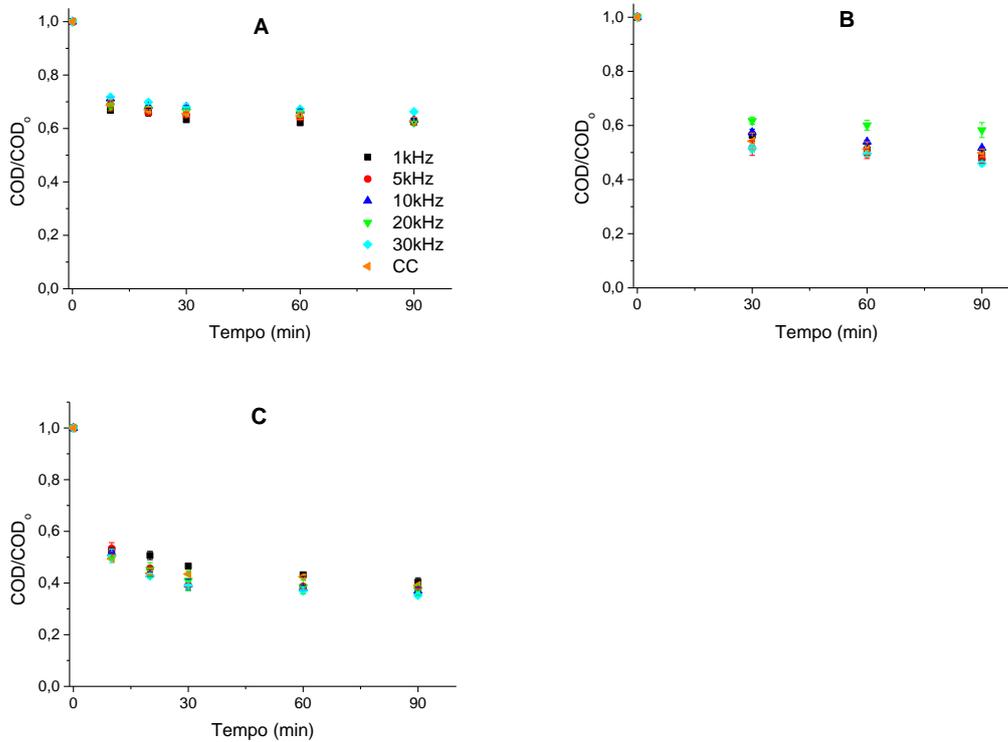
Fonte: elaborado pelo autor

O número de placas também influenciou a eficiência de remoção de COD. A Figura 44 (A-C) mostra a eficiência de remoção de COD. Observa-se que para um aumento no número de placas ocorre melhoria na eficiência na remoção de COD de aproximadamente 10%. Isso pode ser evidenciado, por exemplo, calculando-se a variação aproximadas de COD no intervalo de 0 a 30 minutos, temos 0,30, 0,40 e 0,60, respectivamente para 2, 4 e 6 placas.

No entanto, a remoção de COD para 2 placas, em todas as condições experimentais estudadas, praticamente não foi afetada pelo tipo de corrente, contínua ou pulsada.

Trellu e colaboradores (2016) em seus estudos de remoção de ácido húmico, obtiveram uma remoção 99 % de COT depois de 7 horas de tratamento, usando o processo de eletro-oxidação com eletrodos BDD e 1 A.

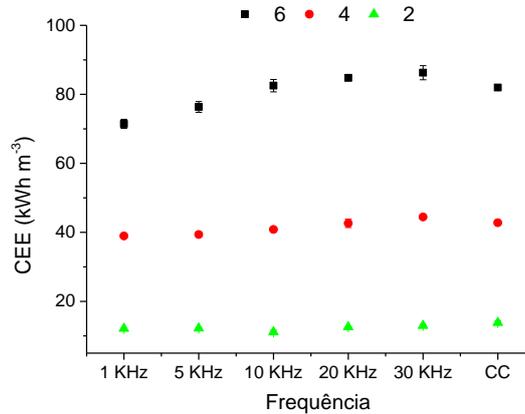
Figura 44 – Perfil da remoção de COD para o efeito do número de placas: (A) 2, (B) 4 e (C) 6 placas. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.



Fonte: elaborado pelo autor.

O consumo de energia elétrica (CEE) nessa etapa é ilustrado na figura 45. Foi observado que o aumento do número de placas implicou em maior CEE. Isto pode ser explicado pelo fato de que ao manter a mesma densidade de corrente é necessário aplicar uma maior corrente. Sobretudo, quando se aumenta o número de placas, é necessária uma maior tensão, como pode ser visto no APÊNDICE I. Em adição, pode ser observado na figura 45 uma maior diferença nos CEEs entre frequências e CC nos experimentos com 6 placas, com os seguintes valores, em kWh m<sup>-3</sup>: 71,47 (1 kHz), 76,35 (5 kHz), 82,52 (10 kHz), 84,79 (20 kHz), 86,27 (30 kHz), e 81,97 (CC). Para os experimentos com 2 placas, onde foi verificado as menores diferenças entre CEE obtidos, os valores de CEE foram 12,13 (1 kHz), 12,19 (5 kHz), 11,10 (10 kHz), 12,55 (20 kHz), 12,95 (30 kHz), e 13,82 (CC).

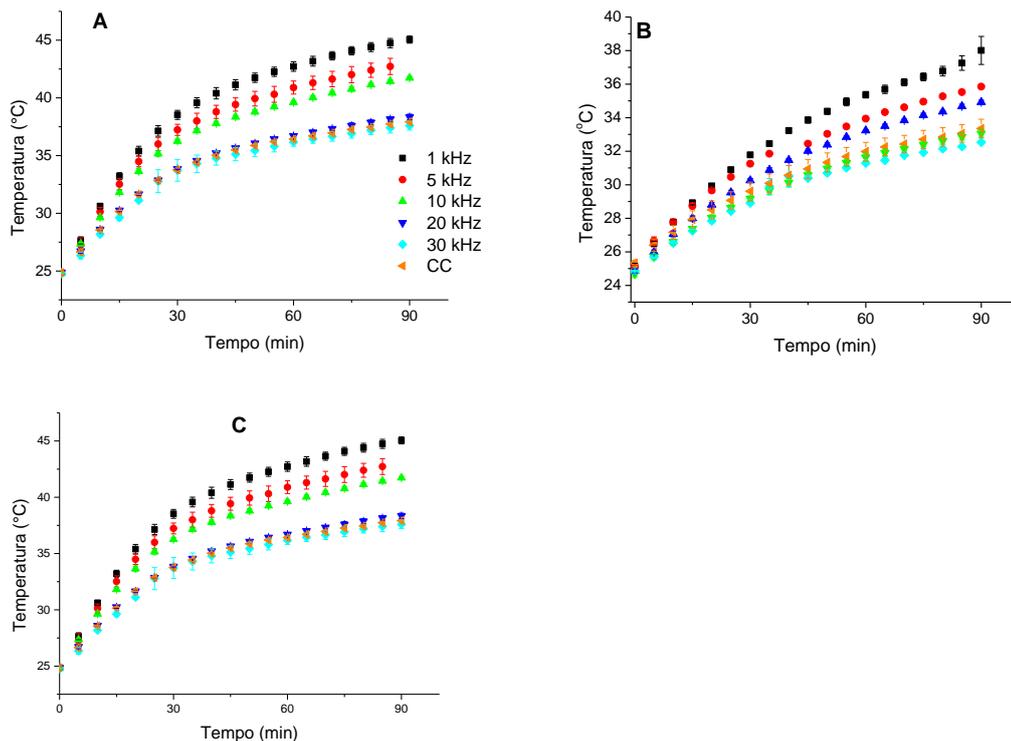
Figura 45 – Energia elétrica consumida para o efeito do número de placas.



Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 46 mostra o comportamento da temperatura da solução ao longo dos experimentos usando 2, 4, e 6 placas. Como pode ser observado, houve um aumento da temperatura da solução para todos os experimentos, sendo mais pronunciado conforme um maior número de placas. Com um maior número de placas houve a necessidade de aplicar uma maior corrente para alcançar uma mesma densidade de corrente, gerando mais calor, fenômeno conhecido como Efeito Joule.

Figura 46 – Comportamento da temperatura da solução para o efeito do número de placas: (A) 2, (B) 4 e (C) 6 Placas. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.

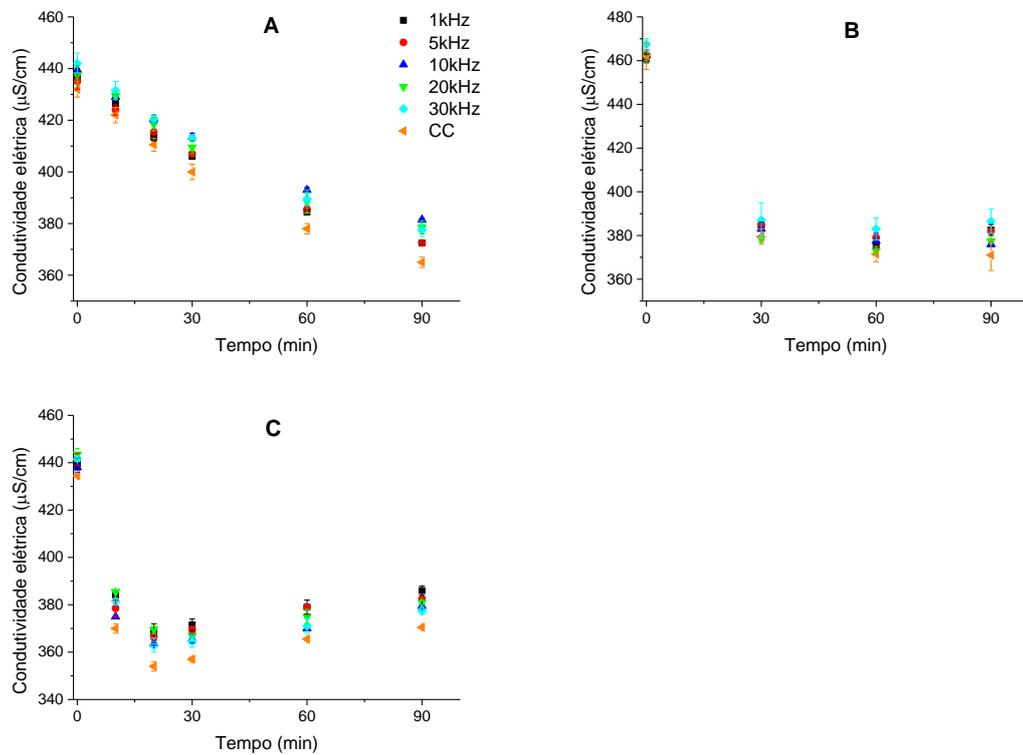


Fonte: elaborado pelo autor.

Os efeitos de condutividade eletrolítica e de concentração de cloreto da solução seguiram o mesmo comportamento no que diz respeito à suas reduções, ao longo dos experimentos, Figuras 47 e 48. Para experimentos usando 2 placas, ambas, a condutividade eletrolítica e concentração de cloreto sofreram reduções em todo tempo de experimento (90 minutos). Nota-se nas Figuras 47 e 48 que o uso de 4 placas, em 30 minutos de experimento, a condutividade eletrolítica começa a estabilizar em torno de  $380 \text{ uS cm}^{-1}$ , porém, a concentração de cloreto ainda sofre redução, alcançando valores finais de  $12,12$  à  $21,76 \text{ mg L}^{-1}$ .

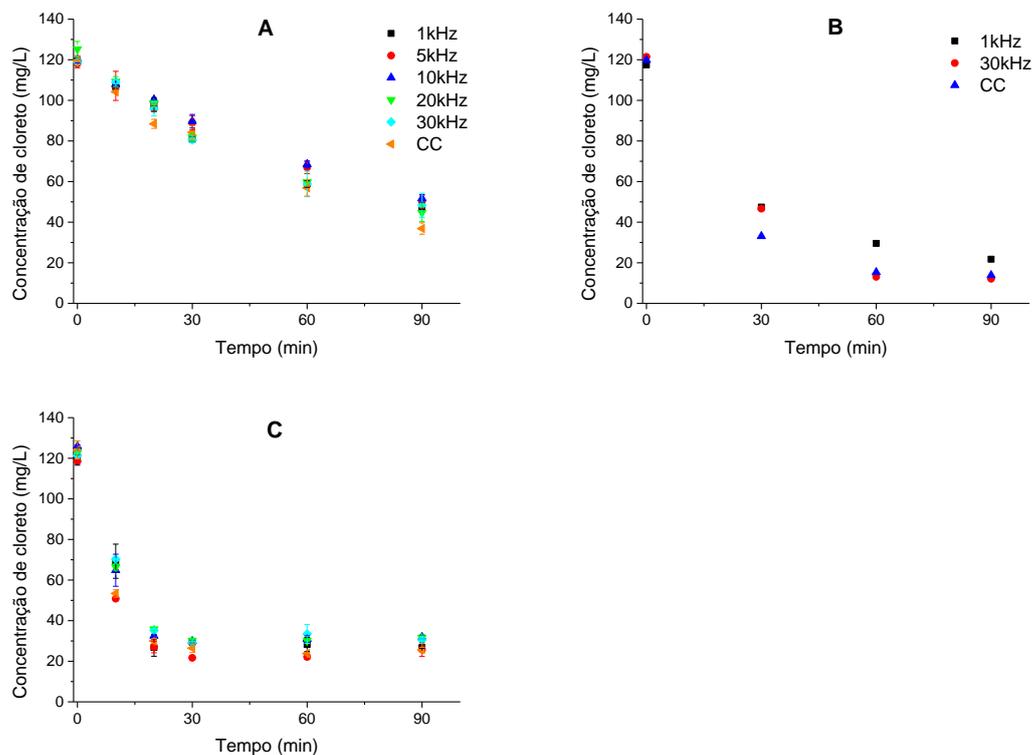
Os experimentos com 6 placas mostraram que a redução máxima da condutividade eletrolítica e concentração de cloreto foram obtidas em 20 minutos de experimento, após esse tempo a concentração do cloreto permaneceu praticamente constante e a condutividade eletrolítica aumentou, onde o aumento foi mais pronunciado usando  $1 \text{ kHz}$ , obtendo um aumento de  $368$  à  $386 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ . Esses comportamentos da condutividade eletrolítica e concentração de cloreto podem ser explicados pelos diferentes valores de correntes aplicadas ao processo. Com o aumento do número de placas foi necessário o aumento da corrente aplicada, para manter a mesma densidade de corrente. As correntes aplicadas foram  $2,6$ ;  $8,0$  e  $13,3 \text{ A}$ , respectivamente para 2, 4 e 6 placas.

Figura 47 – Comportamento da condutividade eletrolítica para o efeito do número de placas: (A) 2, (B) 4 e (C) 6 Placas. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 48 – Comportamento da concentração do cloreto para o efeito do número de placas: (A) 2, (B) 4 e (C) 6 Placas. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.



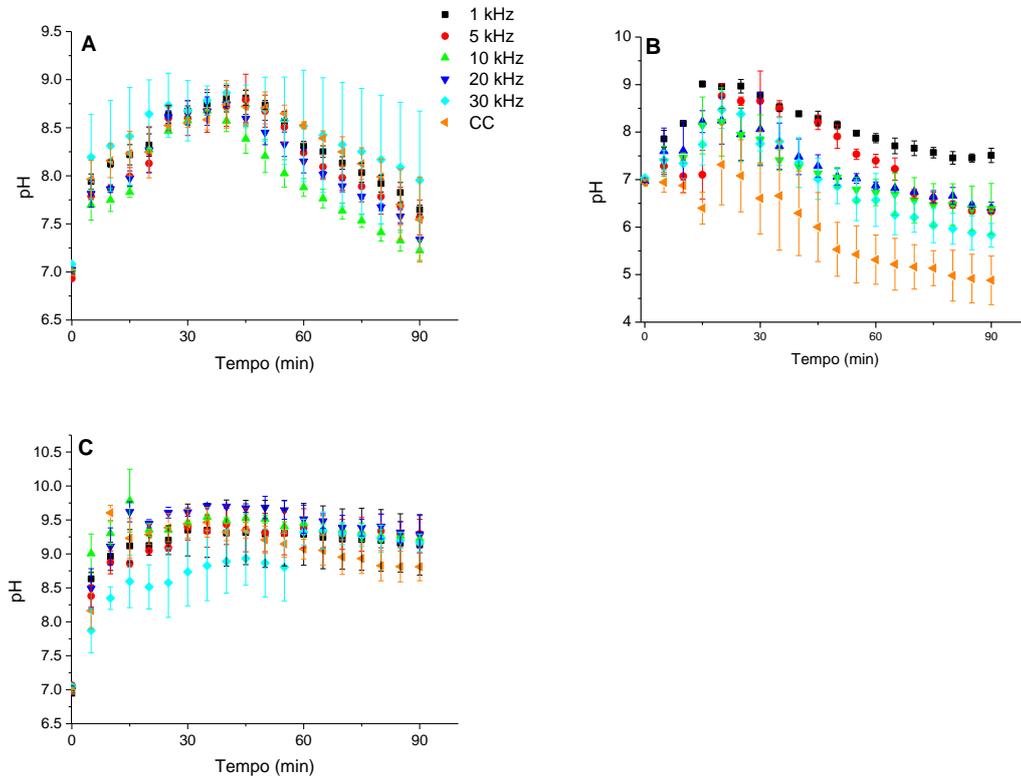
Fonte: elaborado pelo autor.

A variação no consumo de cloreto em função do número de placas também pode ser visto nos espectros de absorção UV-Vis, APÊNDICES J e L. Observa-se que com 2 placas a banda de absorção em 290 nm aumenta, no intervalo de tempo estudado, tendo um máximo de absorção em 90 minutos. Para os experimentos usando 6 placas essa banda de absorção (em 290 nm) alcançou o máximo em 20 minutos, coincidindo com a máxima redução da concentração de cloreto.

A variação de pH, nesta etapa, mostrou um comportamento semelhante aos experimentos de densidade de corrente e concentração iônica, Figura 49 (A-C). As variações de pH para 2 placas foram menores do que para 6 placas. Um aumento nos valores de pH para 2 placas serem mais lentos pode ser devido a menor geração de hipoclorito, bem como um menor potencial aplicado. Comparando os valores de pH da solução entre as frequências e CC, pode-se notar que existem diferenças entre os valores de pH, mas o comportamento é bastante semelhante quando comparamos os valores de pH em um mesmo número de placas. É observado, Figura 49, que nos experimentos com 2 placas (Figura 49A) o pH aumentou nos 30 minutos iniciais e então começou a diminuir, onde esse comportamento foi observado para todas as frequências estudadas e CC. Para os experimentos com 6 placas (Figura 49C), houve um aumento, também nos 30 minutos iniciais, sofrendo reduções mas não tão pronunciadas no restante do experimento.

É sabido que o pH afeta a distribuição das espécies de cloro, como pode ser visto na Figura 27 e que as espécies HOCl e OCl<sup>-</sup> são responsáveis por oxidar compostos. Em valores de pH abaixo de 7,49 há a predominância da espécie HOCl, a qual apresenta um maior potencial para oxidar compostos do que a espécie OCl<sup>-</sup>. Em pH maiores do que 7,49, nesse caso a espécie OCl<sup>-</sup> predomina no meio. Como é notório que existem grandes diferenças de valores de pH, principalmente nos experimentos com 4 placas (Figura 49B), onde ao usar CC o pH alcançou um valor abaixo de 5, e ao usar 1 kHz o pH praticamente tingiu valores acima de 8, verifica-se que apesar dessas diferenças de valores de pH, o qual implica em diferentes espécies de cloro predominante no meio, não houveram diferenças nas remoções de cor aparente e COD, Figuras 43 e 44.

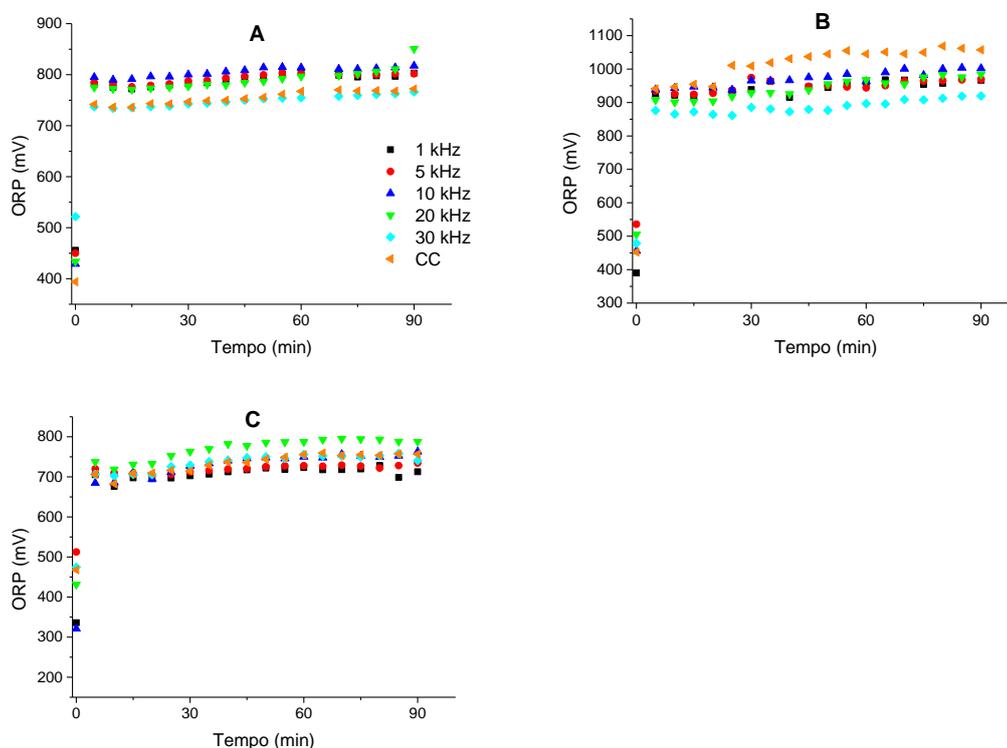
Figura 49 - Comportamento do pH para o efeito do número de placas: (A) 2, (B) 4 e (C) 6 placas. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.



Fonte: elaborado pelo autor.

Em relação aos valores de potencial de oxi-redução, a Figura 50 mostra que os experimentos apresentaram valores positivos e semelhantes entre frequências e CC em um mesmo número de placas. O aumento no número de placas de 2 para 4 placas promoveu um aumento nos valores dos potenciais de oxi-redução, entretanto, o aumento para 6 placas promoveu uma redução nos potenciais de oxi-redução em relação aos valores obtidos de 4 placas. Analisando todos os valores de potenciais de oxi-redução o número de placas não influenciou significativamente os valores obtidos.

Figura 50 – Comportamento de potencial de oxi-redução no efeito do número de placas: (A) 2, (B) 4 e (C) 6 Placas. Eletrodo de Ru, temperatura inicial 25 °C, e pH inicial 7.



Fonte: elaborado pelo autor.

## 5.2 Experimentos de eletrocoagulação em amostra sintética e amostra de água bruta

A densidade de corrente controla a quantidade de coagulante, que será liberada na solução, produção de gases de hidrogênio e oxigênio, e a energia elétrica consumida no processo. O aumento da densidade de corrente promove o aumento de coagulantes e gases que conduzem um melhor transporte de material coagulado, o que pode resultar em uma melhor eficiência de remoção de poluentes. No entanto, a altos valores de densidade de corrente pode não propiciar a melhor eficiência de remoção dos poluentes, devido às possibilidades de polarização dos eletrodos: ativação e resistência (queda ôhmica). Além disso, o controle da concentração iônica é reivindicado porque diminui a queda ôhmica, exigindo uma baixa tensão aplicada para obter o desejo atual. Este problema pode ser ignorado pelo uso de cloreto, como o eletrólito, o qual pode dissolver a camada passiva difusa formada na superfície do eletrodo de alumínio, facilitando a dissolução do alumínio do eletrodo (DROUICHE et al., 2009; MOUEDHEN et al., 2008).

Por outro lado, o consumo de energia elétrica é afetado pelo espaçamento entre os eletrodos, por exemplo, quando o espaçamento diminui, a tensão aplicada é menor para obter

o resultado esperado. O espaçamento entre os eletrodos, também afeta a difusão e migração de íons e, pode causar a polarização do eletrodo. A taxa de agitação também afeta o processo, quando aumenta, implica a formação de flocos agrupados que precipitam mais facilmente. O transporte de massa também é afetado pela taxa de agitação.

A molécula de ácido húmico tem cargas superficiais negativas e pode ser atraída para o ânodo pelo campo elétrico, depositando na superfície do eletrodo formando uma camada inerte e passivando o eletrodo. As cores aparentes iniciais para cada concentração de ácido húmico foram 71,31, 177,17 e 294,62 uH para 5,0, 12,5, e 20,0 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Nessa etapa, foram estudadas as influências das frequências, densidades de corrente, concentrações de NaCl, concentrações de ácido húmico, taxas de agitação, e espaçamentos entre eletrodos na remoção de cor aparente e no consumo de energia elétrica usando eletrocoagulação por eletrodo de alumínio. Nessa etapa buscou-se encontrar a condição para a uma maior remoção de cor aparente e menor consumo de energia elétrica. Para isso, foi usada a ferramenta de planejamento experimental Box-Behnken, a partir da qual consegue-se extrair quais parâmetros estudados influenciam significativamente no processo de remoção de cor aparente de consumo de energia elétrica.

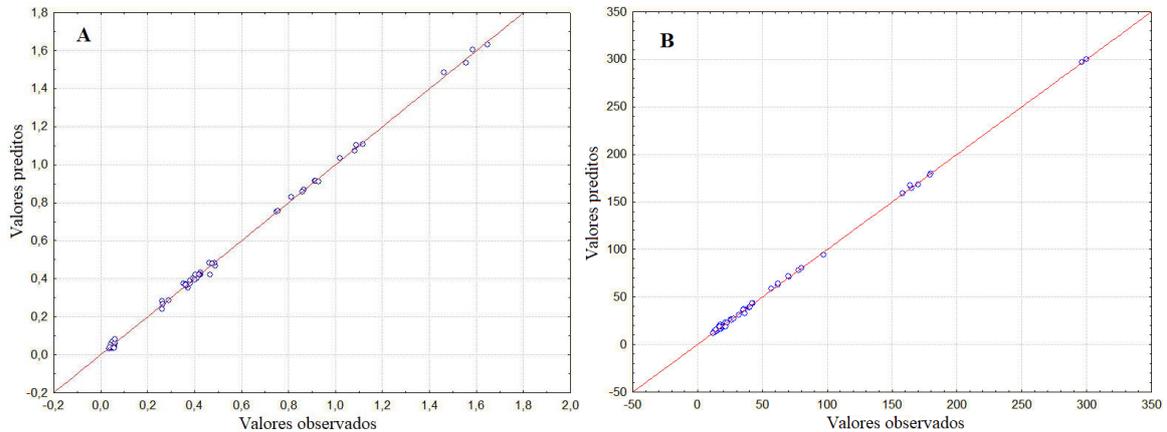
### ***5.2.1 Análise e interpretação da resposta pelo design Box-Behnken***

As tabelas, APÊNDICES M e N, mostram os valores observados do CAF e CEE para os experimentos usando os dois modos de corrente. Os resultados da corrente pulsada, o CAF apresentaram valores na faixa de 11,8 a 300,0 uH e CEE de 0,036 a 1,649 kWh m<sup>-3</sup>. O CAF e CEE da corrente contínua foram de 10,4 a 177,2 uH e 0,056 a 3,245 kWh m<sup>-3</sup>, respectivamente. Comparando as condições entre a corrente pulsada (Ordem 31) e a corrente contínua (Ordem 20), os experimentos que apresentaram o CAF mais baixos, observaram os mesmos níveis para a densidade atual (25 A m<sup>-2</sup>), concentração de NaCl (200 mg L<sup>-1</sup>) e taxa de agitação (1000 rpm), sendo diferente o nível de concentração de ácido húmico e espaçamento de eletrodos. Os menores CEE obtidas a partir da corrente contínua (Ordem 36) e corrente pulsada (Ordem 33) foram obtidas usando os mesmos níveis para a densidade de corrente (5,5 A m<sup>-2</sup>), concentração de NaCl (200 mg L<sup>-1</sup>) e espaçamento de eletrodos (2 mm). De fato, a corrente pulsada obteve uma CEE menor do que a corrente contínua, porque há momentos em que a corrente elétrica é aplicada e outras vezes não, Figura 9.

### 5.2.2 *Análises de variância e construção de modelo*

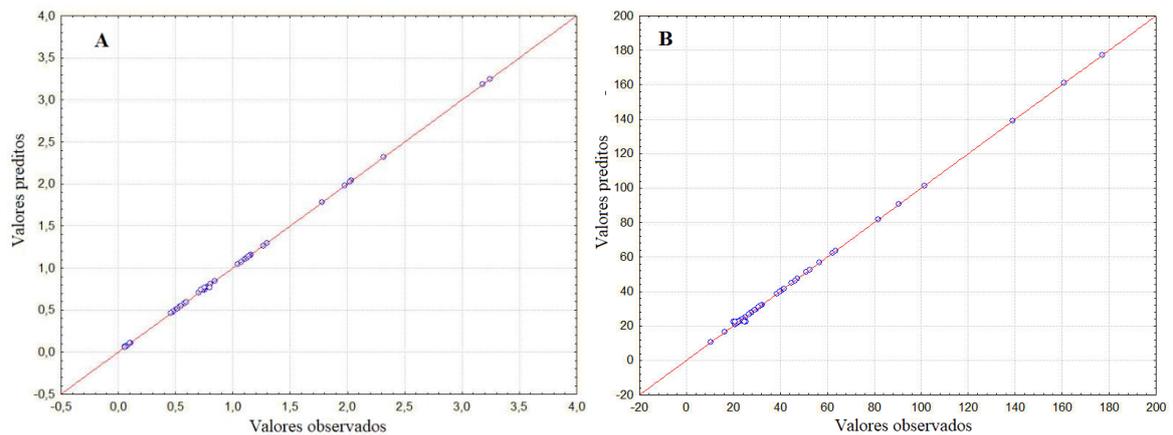
O procedimento RSREG foi utilizado para ajustar o polinômio de segunda ordem para CAF e CEE, e os resultados são mostrados nas tabelas, APÊNDICES O e P, onde podem ser observados os valores de efeito de cada variável e os efeitos de interação entre as variáveis. O significado de cada variável e as interações foram disponíveis por valor de efeito, em módulo e  $P_{\text{valor}} < 0,05$ . As variáveis de maior significado para CAF (corrente pulsada) foram: densidade de corrente, concentração de ácido húmico e taxa de agitação, bem como as interações entre elas. Os resultados mostraram que todas as variáveis são significativas e as algumas interações. O consumo de energia elétrica, para ambos os modos de corrente, teve como variáveis significativas a densidade de corrente, a concentração de NaCl e o espaçamento entre eletrodos. A análise de variância (ANOVA) para os resultados observados confirma os valores de efeitos de cada variável, APÊNDICES Q-T. Os valores altos do teste-F e os menores valores de  $P_{\text{valor}}$  mostram as variáveis mais significativas das variáveis correspondentes. A ANOVA dos valores de CAF e CEE para a corrente pulsada mostra que a falta de ajuste do modelo não foi significativa, onde os respectivos valores de  $P_{\text{valor}}$  foram superiores a 0,05, portanto, um bom ajuste do modelo aos dados. Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e determinação ajustada ( $R^2_a$ ) foram calculados e verificados o ajuste do modelo às respostas observadas. Para a corrente pulsada, os valores foram  $R^2$  0,9995,  $R^2_a$  0,9982 (FAC) e  $R^2$  0,9989,  $R^2_a$  0,9959 (CEE). Para a corrente contínua foram obtidos  $R^2$  0,9996,  $R^2_a$  0,9955 (CAF) e  $R^2$  0,9999,  $R^2_a$  0,9991 (CEE). Além disso, as Figuras 51e 52 mostram a correlação entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo. Como podem ser vistos, os resultados comprovam que o modelo pode prever o CAF e CEE para aplicações de corrente contínua e pulsada.

Figura 51 – *Plot* de regressão dos valores observados contra os valores previstos dos modelos de superfície de resposta para CEE (A) e CAF (B) para corrente pulsada.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 52 – *Plot* de regressão dos valores observados contra os valores previstos dos modelos de superfície de resposta para CEE (A) e CAF (B) para corrente contínua.



Fonte: elaborado pelo autor.

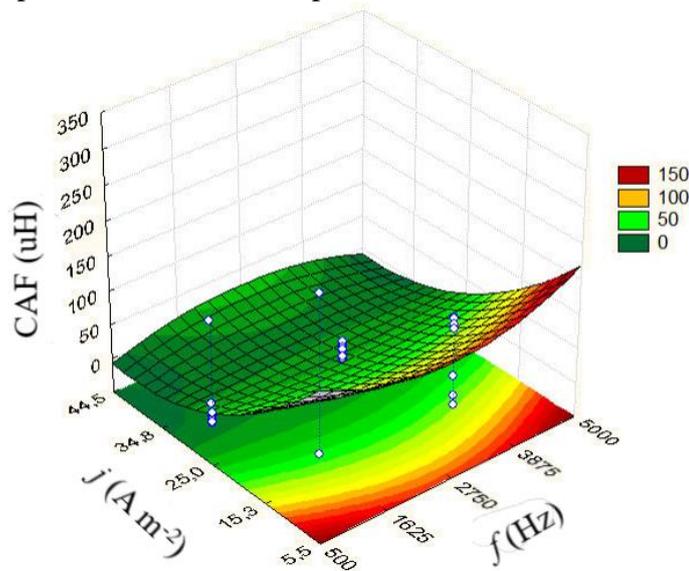
### 5.2.3 Efeito das variáveis

#### 5.2.3.1 Corrente pulsada

Conforme mencionado anteriormente, as variáveis significativas para a resposta CAF foram: densidade de corrente, concentração de ácido húmico e taxa de agitação. A frequência também foi significativa, mas menor do que as outras variáveis de acordo com o  $P_{\text{valor}}$ , APÊNDICE O. As Figuras 53-56 mostram a superfície de resposta relacionando duas variáveis com a CAF. A Figura 53 mostra a interação da frequência e da densidade de corrente, e pode-se observar que, com baixas densidades de corrente e frequência próxima ao centro, apresentaram uma CAF mais baixa. No entanto, ao aumentar a densidade de corrente, a frequência não parece influenciar a CAF, e na máxima densidade de corrente, um valor da

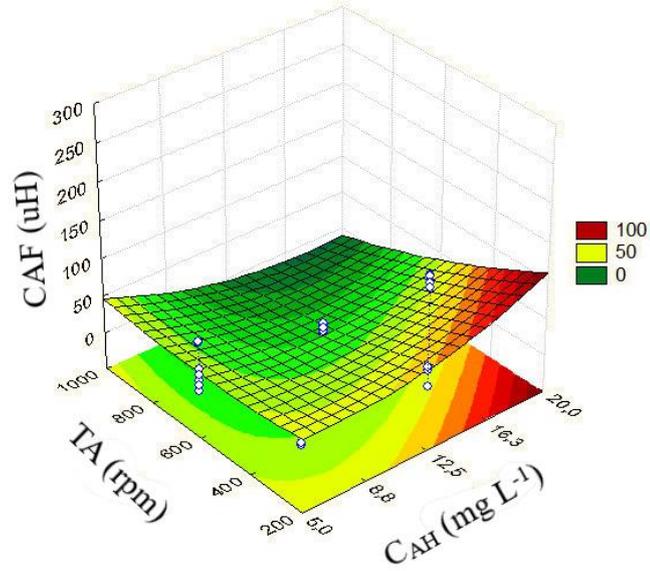
CAF menor é alcançado caminhando para os extremos da frequência. O fato de haver diferenças na CAF influenciada pela frequência pode ser devido ao melhor transporte de massa em certas frequências. Alguns pesquisadores, em seus estudos usando corrente pulsada no processo eletrolítico relataram que aumentar a frequência prejudica o processo pelo fato de que os compostos não são capazes de seguir o potencial (AMATORE; BERTHOU; HÉBERT, 1998; LU et al., 2015). A Figura 55 mostra a interação da concentração de ácido húmico com a densidade de corrente na CAF, observando-se que o aumento da densidade de corrente e diminuição da concentração de ácido húmico promovem menores valores da CAF. Contudo, na maior densidade de corrente e na menor concentração de ácido húmico não atingiu o menor valor de CAF. Este fato pode ter sido devido a um excesso de coagulante no meio, sem o processo de coagulação e flotação de ácido húmico. É possível notar que o aumento da taxa de agitação causou valores de CAF menores, Figuras 54 e 56.

Figura 53 – Superfície de resposta do efeito da frequência e corrente de densidade para CAF em corrente pulsada.



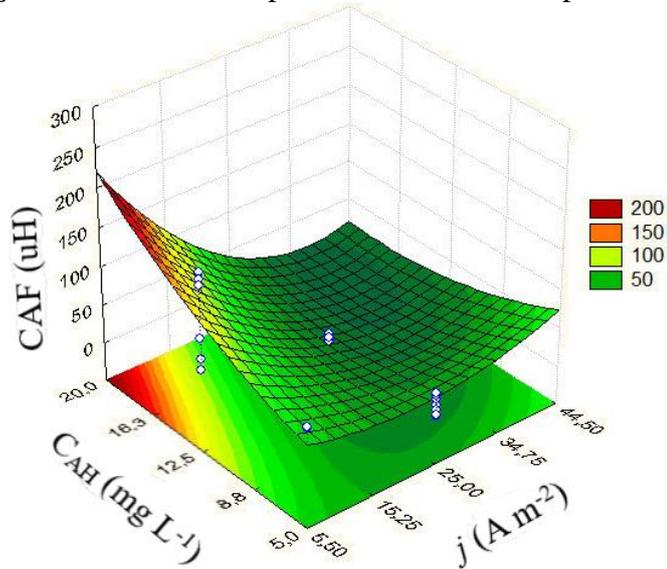
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 54 – Superfície de resposta do efeito da concentração de ácido húmico e da taxa de agitação para CAF em corrente pulsada.



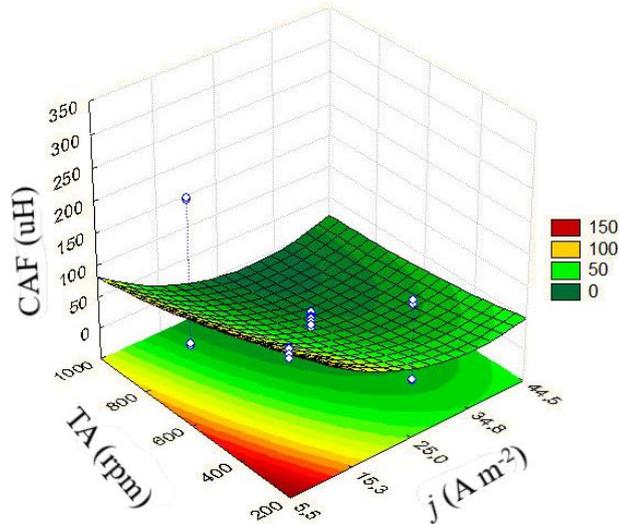
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 55 – Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente e da concentração de ácido húmico para CAF em corrente pulsada.



Fonte: elaborado pelo autor.

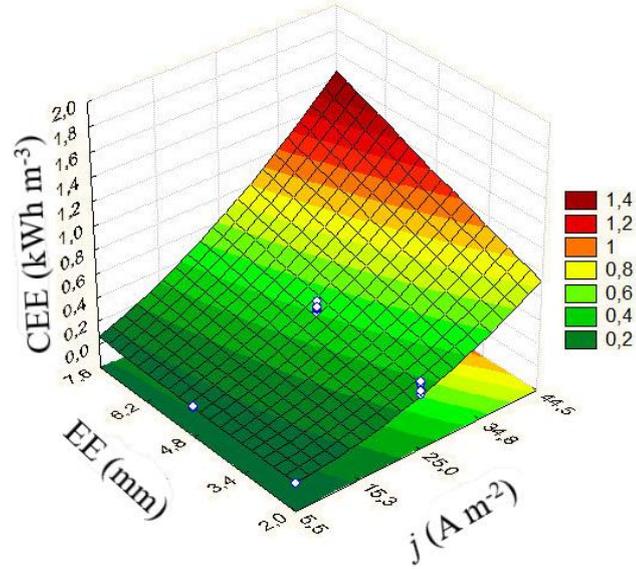
Figura 56 – Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente e taxa de agitação para CAF em corrente pulsada.



Fonte: elaborado pelo autor.

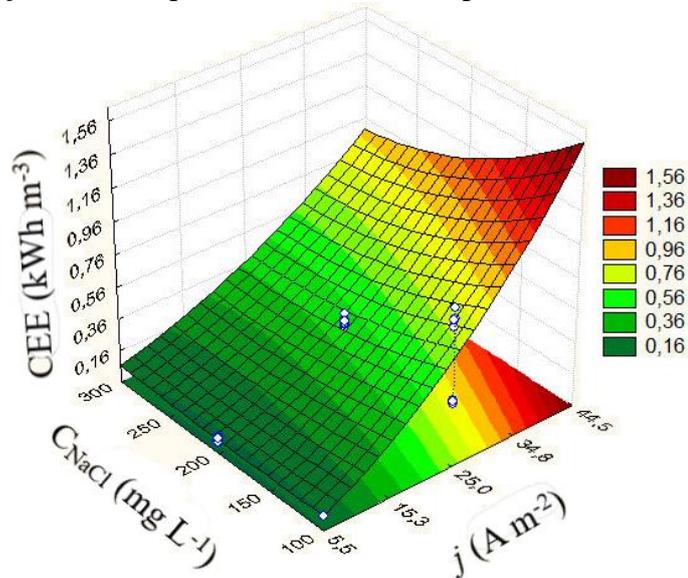
A Figura 57 mostra a energia elétrica consumida afetada pela densidade de corrente e espaçamento dos eletrodos, onde, ao caminhar na direção dos valores mais altos de cada variável, a energia elétrica consumida aumentou. Sabe-se que uma maior densidade de corrente requer uma maior tensão aplicada, e o aumento dos eletrodos de espaçamento aumenta a resistência do meio à passagem de corrente elétrica. Em valores mais baixos de concentração de NaCl, os valores mais altos de energia elétrica consumidos em uma dada densidade de corrente foram observados, Figuras 58 e 59. Novamente, é devido ao fato de que o meio tem uma maior resistência à passagem da corrente elétrica em uma menor concentração de íons presentes. Em geral, o aumento da densidade de corrente, o espaçamento dos eletrodos e a diminuição da concentração de NaCl obtiveram maiores valores de energia elétrica consumida.

Figura 57 – Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente e espaçamento entre eletrodos para CEE em corrente pulsada.



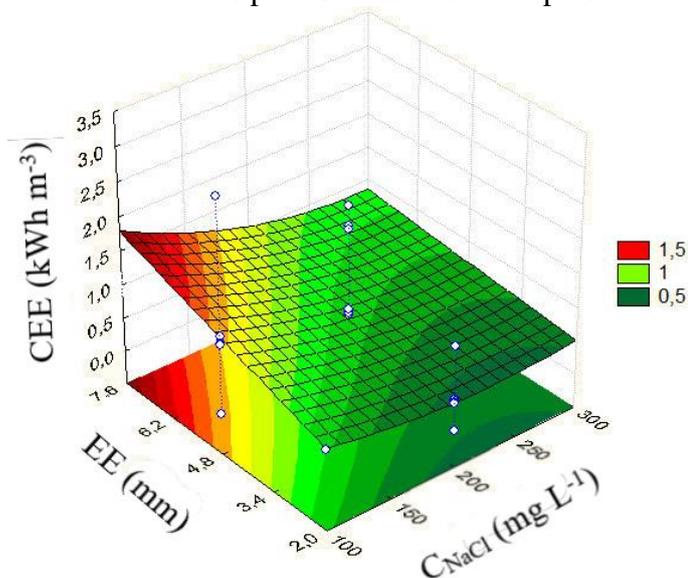
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 58 – Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente e concentração de NaCl para CEE em corrente pulsada.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 59 – Superfície de resposta do efeito da concentração de NaCl e espaçamento entre eletrodos para CEE em corrente pulsada.



Fonte: elaborado pelo autor.

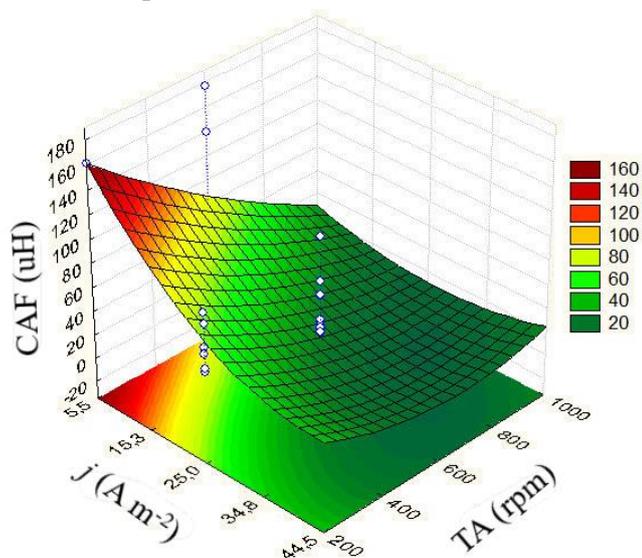
### 5.2.3.2 Corrente contínua

Como no modo de corrente pulsada, uma maior taxa de agitação e densidade de corrente causaram valores de CAF mais baixos, Figura 60. No entanto, aumentar essas duas variáveis para os pontos máximos não atingiu o valor CAF mais baixo. As altas taxas de agitação podem destruir os flocos formados gerando pequenos flocos que não são removidos (BAYAR et al., 2011). A Figura 61 mostra como a CAF foi influenciado pela interação da concentração de NaCl e densidade de corrente, onde uma alta densidade de corrente com concentrações de NaCl em torno de 200 mg L<sup>-1</sup> obtiveram os valores mais baixos de CAF. As altas concentrações de NaCl facilitam a dissolução do alumínio, que pode ter liberado excesso de coagulante no meio, bem como altas densidades de corrente. A interação da densidade de corrente e da concentração de ácido húmico, Figura 62, mostra que os valores CAF mais baixos foram alcançados com concentração de ácido húmico 12,5 a 16,3 mg L<sup>-1</sup> e densidade de corrente de 30 a 44,5 A m<sup>-2</sup>. Os resultados mostraram que o aumento do espaçamento dos eletrodos e a concentração de NaCl obtiveram valores mais baixos de CAF, Figura 63. No entanto, para valores elevados dessas variáveis, o processo perde a eficiência. Os dados da literatura indicam que, em espaçamentos de eletrodos, menores espaçamentos levam a uma melhor transferência de massa facilitando o contato entre o coagulante e os poluentes (MARTÍNEZ-VILLAFANE; MONTERO-OCAMPO; GARCÍA-LARA, 2009). Aumento da densidade de corrente e o espaçamento dos eletrodos foram atingidos os menores valores de

CAF. As melhores eficiências no processo foram alcançadas através do aumento da densidade de corrente e do espaçamento dos eletrodos, Figura 64.

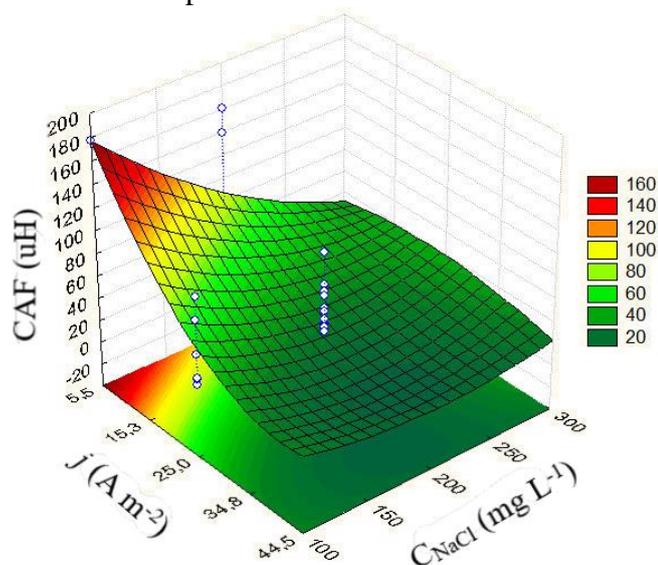
Os consumos de energia elétrica são mostrados nas Figuras 65-67, onde os menores valores de energia elétrica consumida foram alcançados usando maior concentração de NaCl, menor densidade de corrente e menor espaçamento de eletrodos.

Figura 60 – Superfície de resposta do efeito da taxa de agitação e da densidade de corrente para CAF em corrente contínua.



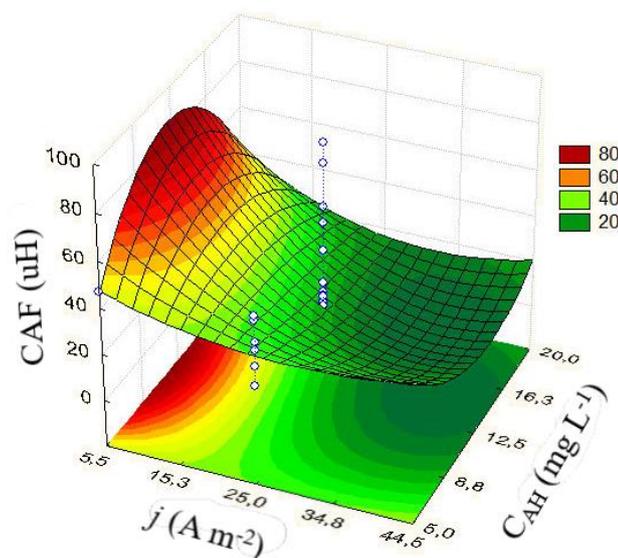
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 61 – Superfície de resposta do efeito da concentração de NaCl e da densidade de corrente para CAF em corrente contínua.



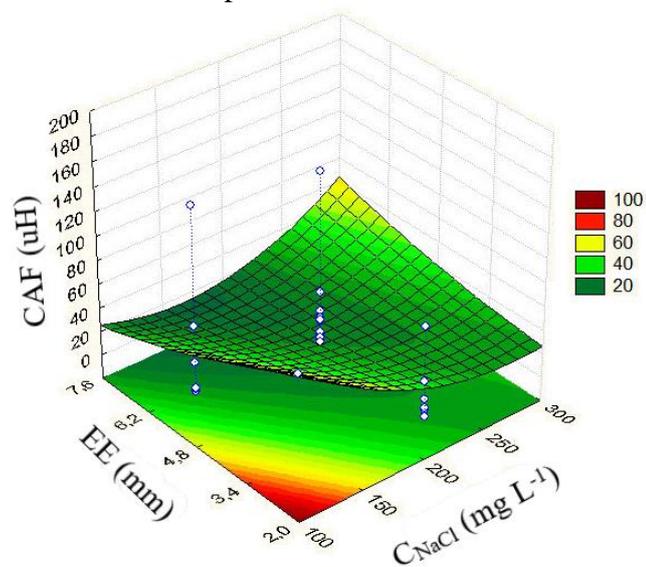
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 62 – Superfície de resposta do efeito da concentração de ácido húmico e da densidade de corrente para CAF em corrente contínua.



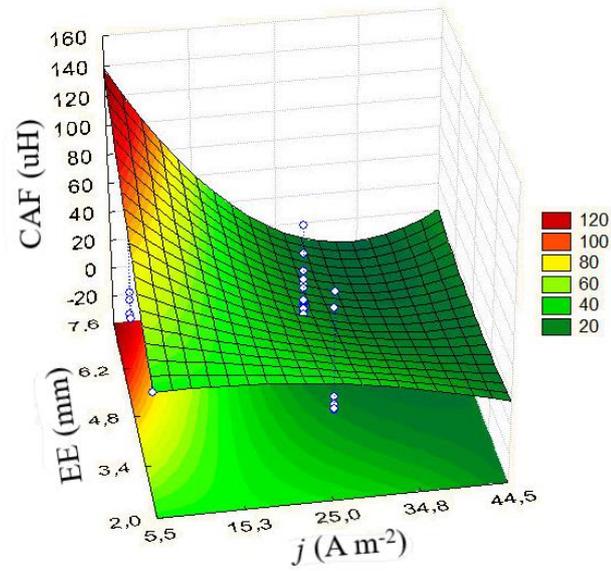
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 63 – Superfície de resposta do efeito da concentração de NaCl e espaçamento entre eletrodos para CAF em corrente contínua.



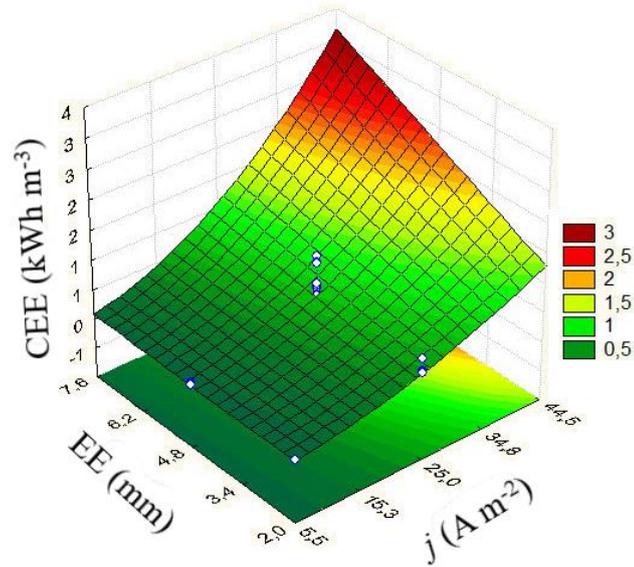
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 64 – Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente e espaçamento de eletrodos para CAF em corrente contínua.



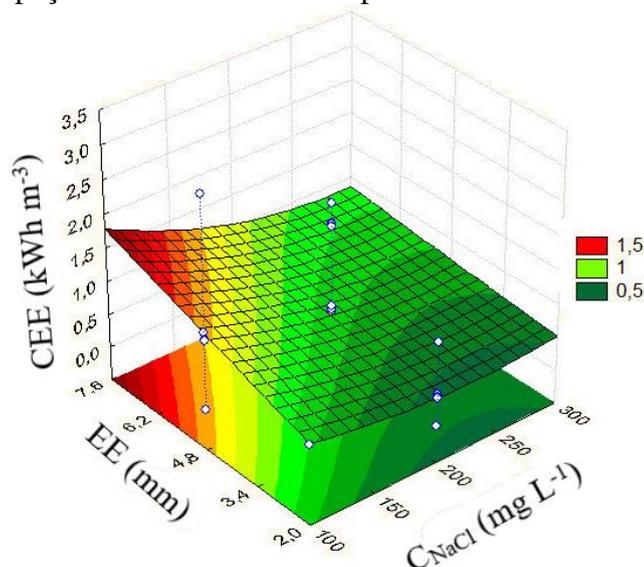
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 65 – Superfície de resposta do efeito da densidade de corrente e espaçamento de eletrodos para CEE em corrente contínua.



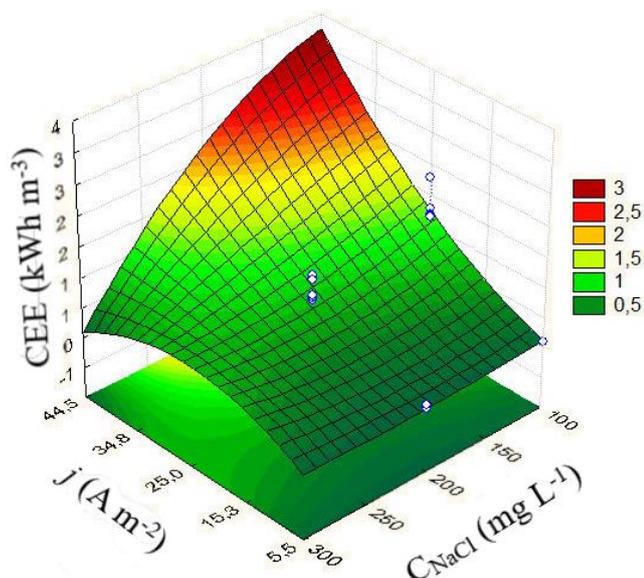
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 66 – Superfície de resposta que mostra o efeito da concentração de NaCl e espaçamento entre eletrodos para CEE em corrente contínua.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 67 – Superfície de resposta que mostra o efeito da concentração de NaCl e da densidade de corrente para CEE em corrente contínua.



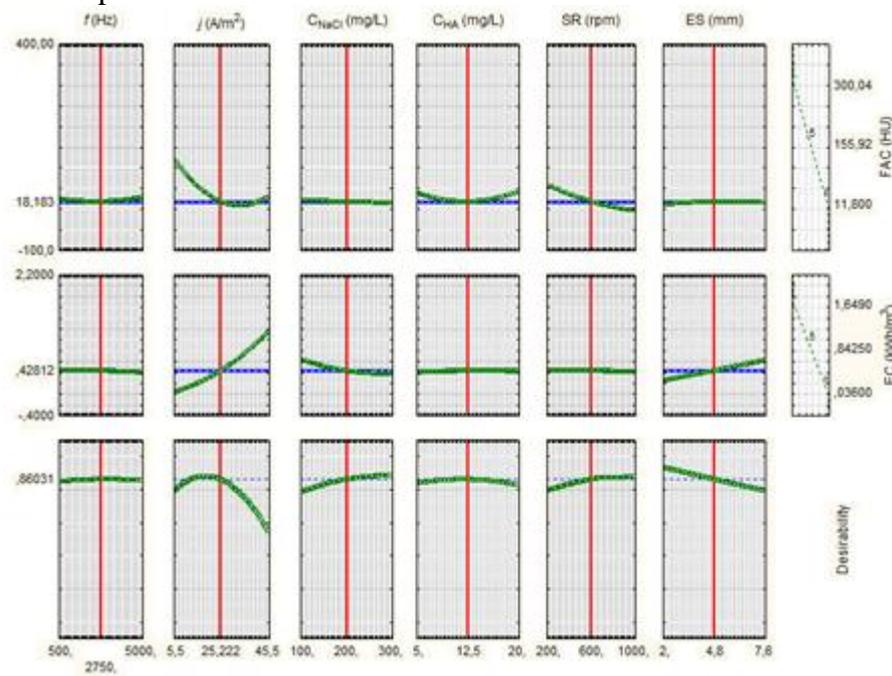
Fonte: elaborado pelo autor.

### 5.2.3.3 Desejabilidade

A função de desejabilidade foi proposta por Derringer e Suich, e pretende encontrar condições operacionais que satisfaçam duas ou mais respostas, com valores entre 0 e 1, onde 0 representa um valor indesejável e 1 um valor desejável. A função desejabilidade foi usada para encontrar os valores desejáveis de CAF e CEE para ambos os modos de

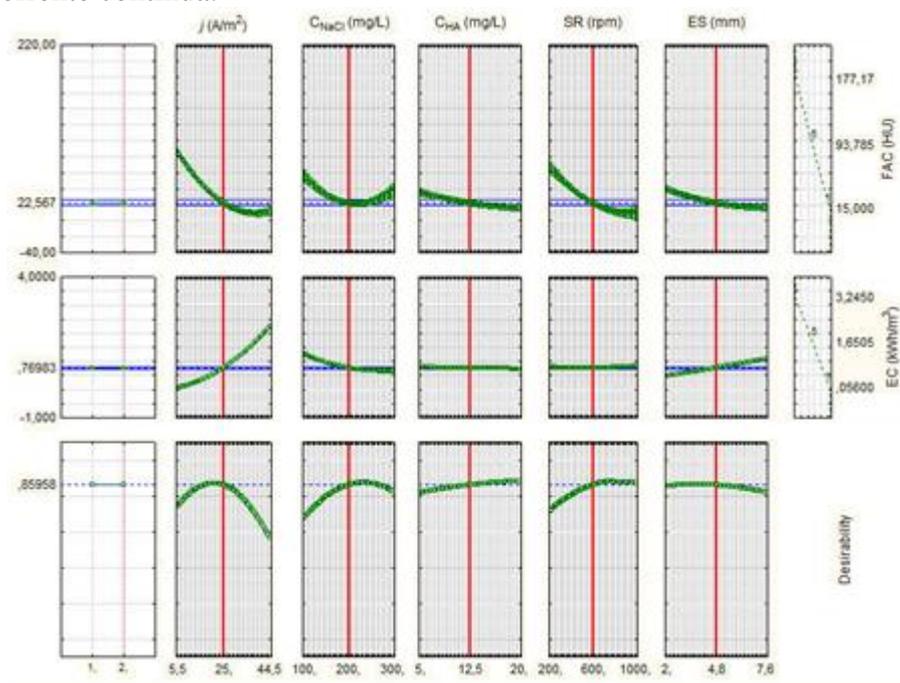
corrente. O CAF desejável é 15 uH, e para CEE 0,036 kWh m<sup>-3</sup> (corrente pulsada) e 0,056 kWh m<sup>-3</sup> (corrente contínua). Os valores desejados para CEE foram os menores valores observados, respectivamente, retirados das tabelas nos APÊNDICES M e N. O CAF desejável foi escolhida de acordo com a legislação brasileira, Portaria 2914 do Ministério da Saúde, que estabelece o 15 uH o limite máximo de cor em uma água potável. As Figuras 68 e 69 apresentam as condições ideais (nível de variáveis) previstas pelo modelo na forma de gráficos. Os dois gráficos na última coluna mostram os perfis das respostas desejáveis. As linhas vermelhas verticais indicam as condições de máxima desejabilidade geral (*d*). Como pode ser observado, para ambos os modos atuais, as condições ideais foram em níveis centrais de cada variável. Para a corrente pulsada, a condição ideal prevê uma CAF 18,18 uH e CEE 0,428 kWh m<sup>-3</sup>, com *d* 0,860, e para corrente contínua uma CAF 22,67 uH e CEE 0,769 kWh m<sup>-3</sup>, com *d* 0,859. Os resultados de desejabilidade mostraram que o processo que utiliza corrente pulsada atinge um valor menor de CAF e CEE do que o processo usando corrente contínua.

Figura 68 – Condição ótima prevista pelo modelo quadrático para corrente pulsada.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 69 – Condição ótima prevista pelo modelo quadrático para corrente contínua.



Fonte: elaborado pelo autor.

#### 5.2.4 Tratamento de água bruta

A partir das condições ótimas encontradas pela função de deseabilidade, uma amostra de água de um reservatório Gavião localizado na região metropolitana de Fortaleza/CE, Brasil. A amostra foi coletada no mês de maio de 2017, foi submetida ao tratamento de eletrocoagulação com os dois tipos de corrente, usando a densidade de corrente  $25 \text{ A m}^{-2}$ , taxa de agitação  $600 \text{ rpm}$  e espaçamento de eletrodos de  $4,8 \text{ mm}$ . A eficiência do processo foi avaliada através dos parâmetros cor aparente e verdadeira, carbono orgânico dissolvido (COD), espectro de absorção UV-Vis e energia elétrica consumida.

As remoções de cor aparente e verdadeira tiveram comportamentos semelhantes para os dois modos de correntes, com uma ligeira melhoria com o uso da corrente contínua. As cores aparentes e verdadeiras finais para corrente contínua foram  $14,15 \text{ uH}$  (80,3% de remoção) e  $11,2 \text{ uH}$  (82,5% de remoção), respectivamente, e para a corrente pulsada foram  $18,6 \text{ uH}$  (75,7% de remoção) e  $13,4 \text{ uH}$  (78,4% de remoção) para cor aparente e cor verdadeira, respectivamente, Figura 70.

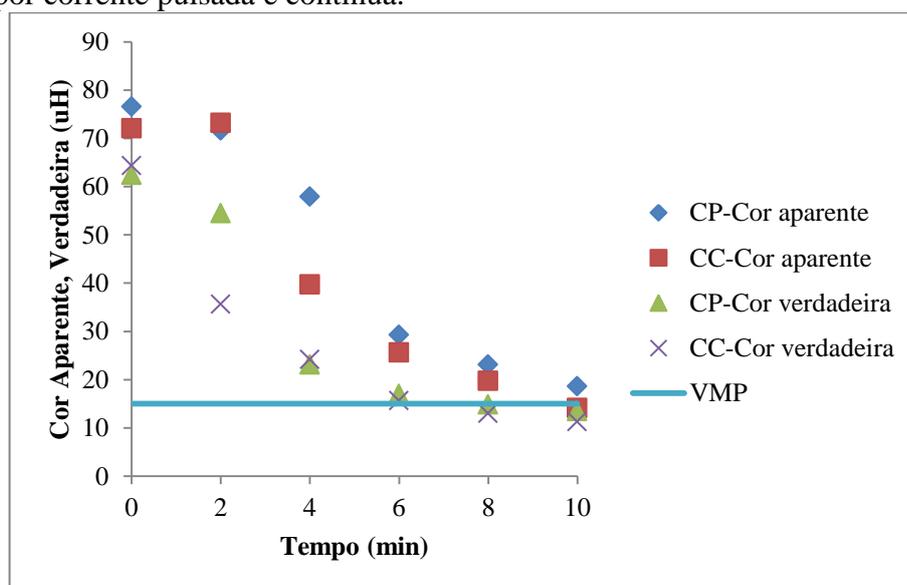
A corrente contínua também foi ligeiramente mais eficiente do que a corrente pulsada na remoção de COD, com a eficiência de 42,6% e 35,4% para a corrente contínua e

pulsada, respectivamente, Figura 71. Mohora e colaboradores (2014), em seus estudos de eletrocoagulação na remoção de MON em água subterrânea, conseguiram 70% de remoção de COD. Feng e colaboradores (2007) conseguiram 97,8% de remoção de ácido húmico de água subterrânea usando eletrodos de alumínio.

O espectro de absorção UV-Vis obtido a partir das amostras mostrou uma diminuição considerável de absorção em toda região do espectro (190 a 800 nm) ao longo dos tratamentos, Figura 72.

Apesar das pequenas diferenças nas remoções das cores aparente e real, e remoção de COD entre os dois modos de corrente, as energias elétricas consumidas foram bastante diferentes, sendo  $0,2808 \text{ kWh m}^{-3}$  para corrente pulsada e  $0,8808 \text{ kWh m}^{-3}$  para corrente contínua, mostrando uma economia de energia elétrica de quase 70% no uso da corrente pulsada.

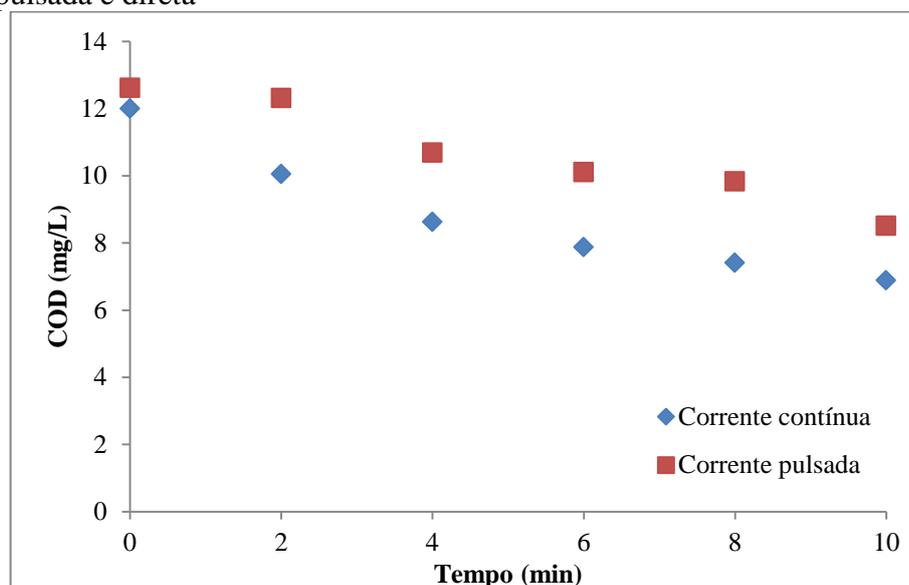
Figura 70 – Perfil da remoção de cor aparente e verdadeira da água bruta por corrente pulsada e contínua.



Fonte: elaborado pelo autor.

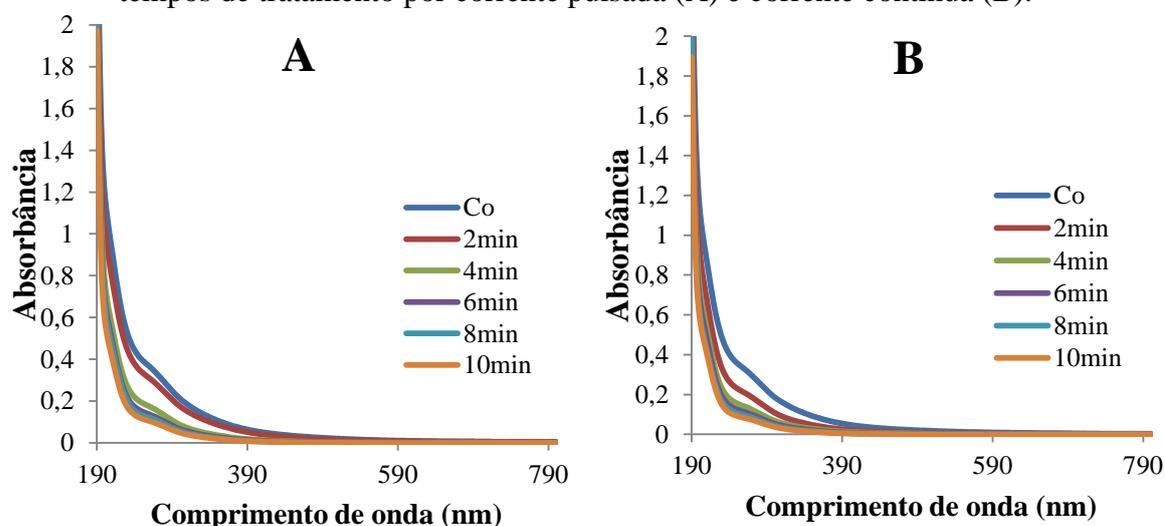
Legenda: VMP - Valor máximo permitido de acordo com a Portaria MS nº 2914 (BRASIL, 2011).

Figura 71 – Perfil da remoção de COD da água bruta por corrente pulsada e direta



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 72 – Espectro de absorção UV-Vis da amostra após diferentes tempos de tratamento por corrente pulsada (A) e corrente contínua (B).



Fonte: elaborado pelo Autor.

### 5.3 Experimentos de eletro-oxidação/ozonização em amostra de água bruta

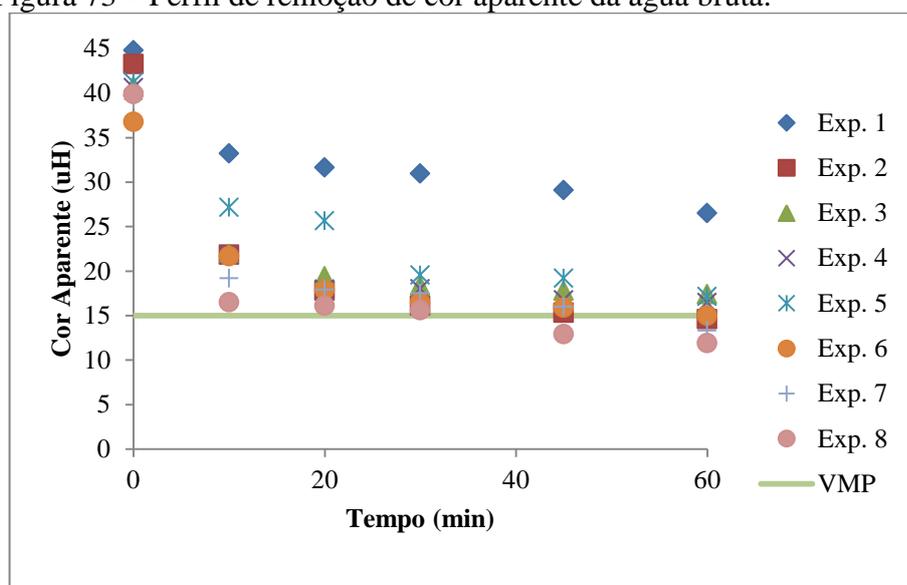
As Figuras 73 e 74 mostram o comportamento da cor aparente e verdadeira durante as aplicações dos experimentos de eletro-oxidação/ozonização em amostra de água bruta. Observa-se em todos os experimentos houve uma maior taxa de remoção de cor aparente logo nos primeiros dez minutos. O experimento número 1 foi o que apresentou menor eficiência de remoção de cor aparente, que pode ser explicado pela menor densidade de

corrente elétrica e sem adição de ozônio usando corrente pulsada. Os valores de remoção de cor aparente e cor verdadeira mostram que o experimento No. 8 obteve uma melhor eficiência, onde foi aplicado maior densidade de corrente elétrica, ozônio e corrente contínua.

Os experimentos No. 2 e 7 tiveram resultados semelhantes. A Portaria 2914 data do Ministério da Saúde estabelece um valor máximo de cor aparente 15 uH. Sendo assim, apenas os experimentos 2, 6, 7 e 8 alcançaram o valor estabelecido pela portaria. Os valores de porcentagem de remoção da cor aparente foram na faixa de 40,85-70,18%, e podem ser observados na Tabela 17.

A remoção de cor verdadeira apresentou comportamento semelhante à remoção de cor aparente, onde novamente o experimento No. 8 obteve a melhor eficiência. Sendo os valores de porcentagem de remoção entre 47,09-80,07%.

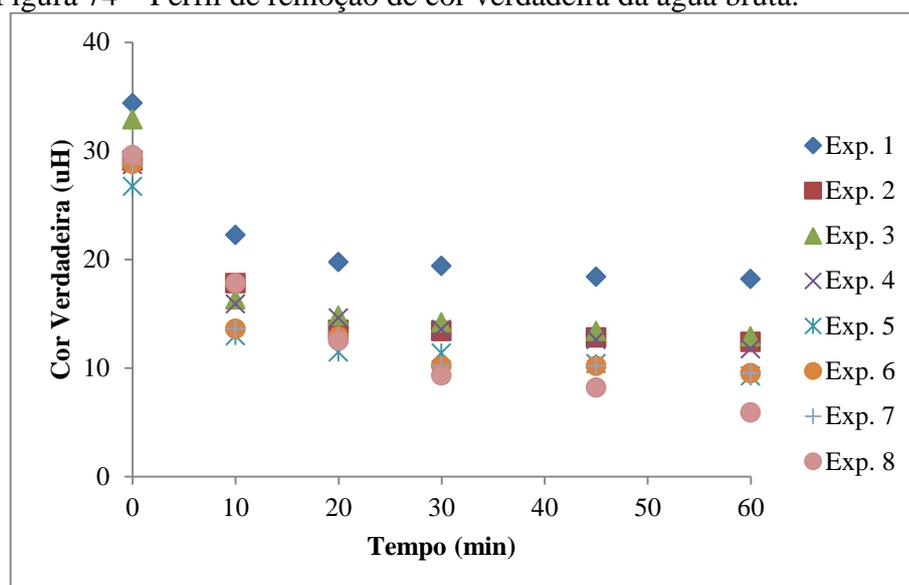
Figura 73 – Perfil de remoção de cor aparente da água bruta.



Fonte: elaborado pelo autor.

Legenda: VMP - Valor máximo permitido de acordo com a Portaria n° 2914 MS (BRASIL, 2011).

Figura 74 – Perfil de remoção de cor verdadeira da água bruta.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 6 – Valores iniciais e finais dos parâmetros e porcentagem de remoção (% R).

	Cor Aparente (uH)							
	Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4	Exp.5	Exp.6	Exp.7	Exp.8
Inicial	44,80	43,25	40,75	40,60	41,20	41,7	39,30	39,90
Final	26,50	14,60	17,40	16,45	17,15	15,00	13,30	11,90
% R	40,85	66,24	57,30	59,48	58,37	64,02	66,16	70,18
	Cor Verdadeira (uH)							
Inicial	34,40	29,10	32,90	28,70	26,70	24,70	28,80	29,60
Final	18,20	12,40	12,90	11,75	9,25	7,85	9,50	5,90
% R	47,09	57,39	60,79	59,06	65,36	68,22	67,01	80,07
	COD (mg/L)							
Inicial	12,54	11,90	11,92	12,55	13,40	13,04	13,90	13,71
Final	12,34	11,49	10,99	11,27	11,89	11,50	12,04	11,56
% R	1,55	3,41	7,83	10,20	11,24	11,81	13,42	15,69
	Turbidez (uT)							
Inicial	9,55	8,57	8,82	7,18	7,26	8,05	7,11	8,78
Final	6,18	4,54	3,79	2,79	3,17	1,69	1,97	1,85
% R	35,25	47,08	57,01	61,18	56,37	79,06	72,29	78,93

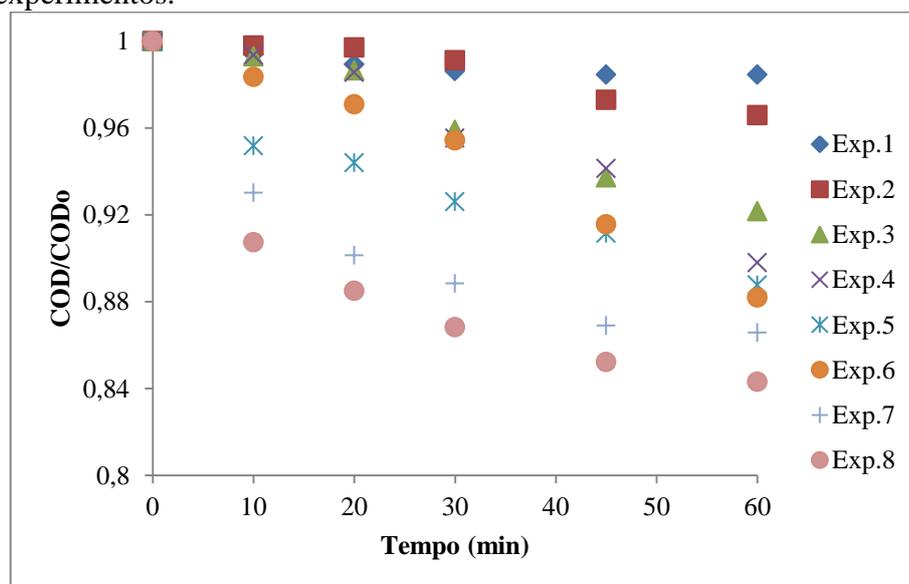
Fonte: elaborado pelo autor.

Ao contrário da remoção de cor aparente e verdadeira, a remoção de COD não obteve boas porcentagens de remoção, sendo a maior eficiência, 15,69%, alcançada com o experimento No. 8, Figura 75. Ao aumentar a densidade de corrente elétrica houve um aumento na remoção de COD nos dois modos de corrente elétrica.

O uso do ozônio também promoveu uma melhor remoção de COD, quando comparados os experimentos de mesma densidade de corrente elétrica. A corrente contínua obteve melhores remoção de COD do que a corrente pulsada, o qual pode ser explicado pela maior quantidade de corrente elétrica aplicada ao processo, pois a corrente pulsada tem a mesma densidade de corrente elétrica da corrente contínua apenas em certos momentos. Assim, a corrente contínua gerou mais espécies oxidantes no meio.

Os valores alcançados da remoção de cor verdadeira e COD indicam que os compostos, que conferiam cor a solução, tiveram suas ligações (grupo cromóforos) provavelmente “quebradas” ao ponto de reduzir a cor, mas não foram completamente mineralizados. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato que os eletrodos de Ru são conhecidos como ânodo ativo, e o mecanismo de reação ocorre pela formação de um óxido ( $MO_{x+1}$ ), eq. 11, o qual não promove a completa combustão da matéria orgânica. (LABIADH et al., 2016).

Figura 75 – Comportamento de remoção de COD ao longo dos experimentos.

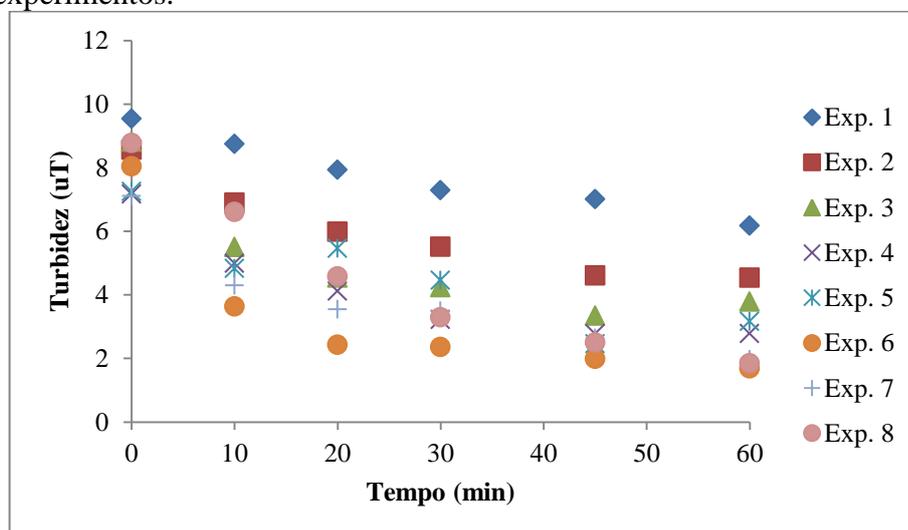


Fonte: elaborado pelo autor.

Em relação à contribuição do ozônio na clarificação da água bruta, pode-se observar que o uso do ozônio promoveu certo ganho, quando se compara dois experimentos

que só diferenciam na presença do ozônio. Uma possível explicação para a pouca influência do ozônio, na remoção de cor verdadeira e COD, foi o curto tempo de contato entre o ozônio e a matéria orgânica, pois rapidamente as bolhas de ozônio foram para a superfície da amostra. Contudo, as bolhas do ozônio ajudaram a flotação de material suspensos, o que ajudou na remoção de turbidez da amostra, como pode ser observado pela Figura 76 e a Tabela 6, onde as porcentagens de remoção de turbidez foram maiores nos experimentos na presença de ozônio comparadas aos experimentos sem ozônio usando a mesma densidade de corrente elétrica.

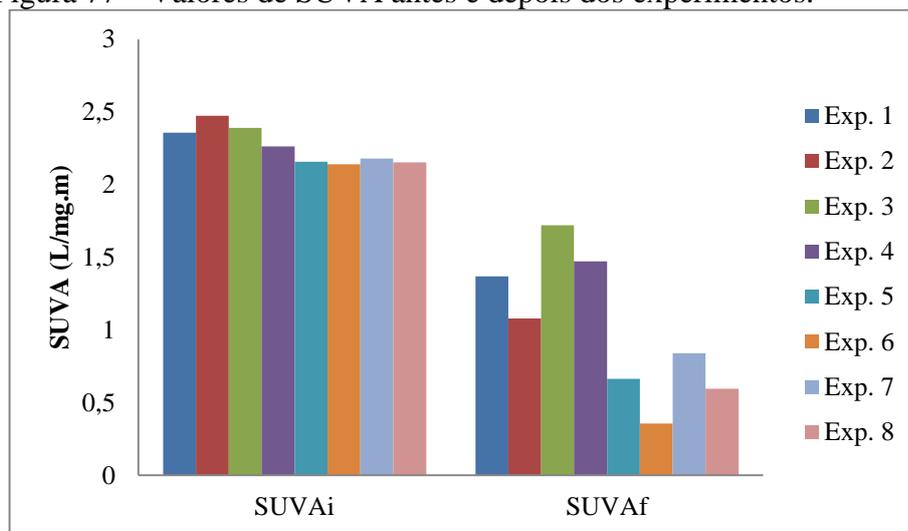
Figura 76 – Comportamento de remoção de turbidez ao longo dos experimentos.



Fonte: elaborado pelo autor.

O SUVA fornece uma medida quantitativa do teor de aromaticidade e fração húmica de matéria orgânica natural (HUA; RECKHOW; ABUSALLOUT, 2015). Os resultados obtidos mostraram que houve redução nos valores de SUVA em todos os experimentos, Figura 77.

Figura 77 – Valores de SUVA antes e depois dos experimentos.



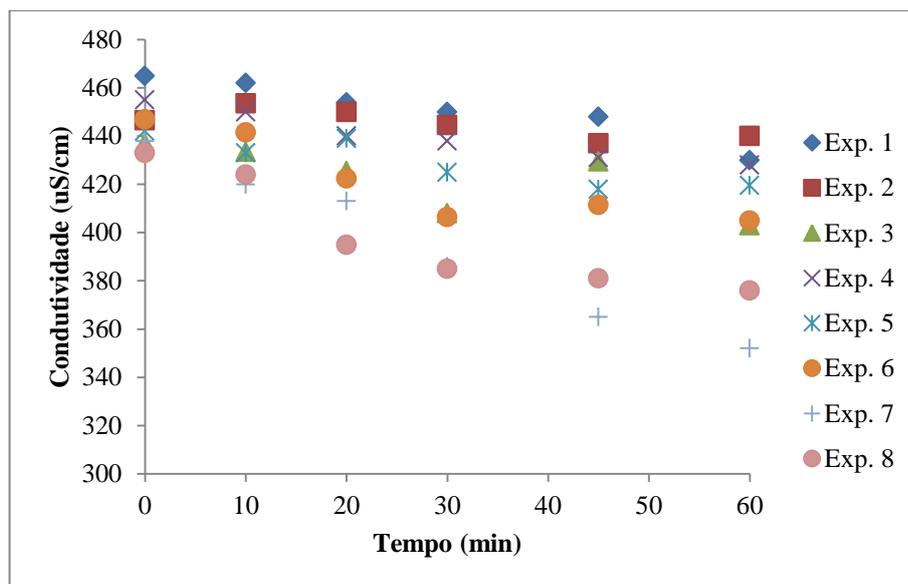
Fonte: elaborado pelo autor.

A condutividade da amostra para cada experimento durante o tratamento é mostrada na Figura 78. Em todos os experimentos houve diminuição da condutividade ao longo do tratamento, sendo mais pronunciada nos experimentos usando corrente contínua (exp. 5-8). Essa diminuição pode ter sido pelo fato de que o cloreto presente na amostra tenha sofrido oxidação no ânodo, gerando o gás cloro que ao chegar ao seio da solução formou o ácido hipocloroso/hipoclorito ( $\text{HClO}/\text{ClO}^-$ ), eqs. 21-23.

A formação do ácido hipocloroso foi constatada pela formação de uma banda de absorção com o máximo de absorção em 290 nm, Figura 79. Nos experimentos 7 e 8 ocorreram as maiores bandas de absorção provocadas pela maior densidade de corrente elétrica aplicada nesses experimentos. Santos e colaboradores (2010) observaram essa mesma formação de uma banda de absorção com o máximo em 290 nm nos seus experimentos usando eletrodos  $\text{Ti}/\text{RuO}_2$  e  $\text{NaCl}$  como eletrólito (SANTOS; AFONSO; DUTRA, 2010). A banda torna-se mais evidente a partir do experimento 3, sendo os experimentos ausente de ozônio os quais apresentaram maiores intensidades de absorção das bandas, com a possibilidade do ozônio presente pode ter reagido com  $\text{ClO}^-$  gerando cloreto, eq. 31 (PAPROCKI et al., 2010). A formação das espécies oxidantes  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$  pode ter auxiliado na remoção de cor e COD.

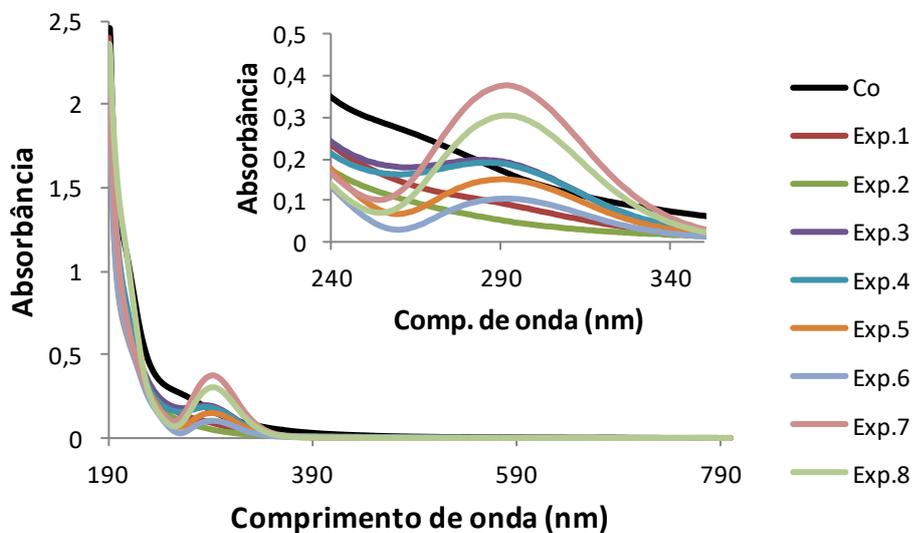


Figura 78 – Comportamento da condutividade ao longo de experimentos.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 79 – Espectro de absorção UV-Vis de água bruta após 60 minutos dos experimentos.



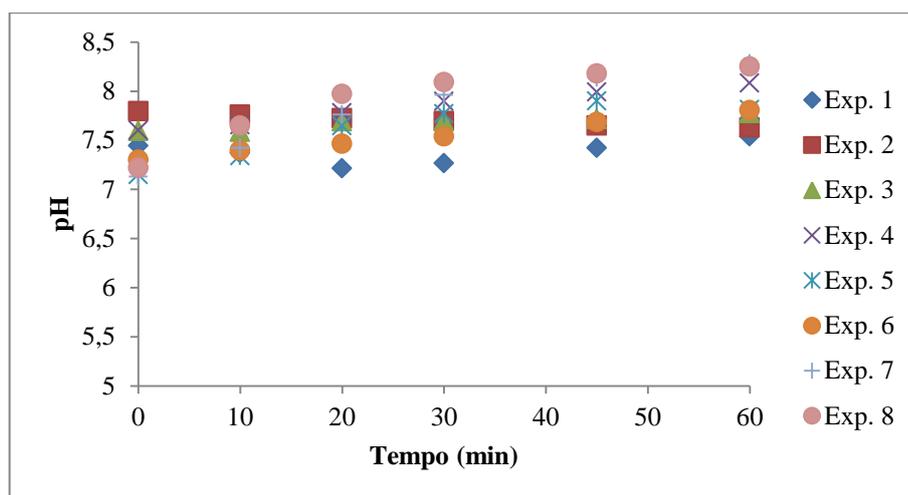
Fonte: elaborado pelo autor.

O pH influencia diretamente no equilíbrio das espécies no meio. A Figura 80 mostra o comportamento do pH durante os experimentos. Praticamente em todos os experimentos houve um aumento no pH da amostra, possivelmente pela redução da molécula da água no cátodo e pela reação do  $\text{ClO}^-$  com a água, eq. 2 e 26

É bem sabido que o ácido hipocloroso é um ácido fraco, tendo uma constante de dissociação  $3,0 \times 10^{-8}$  (pKa 7,49), eq. 23, onde valores de pH menores que pKa a espécie

majoritária é o ácido hipocloroso e valores de pH maiores que pKa a espécie majoritária será o ânion hipocloroso. Os potenciais de redução ( $E^{\circ}$ ) para o ácido hipocloroso e para o ânion hipoclorito são 1,49 e 0,89 V, respectivamente. Assim o ácido hipocloroso tem um poder oxidante maior do que o ânion hipocloroso.

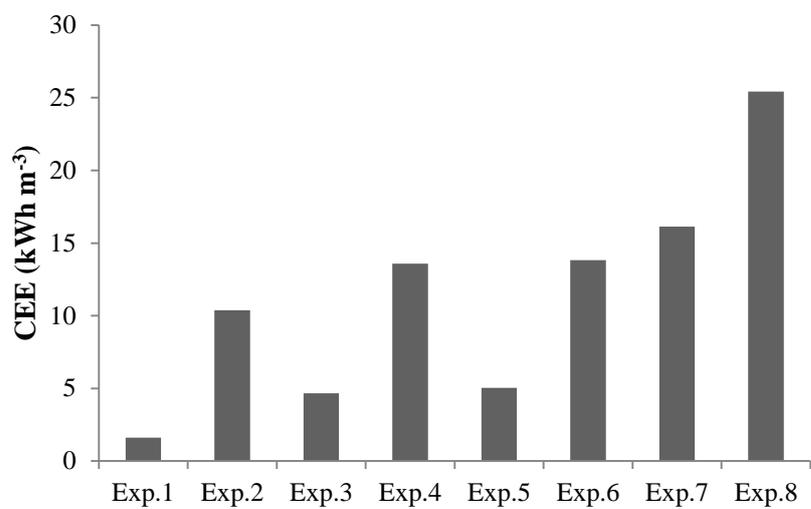
Figura 80 – Comportamento do pH ao longo de experimentos.



Fonte: elaborado pelo autor.

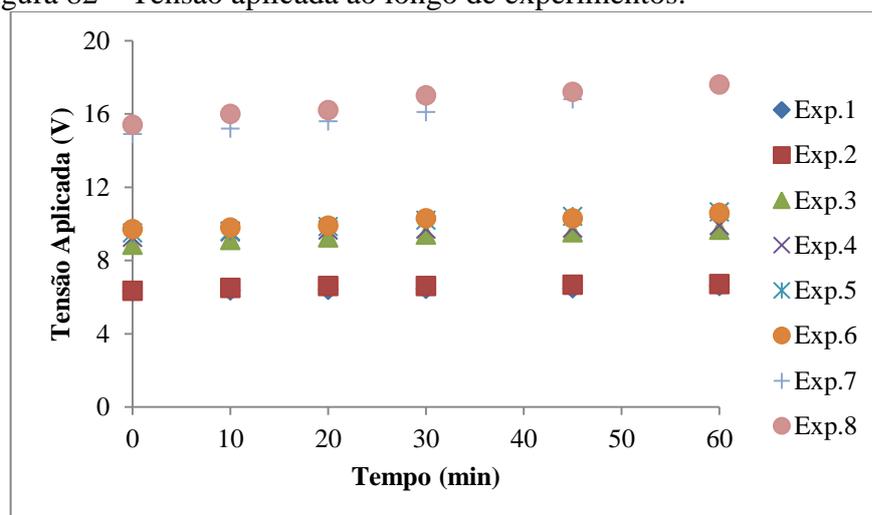
As técnicas de tratamento de água sempre buscam a melhor remoção do contaminante sem esquecer os custos energéticos envolvidos. A energia elétrica consumida para os experimentos foi monitorada, e os resultados são mostrados nas Figuras 81 e 82. Os experimentos com corrente pulsada tiveram menores valores de consumo de energia elétrica comparadas aos valores dos experimentos de corrente contínua nas mesmas densidades de corrente elétrica. A Figura 82 mostra a tensão aplicada a cada experimento, e observa-se que as maiores tensões foram para os experimentos No. 7 e 8, devido a uma maior densidade de corrente elétrica usada. De acordo com a lei de Ohm, um condutor com uma determinada resistência, a corrente elétrica é proporcional à tensão aplicada. O uso do ozônio causou um aumento na energia elétrica consumida.

Figura 81 – Consumo de energia elétrica consumida para cada experimento.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 82 – Tensão aplicada ao longo de experimentos.



Fonte: elaborado pelo autor.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos experimentos realizados, suportam as conclusões sobre o desempenho da aplicação da eletro-oxidação por corrente pulsada, onde foi avaliado a influência de parâmetros elétricos e físico-químicos na remoção de matéria orgânica natural (MON) de amostra sintética.

Concluiu-se que não houve diferenças significativas entre as frequências estudadas e corrente contínua (CC) na remoção de cor e carbono orgânico dissolvido (COD). Embora, no aspecto da energia elétrica consumida (CEE), houve diferença, como no caso do efeito da densidade de corrente em  $144,4 \text{ A m}^{-2}$ , que com o aumento da frequência aumenta a energia elétrica consumida, sendo uma diferença de 15% entre 1 kHz e CC.

Para a condutividade eletrolítica, concentração de cloreto, espectro de absorção UV-Vis e potencial de oxiredução, os resultados foram praticamente iguais entre frequências e CC. Esses parâmetros só foram influenciados quando houve mudanças nas variáveis estudadas.

O circuito eletrônico utilizado atendeu parcialmente, visto que foi possível produzir as frequências de estudo, contudo, as formas do pulso para a maioria das frequências estudadas, apresentaram-se de forma não quadrada, dificultando a interpretação dos resultados, bem como afirmar se categoricamente que a frequência influencia ou não o processo.

O processo de eletrocoagulação/flotação demonstrou ser capaz de remover a matéria orgânica natural das amostras aquosas. Os resultados do planejamento experimental mostraram que o menor valor da cor aparente final (CAF) foi alcançado usando corrente contínua (10,8 uH) e a menor CCE foi obtida usando corrente pulsada ( $0,036 \text{ kWh m}^{-3}$ ). Em geral, o uso da corrente pulsada forneceu mais valores CAF abaixo de 15 uH do que a CC. Os valores mais baixos de CEE também foram obtidos com a corrente pulsada (CP). Esta diferença entre os dois modos atuais foi confirmada com a função de desejabilidade, onde a CP atingiu valores mais baixos de CAF e  $E_c$  (18,18 uH e  $0,428 \text{ kWh m}^{-3}$ ).

A aplicação das melhores condições, encontradas pela função desejável para os dois modos de correntes, no tratamento da água bruta, mostrou que a corrente contínua obteve melhores remoções de cor aparente (82,51%) e verdadeira (78,46%), e remoção de DOC (42,61%) do que a corrente pulsada, mas o uso da corrente pulsada proporcionou uma economia de quase 70% na  $E_c$  em comparação com a corrente contínua.

A partir dos resultados obtidos da remoção de cor aparente e verdadeira, remoção de COD e  $E_c$ , a melhor condição a ser recomendada é a utilização de corrente pulsada, densidade de corrente  $25 \text{ A m}^{-2}$ , taxa de agitação de 600 rpm e espaçamento de eletrodos de 4,8 mm.

Na aplicação da eletro-oxidação/ozonização em água bruta, o uso da CC com ou sem ozônio propiciou uma melhor remoção de cor verdadeira, cor aparente, COD e turbidez, obtendo valores de cor aparente abaixo do valor máximo permitido pela legislação brasileira (15 uH). A vantagem do uso da CP foi pela obtenção de uma menor CEE. A matéria orgânica (COD) não foi mineralizada por completa, apenas se convertendo, como mostraram os resultados de SUVA e os espectros de absorção UV-Vis.

## REFERÊNCIAS

- ABDALA NETO, E. F.; AQUINO, M. D. Fotocatálise heterogênea associada a eletro-oxidação no pré-tratamento de água eutrofizada em uma estação piloto de tratamento de água. **Revista AIDIS**, [s.l.], v. 5, n. 3, p. 11–19, 2012.
- AL-OMARI, A. et al. A review on formation and decay kinetics of trihalomethanes in water of different qualities. **Clean - Soil, Air, Water**, [s.l.], v. 42, n. 12, p. 1687–1700, 2014.
- AL-QAIM, F. F. et al. Removal of caffeine from aqueous solution by indirect electrochemical oxidation using a graphite-PVC composite electrode: A role of hypochlorite ion as an oxidising agent. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 300, p. 387–397, 2015.
- AMATORE, C.; BERTHOU, M.; HÉBERT, S. Fundamental principles of electrochemical ohmic heating of solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 457, p. 191–203, 1998.
- AN, C. et al. Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 579, p. 537–556, fev. 2017.
- ATTOUR, A. et al. Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 123, p. 124–129, 2014.
- BAYAR, S. et al. The effect of stirring speed and current density on removal efficiency of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method. **Desalination**, [s.l.], v. 280, n. 1–3, p. 103–107, 2011.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption: A review. **Chemosphere**, v. 166, p. 497–510, 2017.
- BOCKRIS, J. O. M. et al. On the splitting of water. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 10, n. 3, p. 179–201, 1985.
- BOND, T. et al. Disinfection by-product formation of natural organic matter surrogates and treatment by coagulation, MIEX and nanofiltration. **Water Research**, [s.l.], v. 44, n. 5, p. 1645–1653, 2010.
- BRUM, M. C.; OLIVEIRA, J. F. Removal of humic acid from water by precipitate flotation using cationic surfactants. **Minerals Engineering**, [s.l.], v. 20, n. 9 SPEC. ISS., p. 945–949, 2007.
- CAÑIZARES, P. et al. Modelling of wastewater electrocoagulation processes. Part I. General description and application to kaolin-polluted wastewaters. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 60, n. 2, p. 155–161, 2008.
- CERQUEIRA, A.; RUSSO, C.; MARQUES, M. R. C. Electroflocculation for textile wastewater treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 26, n. 4, p. 659–668, 2009.

CHAPLIN, B. P. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. **Environmental science. Processes & impacts**, [s.l.], v. 16, n. 6, p. 1182–203, 2014.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 38, n. 1, p. 11–41, 2004.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L. Novel electrode system for electroflotation of wastewater. **Environmental Science and Technology**, [s.l.], v. 36, n. 4, p. 778–783, 2002.

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 39, n. 11–12, p. 1857–1862, 1994.

DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de Terras Raras. **Química Nova**, [s.l.], v. 38, n. 5, p. 679–696, 2015.

DENARO, A. R. **Fundamentos de eletroquímica**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1974.

DROUICHE, N. et al. Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: Fluoride removal with aluminium electrodes-Characteristics of products. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 169, n. 1–3, p. 65–69, 2009.

DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 100–102, n. SUPPL., p. 475–502, 2003.

ELNENAY, A. E. M. H. et al. Treatment of drilling fluids wastewater by electrocoagulation. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s.l.], v. 26, n. 1, p. 203–208, 2017.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 90, n. 5, p. 1663–1679, 2009.

ESTEVEZ, F. DE A. **Fundamentos de limnologia**. 3ª edição ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.

FENG, Q. YAN et al. Removal of Humic Acid from Groundwater by Electrocoagulation. **Journal of China University of Mining and Technology**, [s.l.], v. 17, n. 4, p. 1–4, 2007.

FERNANDES, A. et al. Electrochemical oxidation of humic acid and sanitary landfill leachate: Influence of anode material, chloride concentration and current density. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 541, p. 282–291, 2016.

FILELLA, M. Understanding what we are measuring: Standards and quantification of natural organic matter. **Water Research**, [s.l.], v. 50, p. 287–293, 2014.

GAO, N. Y.; DENG, Y.; ZHAO, D. Ametryn degradation in the ultraviolet (UV) irradiation/hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) treatment. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v.

164, n. 2–3, p. 640–645, 2009.

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

GHERNAOUT, D. et al. Removal of humic acids by continuous electromagnetic treatment followed by electrocoagulation in batch using aluminium electrodes. **Desalination**, [s.l.], v. 238, n. 1–3, p. 295–308, 2009.

GHERNAOUT, D.; NACEUR, M. W.; AOUABED, A. On the dependence of chlorine by-products generated species formation of the electrode material and applied charge during electrochemical water treatment. **Desalination**, [s.l.], v. 270, n. 1–3, p. 9–22, 2011.

GHOROGHCHIAN, J.; BOCKRIS, J. O. Use of a homopolar generator in hydrogen production from water. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 10, n. 2, p. 101–112, 1 jan. 1985.

HAKIZIMANA, J. N. et al. Assessment of hardness, microorganism and organic matter removal from seawater by electrocoagulation as a pretreatment of desalination by reverse osmosis. **Desalination**, [s.l.], v. 393, p. 90–101, 2015.

HAKIZIMANA, J. N. et al. Hybrid electrocoagulation/electroflotation/electrodisinfection process as a pretreatment for seawater desalination. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 170, p. 530–541, 2017a.

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

HARIF, T.; KHAI, M.; ADIN, A. Electrocoagulation versus chemical coagulation: Coagulation/flocculation mechanisms and resulting floc characteristics. **Water Research**, [s.l.], v. 46, n. 10, p. 3177–3188, 2012.

HU, C. et al. Enhanced efficiency in HA removal by electrocoagulation through optimizing flocs properties: Role of current density and pH. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 175, p. 248–254, 2017.

HUA, G.; RECKHOW, D. A.; ABUSALLOUT, I. Correlation between SUVA and DBP formation during chlorination and chloramination of NOM fractions from different sources. **Chemosphere**, [s.l.], v. 130, p. 82–89, 2015.

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

KLIAUGAITE, D. et al. Electrochemical removal and recovery of humic-like substances from wastewater. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 108, p. 37–44, 2013.

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; ULU, F. Evaluation of operating parameters with respect to charge loading on the removal efficiency of arsenic from potable water by electrocoagulation.

**Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 4, n. 2, p. 1484–1494, 2016.

KOROTTA-GAMAGE, S. M.; SATHASIVAN, A. A review: Potential and challenges of biologically activated carbon to remove natural organic matter in drinking water purification process. **Chemosphere**, [s.l.], v. 167, p. 120–138, 2017.

KYZAS, G. Z.; MATIS, K. A. Electroflotation process: A review. **Journal of Molecular Liquids**, [s.l.], v. 220, p. 657–664, 2016.

LABIADH, L. et al. Comparative depollution of Methyl Orange aqueous solutions by electrochemical incineration using TiRuSnO<sub>2</sub>, BDD and PbO<sub>2</sub> as high oxidation power anodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 766, p. 94–99, 2016.

LEVCHUK, I.; RUEDA MÁRQUEZ, J. J.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter (NOM) from water by ion exchange – A review. **Chemosphere**, [s.l.], v. 192, p. 90–104, 2017.

LING, Y. et al. Continuous treatment of biologically treated textile effluent using a multi-cell electrochemical reactor. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 286, p. 571–577, 2016.

LOWE, J.; HOSSAIN, M. M. Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water. **Desalination**, [s.l.], v. 218, n. 1–3, p. 343–354, 2008.

LU, Z. et al. Electrochemical decrease of sulfide in sewage by pulsed power supply. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 745, p. 37–43, 2015.

M ELAZZOUI, K HABOUBI, M. E. Electrocoagulation flocculation as a low-cost process for pollutants removal from urban wastewater. **Chemical Engineering Research and design**, [s.l.], v. 117, p. 614–626, 2017.

MAHARANA, D. et al. Electrochemical Degradation of Triclosan at a Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/Ce-PbO<sub>2</sub> Anode. **CLEAN - Soil, Air, Water**, [s.l.], v. 43, p. 958–966, 2015.

MANSOORIAN, H. J.; MAHVI, A. H.; JAFARI, A. J. Removal of lead and zinc from battery industry wastewater using electrocoagulation process: Influence of direct and alternating current by using iron and stainless steel rod electrodes. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 135, p. 165–175, 2014.

MARTÍNEZ-VILLAFANE, J. F.; MONTERO-OCAMPO, C.; GARCÍA-LARA, A. M. Energy and electrode consumption analysis of electrocoagulation for the removal of arsenic from underground water. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 172, n. 2–3, p. 1617–1622, 2009.

MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 159, n. 2, p. 189–197, set. 2010.

MOHORA, E. et al. Removal of natural organic matter and arsenic from water by electrocoagulation/flotation continuous flow reactor. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 235–236, p. 257–264, 2012.

MOHORA, E. et al. Removal of arsenic from groundwater rich in natural organic matter (NOM) by continuous electrocoagulation/flocculation (ECF). **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 136, p. 150–156, 2014.

MOLLAH, M. Y. A. et al. Electrocoagulation ( EC ) — science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 84, p. 29–41, 2001.

MOLLAH, M. Y. A et al. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, n. 1–3, p. 199–210, 2004.

MOTHEO, A. J.; PINHEDO, L. Electrochemical degradation of humic acid. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 256, n. 1, p. 67–76, 2000.

MOUEDHEN, G. et al. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 150, n. 1, p. 124–135, 2008.

MOUSSA, D. T. et al. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 186, p. 24–41, 2017.

NIE, Y. et al. Degradation characteristics of humic acid over iron oxides/Fe<sub>0</sub> core-shell nanoparticles with UVA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 173, n. 1–3, p. 474–479, 2010.

PAN, Y. et al. Characterization of natural organic matter in drinking water: Sample preparation and analytical approaches. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 12, p. 23–30, 2016.

PANIZZA, M. et al. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 507, p. 206–214, 2001.

PAPROCKI, A. et al. Ozonation of azo dye Acid Black 1 under the suppression effect by chloride ion. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 21, n. 3, p. 452–460, 2010.

PARSA, J. B.; REZAEI, M.; SOLEYMANI, A. R. Electrochemical oxidation of an azo dye in aqueous media investigation of operational parameters and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 168, n. 2–3, p. 997–1003, 2009.

PEREIRA, G. F. et al. Comparative electrochemical degradation of the herbicide tebuthiuron using a flow cell with a boron-doped diamond anode and identifying degradation intermediates. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 247, p. 860–870, 2017.

PINHEDO, L. et al. Photoelectrochemical degradation of humic acid on a (TiO<sub>2</sub>)<sub>0.7</sub>(RuO<sub>2</sub>)<sub>0.3</sub> dimensionally stable anode. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 57, n. 2, p. 75–81, 2005.

RODRIGUES, A. et al. Quantification of humic acids in surface water: effects of divalent cations, pH, and filtration. **Journal of environmental monitoring : JEM**, [s.l.], v. 11, n. 2, p. 377–382, 2009.

SADIQ, R.; RODRIGUEZ, M. J. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: A review. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 321, n. 1–3, p. 21–46, 2004.

SAMET, Y. et al. Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 161, n. 1–2, p. 167–172, 2010.

SAMPAIO, Vitor Cochrane Santiago. **Pré tratamento de água para abastecimento humano utilizando processo eletrolítico por corrente contínua pulsada**. 2016. 147 f. Tese (Doutorado em Saneamento Ambiental) - Pósgraduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

SANTOS, I. D.; AFONSO, J. C.; DUTRA, A. J. B. Behavior of a Ti/RuO<sub>2</sub> anode in concentrated chloride medium for phenol and their chlorinated intermediates electrooxidation. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 76, n. 2, p. 151–157, 2010.

SANTOS, I. D.; DEZOTTI, M.; DUTRA, A. J. B. Electrochemical treatment of effluents from petroleum industry using a Ti/RuO<sub>2</sub> anode. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 226, p. 293–299, 2013.

SARDARI, K. et al. Aluminum electrocoagulation followed by forward osmosis for treating hydraulic fracturing produced waters. **Desalination**, [s.l.], v. 428, n. November 2017, p. 172–181, 2018.

SCIALDONE, O. et al. Electrochemical oxidation of organics in water: Role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl. **Water Research**, [s.l.], v. 43, n. 8, p. 2260–2272, 2009.

SIRÉS, I. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, [s.l.], v. 21, n. 14, p. 8336–8367, 2014.

SIRTORI, C. et al. Solar photo-Fenton degradation of nalidixic acid in waters and wastewaters of different composition. Analytical assessment by LC-TOF-MS. **Water Research**, [s.l.], v. 45, n. 4, p. 1736–1744, 2011.

SO, S. H. et al. Seasonally related effects on natural organic matter characteristics from source to tap in Korea. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 592, p. 584–592, 2017.

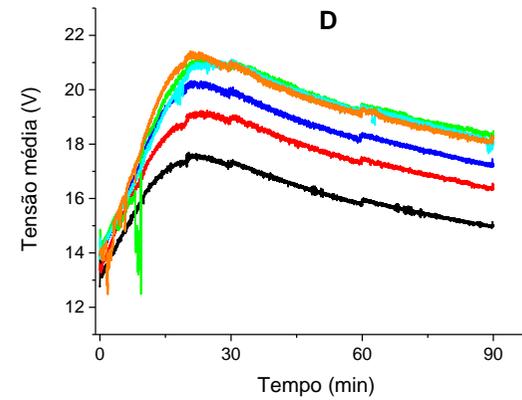
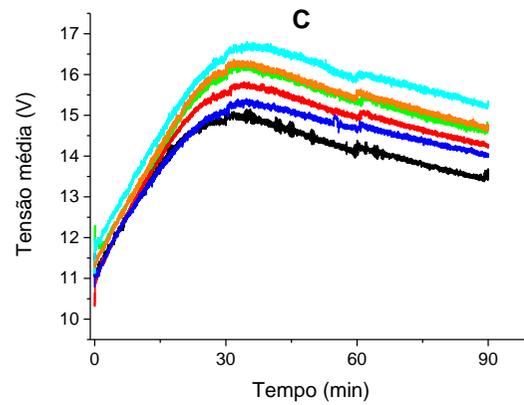
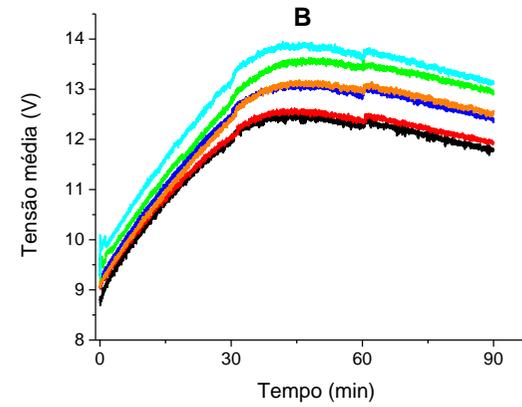
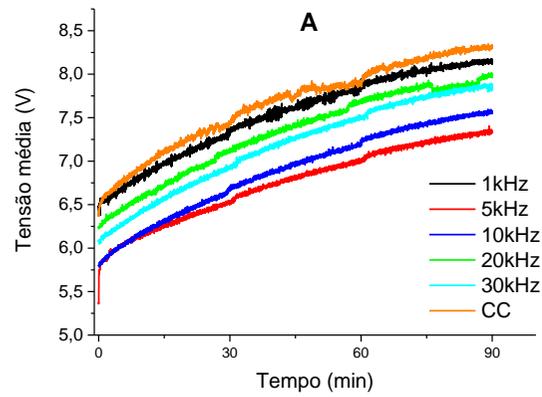
SOHN, J. et al. Disinfectant decay and disinfection by-products formation model development: Chlorination and ozonation by-products. **Water Research**, [s.l.], v. 38, n. 10, p. 2461–2478, 2004.

SZYMCZYCHA, B. et al. Diurnal and seasonal DOC and POC variability in the land-locked sea. **Oceanologia**, [s.l.], v. 59, n. 3, p. 379–388, 2017.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica - Princípios e Aplicações**. 2<sup>a</sup> Edition ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013.

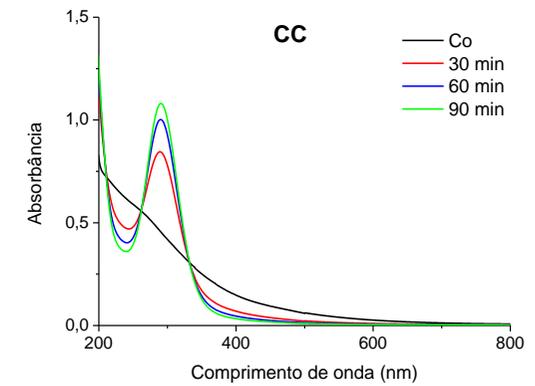
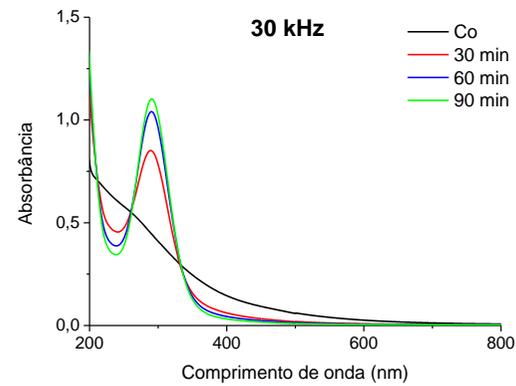
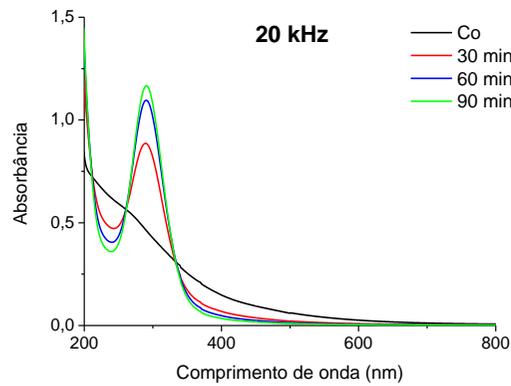
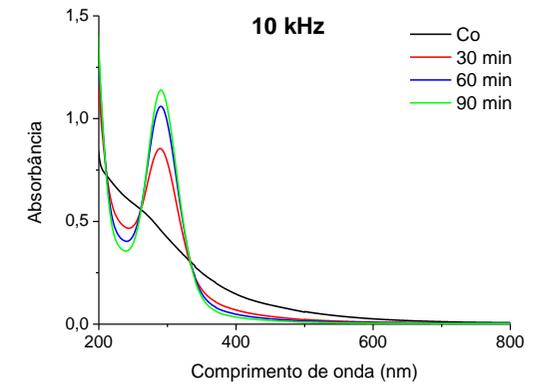
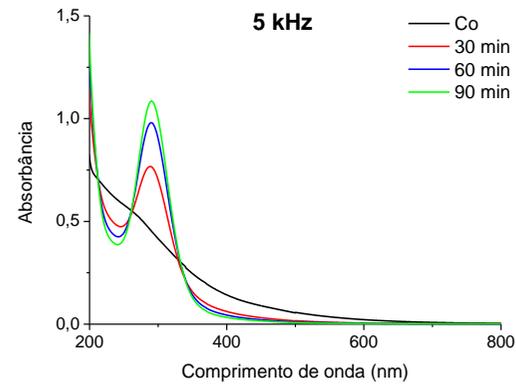
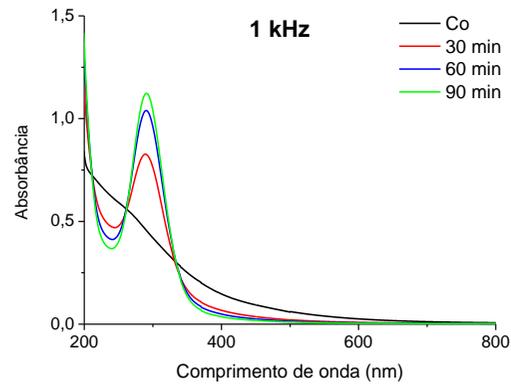
- TSEUNG, A. C. C. a Study of Gas Evolution in Teflon Bonded Porous Electrodes-III. Performance OD Teflon Pt Black Electrodes for H<sub>2</sub> Evolution. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 21, p. 315–318, 1975.
- ULU, F. et al. Removal of humic substances by electrocoagulation (EC) process and characterization of floc size growth mechanism under optimum conditions. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 133, p. 246–253, 2014.
- VEPSÄLÄINEN, M. et al. Investigations of the effects of temperature and initial sample pH on natural organic matter (NOM) removal with electrocoagulation using response surface method (RSM). **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 69, n. 3, p. 255–261, 2009.
- VEPSÄLÄINEN, M.; PULLIAINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Effect of electrochemical cell structure on natural organic matter (NOM) removal from surface water through electrocoagulation (EC). **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 99, p. 20–27, 2012.
- WAGNER, M. et al. Characterization and quantification of humic substances 2D-Fluorescence by usage of extended size exclusion chromatography. **Water Research**, [s.l.], v. 93, p. 98–109, 2016.
- WEI, J.; ZHU, X.; NI, J. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode in pulse current mode. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 56, n. 15, p. 5310–5315, 2011.
- YAVUZ, Y.; ÖGÜTVEREN, B. Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v. 207, p. 151–158, 2018.
- YILDIZ, Y. Ş.; KOPARAL, A. S.; KESKINLER, B. Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 138, n. 1–3, p. 63–72, maio 2008.

**APÊNDICE A - COMPORTAMENTO DA TENSÃO MÉDIA APLICADA PARA AS DENSIDADES DE CORRENTE COM AS FREQUÊNCIAS E CORRENTE CONTÍNUA: (A) 44,4; (B) 88,8; (C) 111,1 E (D) 144,4 A/m<sup>2</sup>**



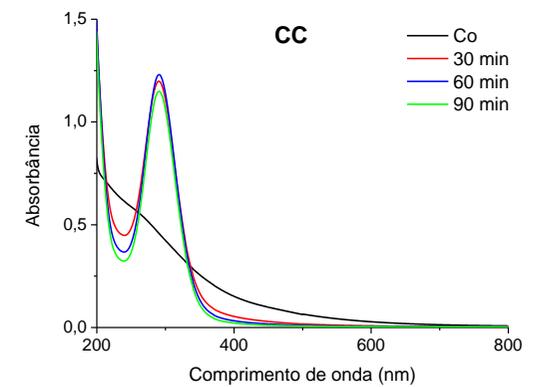
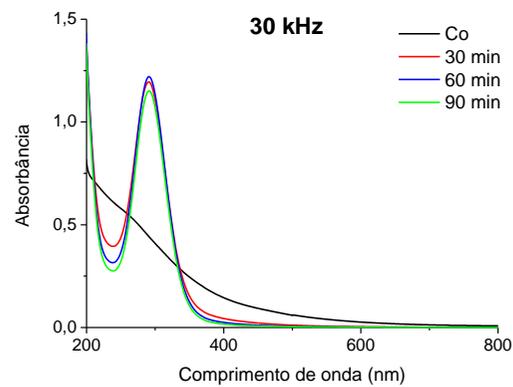
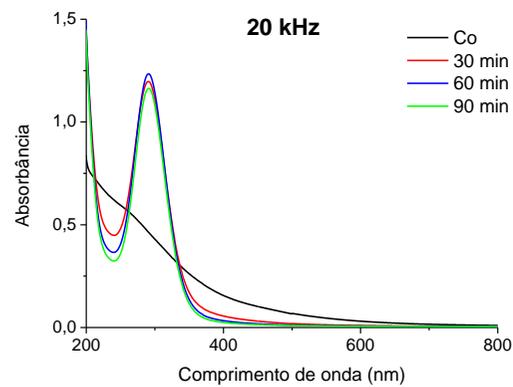
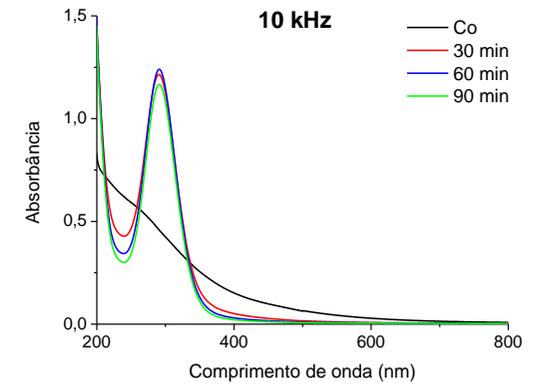
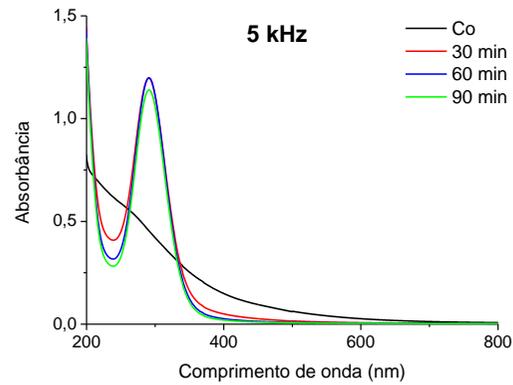
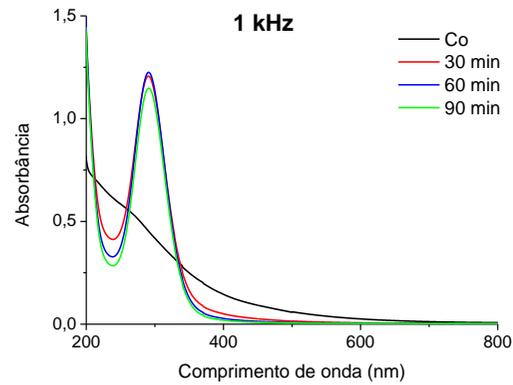
Fonte: elaborado pelo autor.

## APÊNDICE B - ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS PARA OS EXPERIMENTOS: 44,4 A/m<sup>2</sup>, 200 mg/L NaCl, 4 PLACAS E 20 mg/L ÁCIDO HÚMICO



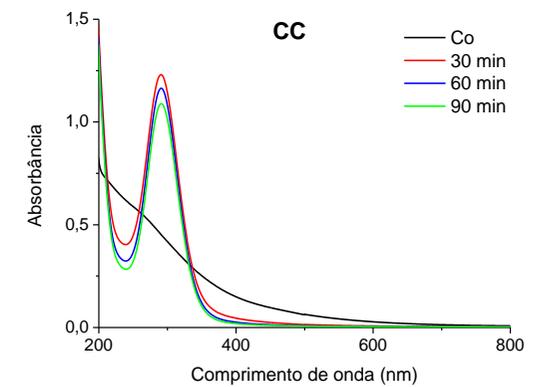
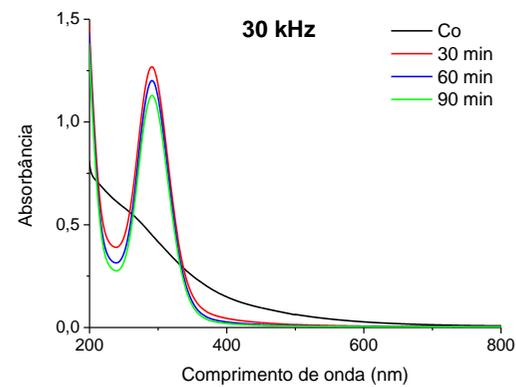
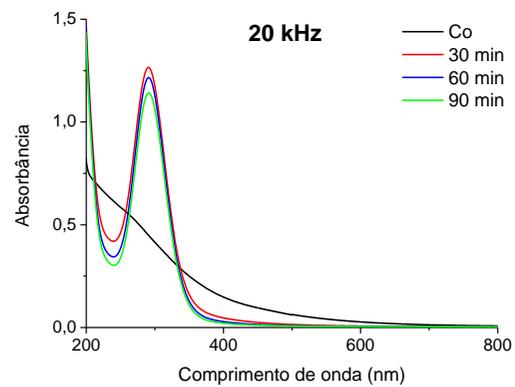
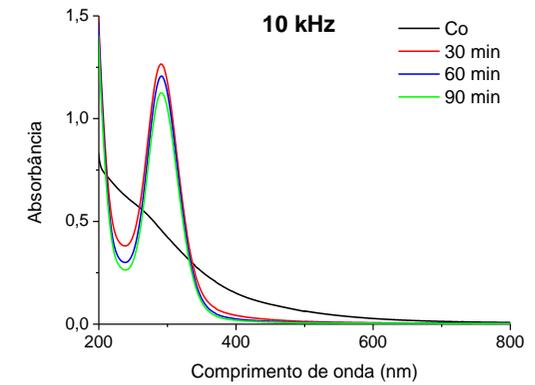
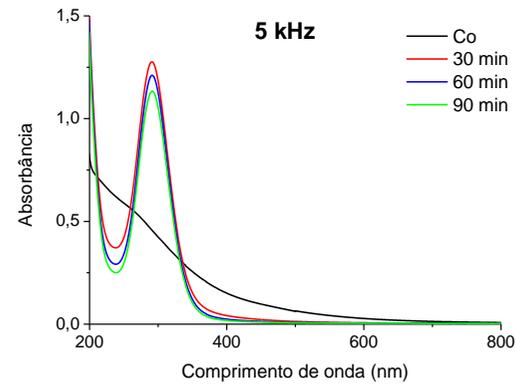
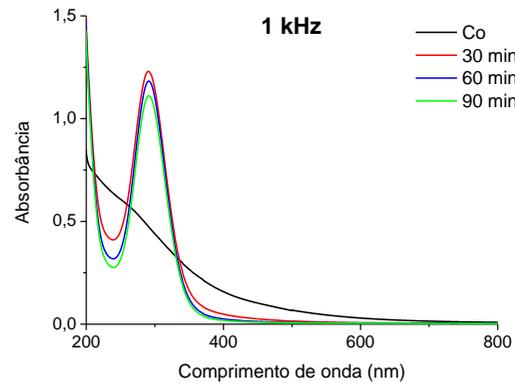
Fonte: elaborado pelo autor.

## APÊNDICE C - ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS PARA OS EXPERIMENTOS: 88,8 A/m<sup>2</sup>, 200 mg/L NaCl, 4 PLACAS E 20 mg/L ÁCIDO HÚMICO



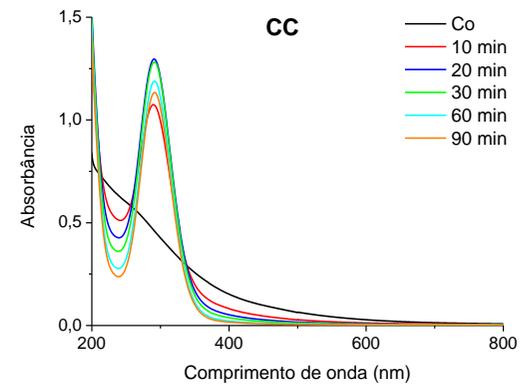
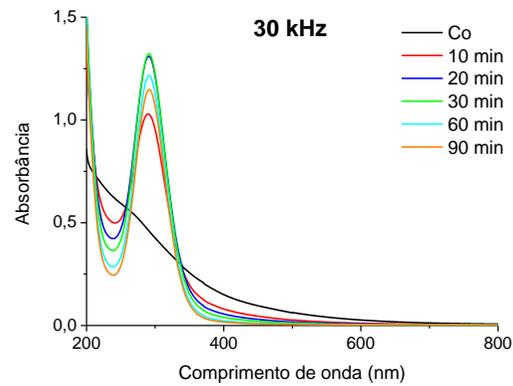
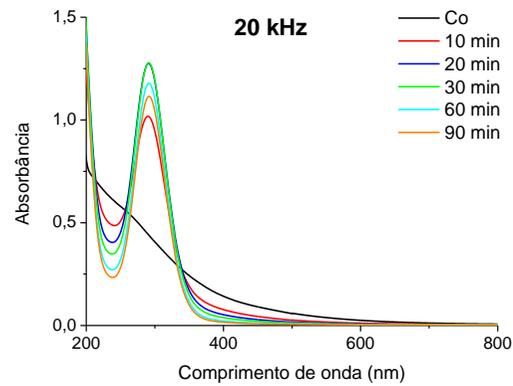
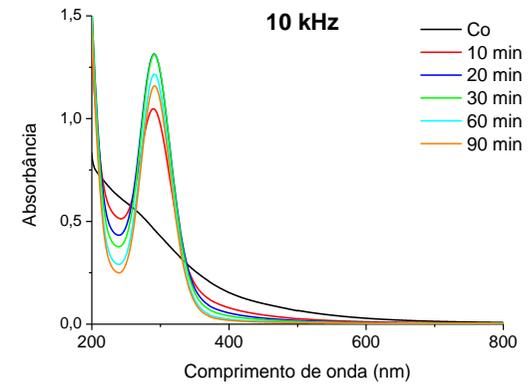
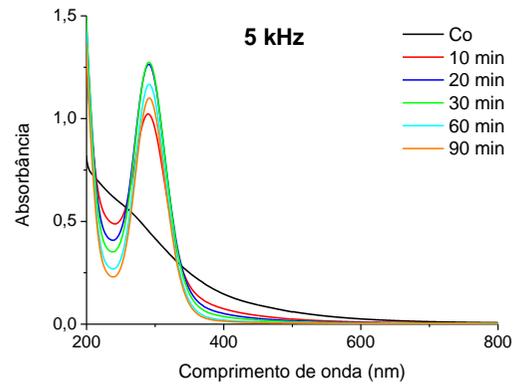
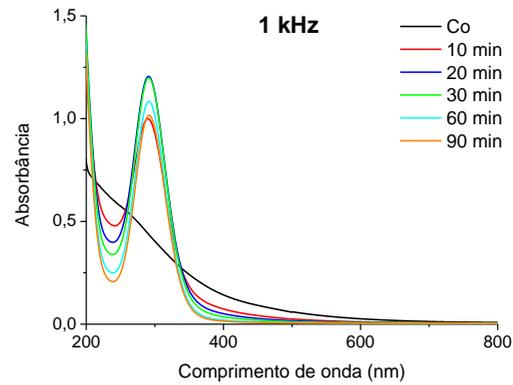
Fonte: elaborado pelo autor.

## APÊNDICE D - ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS PARA OS EXPERIMENTOS: 111,1 A/m<sup>2</sup>, 200 mg/L NaCl, 4 PLACAS e 20 mg/L ÁCIDO HÚMICO



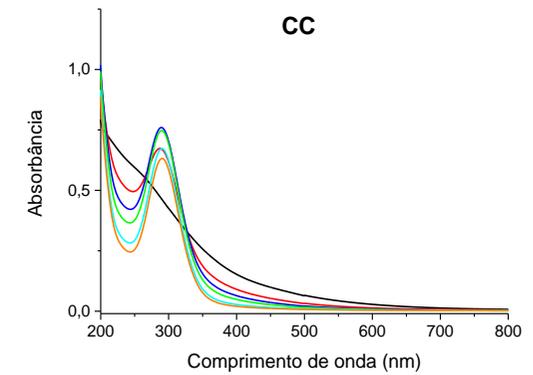
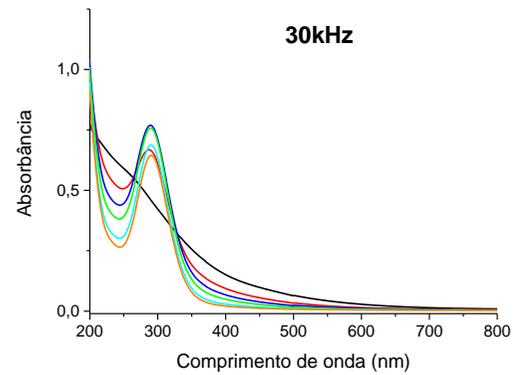
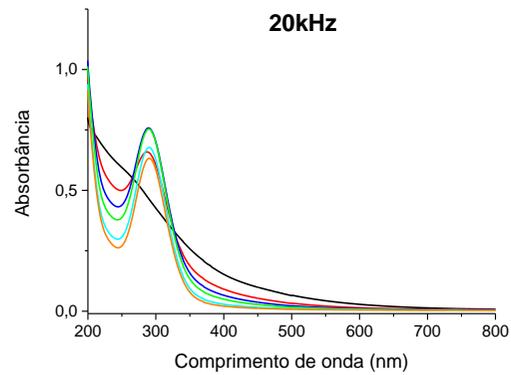
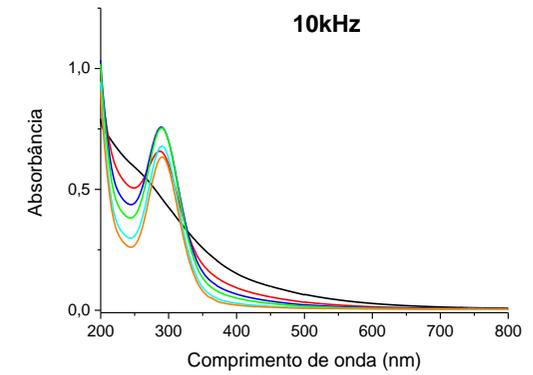
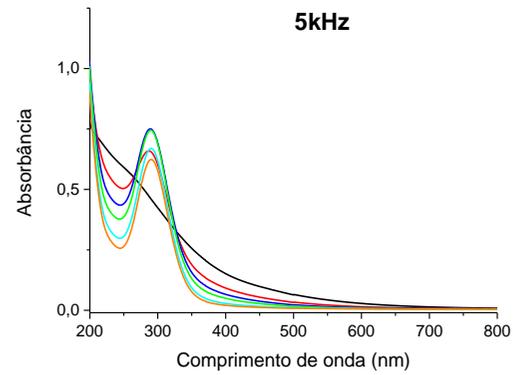
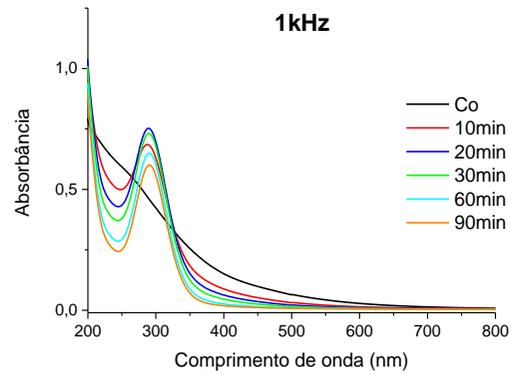
Fonte: elaborado pelo autor.

APÊNDICE E - ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS PARA OS EXPERIMENTOS: 144,4 A/m<sup>2</sup>, 200 mg/L NaCl, 4 PLACAS E 20 mg/L ÁCIDO HÚMICO



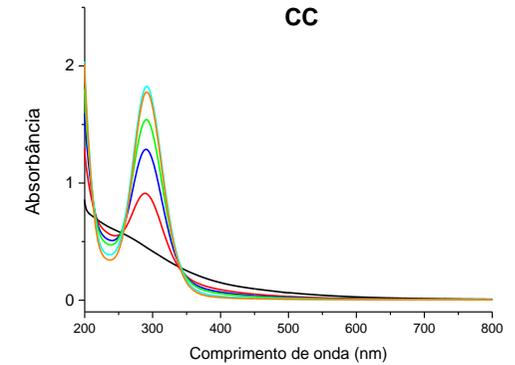
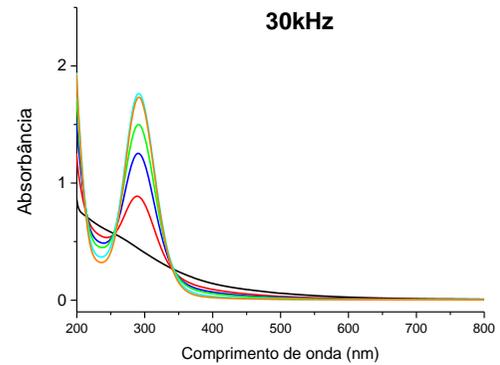
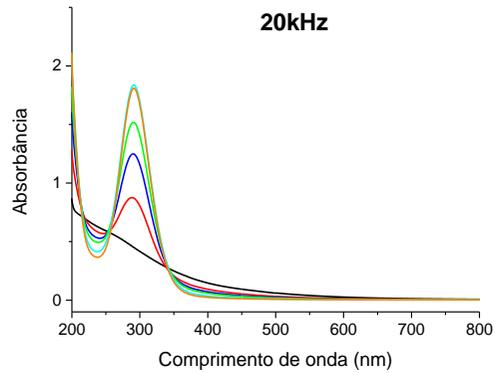
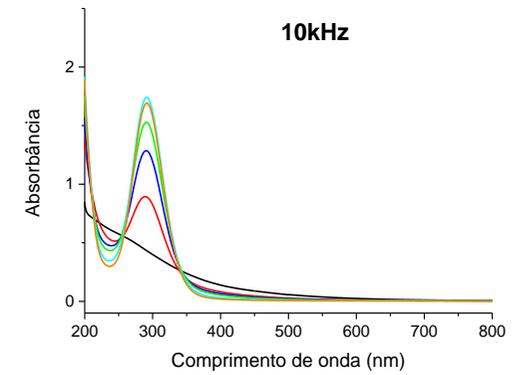
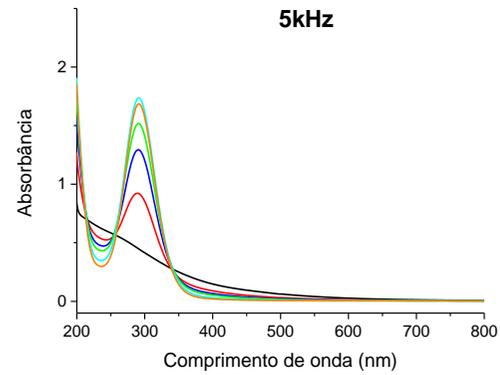
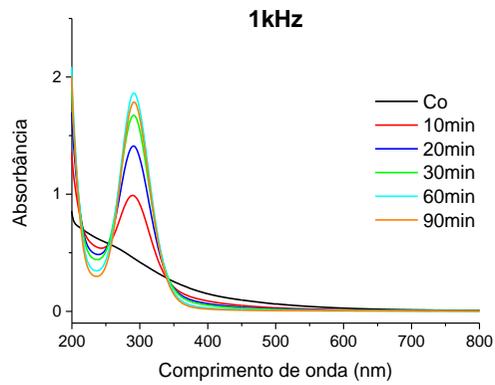
Fonte: elaborado pelo autor.

**APÊNDICE F - ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS PARA O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO IÔNICA: 88,8 A/m<sup>2</sup>, 100 mg/L NaCl, 4 PLACAS E 20 mg/L ÁCIDO HÚMICO**



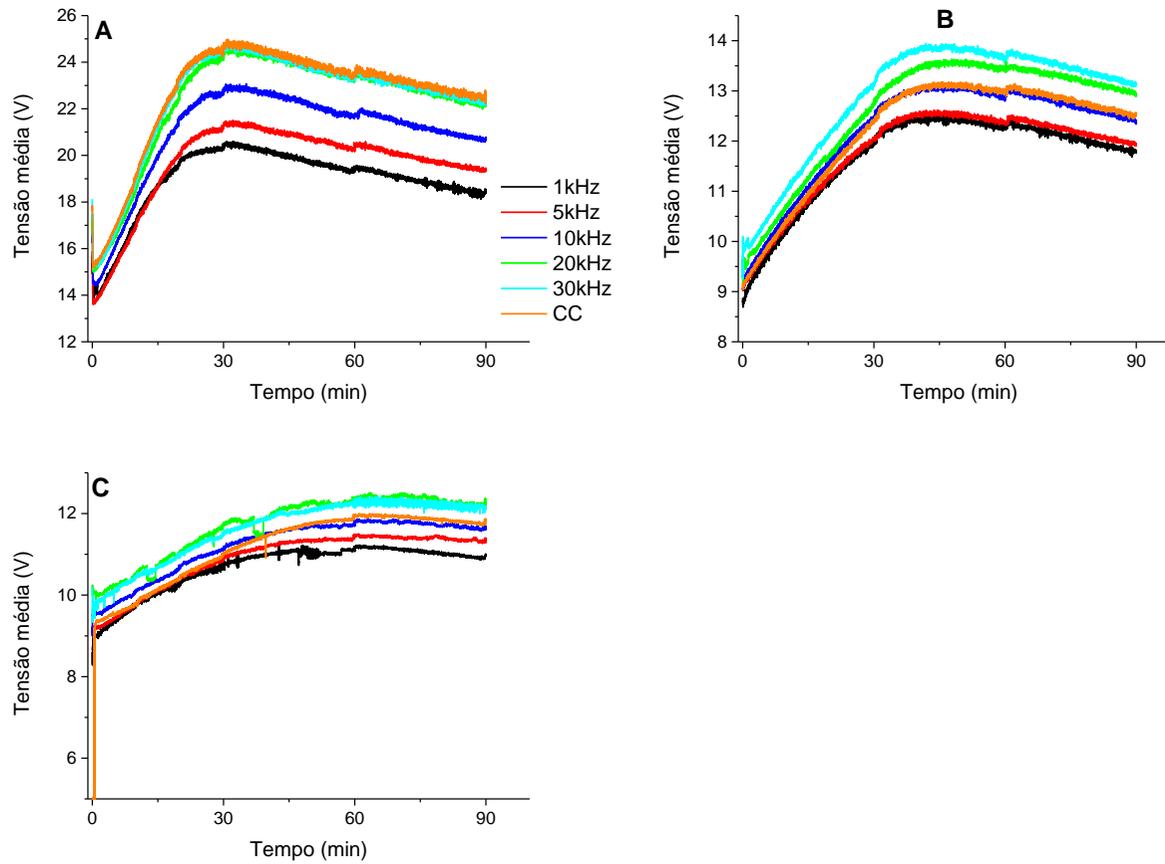
Fonte: elaborado pelo autor.

**APÊNDICE G - ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS PARA O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO IÔNICA: 88,8 A/m<sup>2</sup>, 300 mg/L NaCl, 4 PLACAS E 20 mg/L ÁCIDO HÚMICO**



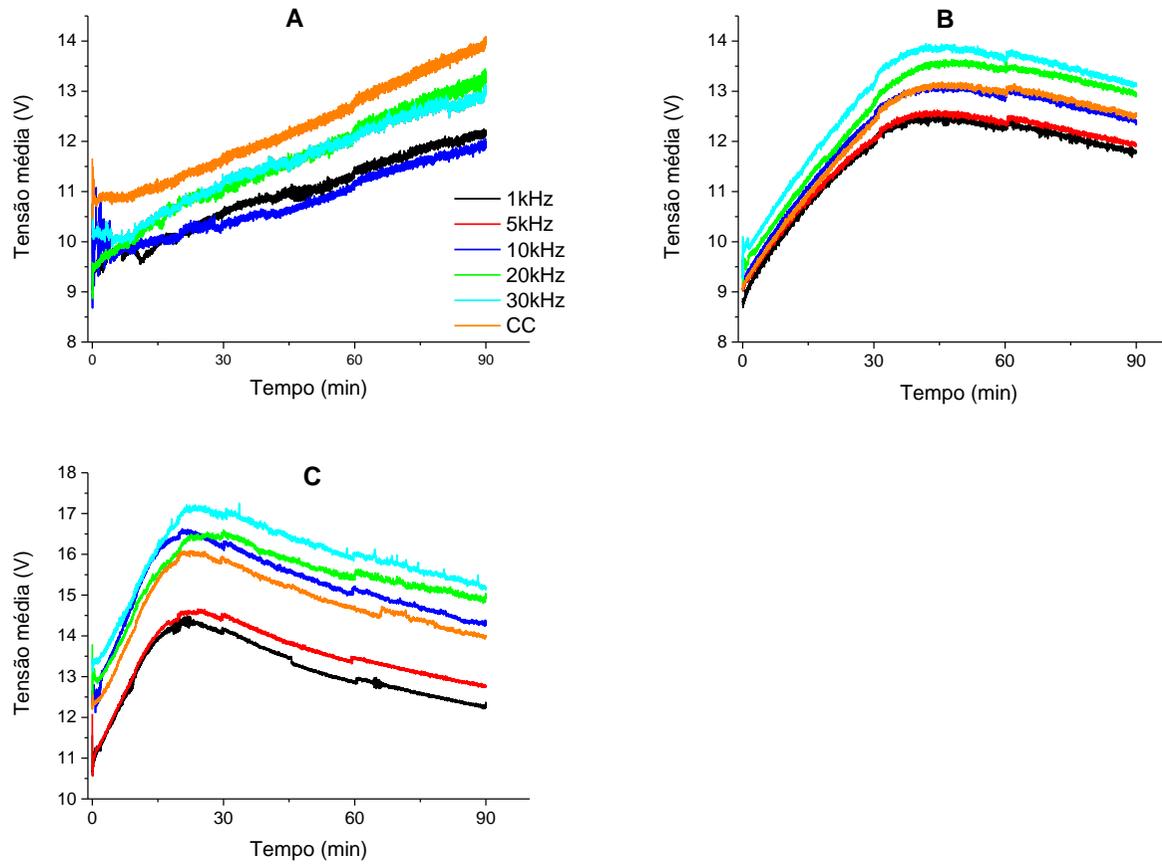
Fonte: elaborado pelo autor.

**APÊNDICE H - COMPORTAMENTO DA TENSÃO MÉDIA APLICADA PARA O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO IÔNICA: (A) 100, (B) 200 E (C) 300 mg/L**



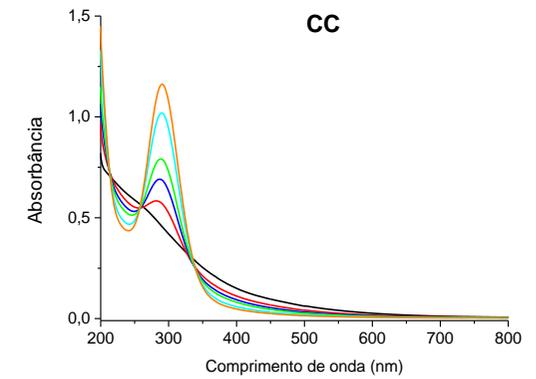
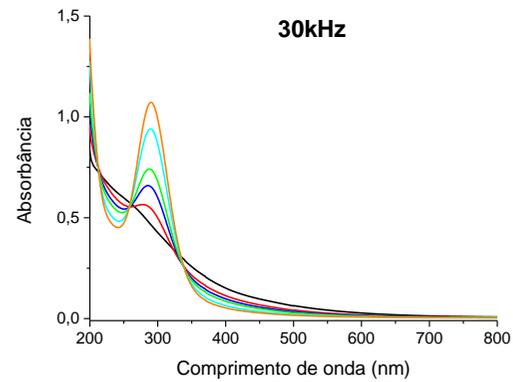
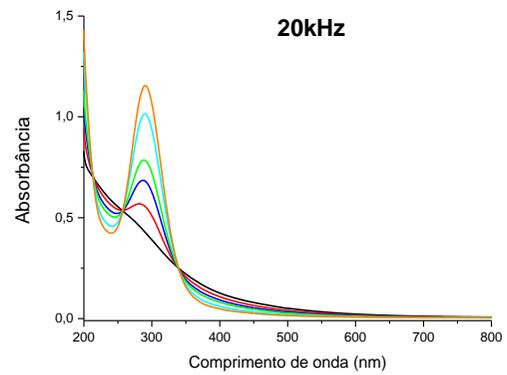
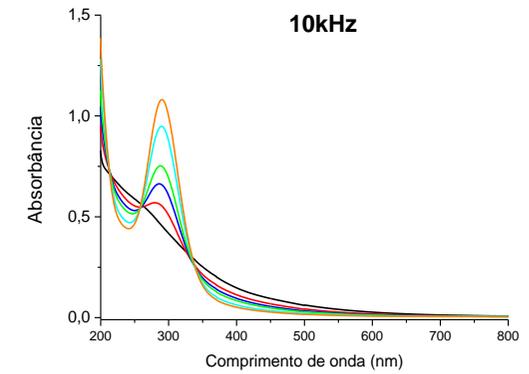
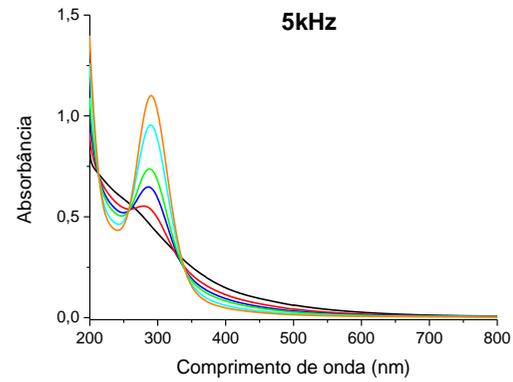
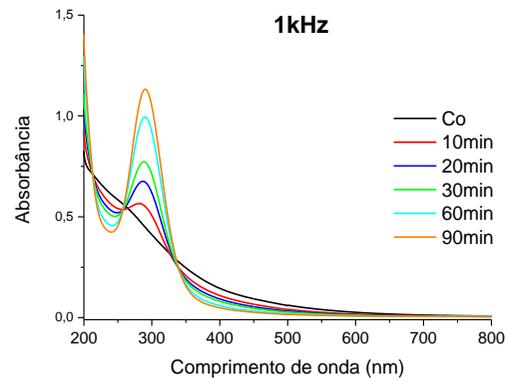
Fonte: elaborado pelo autor.

**APÊNDICE I – COMPORTAMENTO DA TENSÃO MÉDIA APLICADA PARA O EFEITO DO NÚMERO DE PLACAS: (A) 2, (B) 4 E (C) 6 PLACAS**



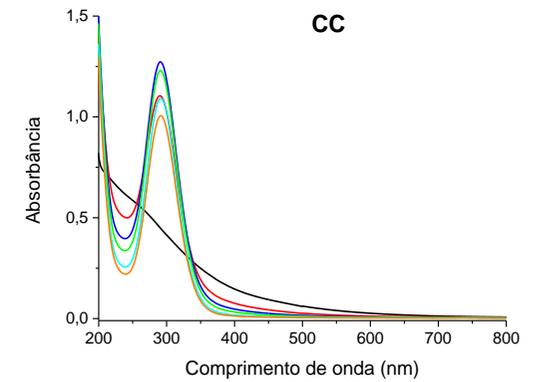
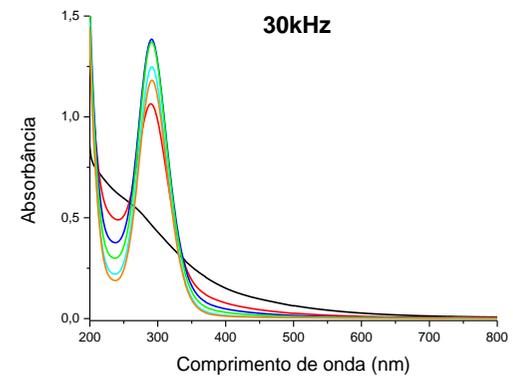
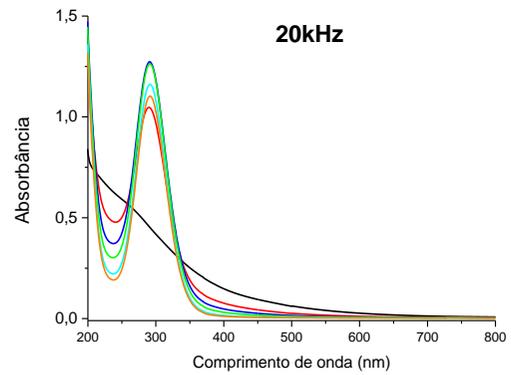
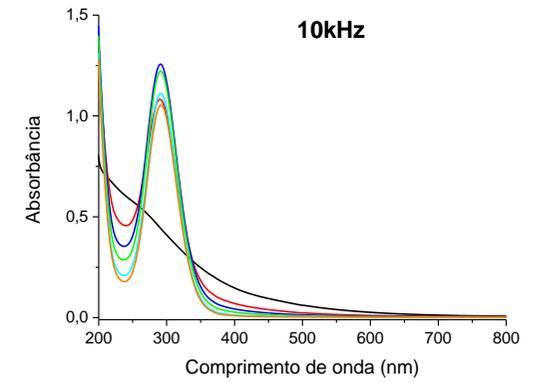
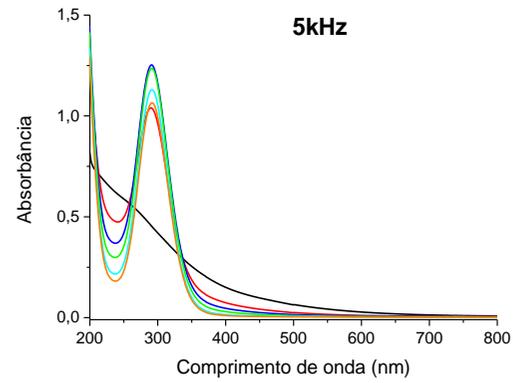
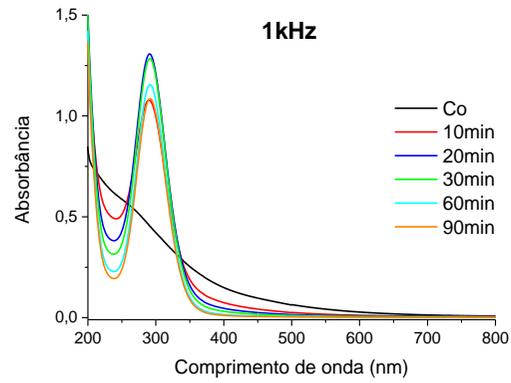
Fonte: elaborado pelo autor.

**APÊNDICE J - ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS PARA O EFEITO DO NÚMERO DE PLACAS: 88,8 A/m<sup>2</sup>, 200 mg/L NaCl, 2 PLACAS E 20 mg/L ÁCIDO HÚMICO**



Fonte: elaborado pelo autor.

**APÊNDICE L - ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS PARA O EFEITO DO NÚMERO DE PLACAS: 88,8 A/m<sup>2</sup>, 200 mg/L NaCl, 6 PLACAS E 20 mg/L ÁCIDO HÚMICO**



Fonte: elaborado pelo autor.

**APÊNDICE M - PLANEJAMENTO BOX-BEHNKEN COM VARIÁVEIS  
INDEPENDENTES E RESPOSTAS EXPERIMENTAIS PARA A  
CORRENTE PULSADA**

Ordem	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
	<i>f</i> Hz	<i>j</i> A m <sup>-2</sup>	C <sub>NaCl</sub> mg L <sup>-1</sup>	C <sub>HA</sub> mg L <sup>-1</sup>	TA rpm	EE mm	CAF uH	CEE kWh m <sup>-3</sup>
1	-1	-1	0	-1	0	0	78,0	0,0496
2	1	-1	0	-1	0	0	80,1	0,0500
3	-1	1	0	-1	0	0	14,2	1,1185
4	1	1	0	-1	0	0	13,2	1,0210
5	-1	-1	0	1	0	0	296,7	0,0564
6	1	-1	0	1	0	0	300,0	0,0465
7	-1	1	0	1	0	0	15,6	1,0890
8	1	1	0	1	0	0	13,1	1,0830
9	0	-1	-1	0	-1	0	180,0	0,0519
10	0	1	-1	0	-1	0	62,3	1,5860
11	0	-1	1	0	-1	0	179,2	0,0600
12	0	1	1	0	-1	0	57,2	0,9140
13	0	-1	-1	0	1	0	70,9	0,0530
14	0	1	-1	0	1	0	16,4	1,6490
15	0	-1	1	0	1	0	70,2	0,0620
16	0	1	1	0	1	0	15,1	0,9150
17	0	0	-1	-1	0	-1	27,8	0,3710
18	0	0	1	-1	0	-1	21,3	0,2620
19	0	0	-1	1	0	-1	40,0	0,3530
20	0	0	1	1	0	-1	36,2	0,2610
21	0	0	-1	-1	0	1	42,9	0,8110
22	0	0	1	-1	0	1	35,5	0,4870
23	0	0	-1	1	0	1	35,1	0,9290
24	0	0	1	1	0	1	32,1	0,4640
25	-1	0	0	-1	-1	0	40,3	0,4250
26	1	0	0	-1	-1	0	42,2	0,3820
27	-1	0	0	1	-1	0	158,0	0,4085
28	1	0	0	1	-1	0	165,0	0,3820
29	-1	0	0	-1	1	0	13,3	0,4270
30	1	0	0	-1	1	0	14,2	0,3620
31	-1	0	0	1	1	0	11,8	0,3930
32	1	0	0	1	1	0	15,2	0,4010
33	0	-1	0	0	-1	-1	170,3	0,0360
34	0	1	0	0	-1	-1	61,9	0,7500
35	0	-1	0	0	1	-1	57,0	0,0380
36	0	1	0	0	1	-1	18,1	0,7570
37	0	-1	0	0	-1	1	164,0	0,0620
38	0	1	0	0	-1	1	36,4	1,5560
39	0	-1	0	0	1	1	97,4	0,0580
40	0	1	0	0	1	1	17,7	1,4620

41	-1	0	-1	0	0	-1	21,8	0,3670
42	1	0	-1	0	0	-1	25,7	0,3640
43	-1	0	1	0	0	-1	17,7	0,2640
44	1	0	1	0	0	-1	22,9	0,2890
45	-1	0	-1	0	0	1	26,5	0,8660
46	1	0	-1	0	0	1	27,7	0,8580
47	-1	0	1	0	0	1	14,4	0,4850
48	1	0	1	0	0	1	19,1	0,4770
49	0	0	0	0	0	0	16,6	0,4240
50	0	0	0	0	0	0	17,3	0,4040
51	0	0	0	0	0	0	20,9	0,4180
52	0	0	0	0	0	0	18,2	0,4650
53	0	0	0	0	0	0	17,4	0,4040
54	0	0	0	0	0	0	21,8	0,4180

---

Fonte: elaborado pelo autor

**APÊNDICE N – PLANEJAMENTO BOX-BEHNKEN COM VARIÁVEIS  
INDEPENDENTES E RESPOSTAS EXPERIMENTAIS PARA  
CORRENTE CONTÍNUA**

Ordem	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
	<i>j</i> A m <sup>-2</sup>	C <sub>NaCl</sub> mg L <sup>-1</sup>	C <sub>HA</sub> mg L <sup>-1</sup>	TA rpm	EE mm	CAF (uH)	CEE (kWh m <sup>-3</sup> )
1	-1	-1	0	0	0	175,1	0,112
2	1	-1	0	0	0	27,8	3,245
3	-1	1	0	0	0	32,3	0,061
4	1	1	0	0	0	22,6	0,084
5	0	0	-1	-1	0	41,7	0,767
6	0	0	1	-1	0	62,3	0,807
7	0	0	-1	1	0	38,5	0,774
8	0	0	1	1	0	27,6	0,763
9	0	-1	0	0	-1	101,3	0,705
10	0	1	0	0	-1	26,6	0,504
11	0	-1	0	0	1	25,2	1,782
12	0	1	0	0	1	63,6	0,842
13	-1	0	-1	0	0	47,3	0,084
14	1	0	-1	0	0	40,8	2,038
15	-1	0	1	0	0	41,7	0,070
16	1	0	1	0	0	20,6	2,025
17	0	0	0	-1	-1	90,5	0,476
18	0	0	0	1	-1	22,3	0,518
19	0	0	0	-1	1	56,6	1,074
20	0	0	0	1	1	10,4	1,108
21	0	0	0	0	0	25,5	0,755
22	0	0	0	0	0	21,7	0,742
23	0	0	0	0	0	20,1	0,720
24	0	-1	-1	0	0	51,1	1,265
25	0	1	-1	0	0	23,1	0,577
26	0	-1	1	0	0	29,6	1,161
27	0	1	1	0	0	21,0	0,540
28	-1	0	0	-1	0	161,0	0,085
29	1	0	0	-1	0	39,9	1,978
30	-1	0	0	1	0	29,2	0,069
31	1	0	0	1	0	24,0	2,320
32	0	0	-1	0	-1	31,6	0,480
33	0	0	1	0	-1	23,6	0,463
34	0	0	-1	0	1	52,7	1,124
35	0	0	1	0	1	21,7	1,045
36	-1	0	0	0	-1	46,3	0,056
37	1	0	0	0	-1	16,4	1,298
38	-1	0	0	0	1	139,0	0,105
39	1	0	0	0	1	21,0	3,183
40	0	-1	0	-1	0	81,8	1,149

41	0	1	0	-1	0	44,8	0,553
42	0	-1	0	1	0	30,8	1,138
43	0	1	0	1	0	22,9	0,595
44	0	0	0	0	0	22,3	0,755
45	0	0	0	0	0	24,7	0,755
46	0	0	0	0	0	20,7	0,800

---

Fonte: elaborado pelo autor.

**APÊNDICE O – EFEITOS E P<sub>VALOR</sub> DA REGRESSÃO DO MODELO PARA CAF E CEE PARA CORRENTE PULSADA**

	CAF (uH)		CEE (kWh m <sup>-3</sup> )	
	Efeito	P <sub>valor</sub>	Efeito	P <sub>valor</sub>
<b>Mean/Interc.</b>	76,037	0,000000	0,575638	0,000000
<b>(1) f (Hz)(L)</b>	1,687	0,314416	-0,007488	0,657802
<b>f (Hz)(Q)</b>	-7,701	0,000085	0,009458	0,235800
<b>(2) j (A m<sup>-2</sup>)(L)</b>	-145,147	0,000000	1,130112	0,000000
<b>j (A m<sup>-2</sup>)(Q)</b>	-55,428	0,000000	-0,150773	0,000004
<b>(3) C<sub>NaCl</sub> (mg L<sup>-1</sup>)(L)</b>	-4,199	0,038768	-0,308602	0,000007
<b>C<sub>NaCl</sub> (mg L<sup>-1</sup>)(Q)</b>	0,963	0,207321	-0,077954	0,000103
<b>(4) C<sub>HA</sub> (mg L<sup>-1</sup>)(L)</b>	73,729	0,000000	0,012370	0,344843
<b>C<sub>HA</sub> (mg L<sup>-1</sup>)(Q)</b>	-20,665	0,000001	0,012765	0,128599
<b>(5) TA (rpm)(L)</b>	-88,800	0,000000	0,016137	0,357152
<b>TA (rpm)(Q)</b>	-9,358	0,000033	0,003075	0,679609
<b>(6) EE (mm)(L)</b>	-0,525	0,742073	0,375885	0,000003
<b>EE (mm)(Q)</b>	4,522	0,001050	-0,006476	0,398557
<b>1L by 2L</b>	-2,208	0,203270	-0,023499	0,199835
<b>1L by 2Q</b>	1,394	0,248336	-0,001981	0,867221
<b>1Q by 2L</b>	43,030	0,000000	0,027751	0,056812
<b>1L by 3L</b>	1,200	0,462443	0,007000	0,678415
<b>1L by 3Q</b>	-0,225	0,841279	-0,016562	0,201060
<b>1Q by 3L</b>	0,863	0,455526	-0,006250	0,602565
<b>1L by 4L</b>	0,919	0,428463	0,021331	0,116540
<b>1Q by 4L</b>	-28,012	0,000001	0,010938	0,375729
<b>1L by 5L</b>	-1,150	0,480289	0,003125	0,852062
<b>1Q by 5L</b>	13,182	0,000062	-0,009275	0,447394
<b>1L by 6L</b>	-0,800	0,618615	-0,009500	0,576557
<b>1Q by 6L</b>	2,588	0,059708	0,005250	0,660463
<b>2L by 3L</b>	-1,230	0,451972	-0,355794	0,000003
<b>2L by 3Q</b>	-0,666	0,559657	-0,063272	0,002464
<b>2Q by 3L</b>	-1,618	0,189868	0,045406	0,009980
<b>2L by 4L</b>	-109,323	0,000000	0,007286	0,666285
<b>2Q by 4L</b>	-26,353	0,000002	-0,005828	0,626667
<b>2L by 5L</b>	30,946	0,000001	-0,003016	0,799425
<b>2L by 6L</b>	-14,988	0,000176	0,366250	0,000003
<b>2Q by 6L</b>	1,331	0,267330	-0,009547	0,435034
<b>3L by 4L</b>	1,775	0,292331	-0,031000	0,108968
<b>3L by 5L</b>	0,970	0,548569	-0,015281	0,381060
<b>3Q by 5L</b>	7,959	0,000683	-0,019516	0,143417
<b>3L by 6L</b>	-1,738	0,164295	-0,146500	0,000048

<b>4L by 5L</b>	-60,250	0,000000	0,005375	0,749281
<b>4L by 6L</b>	-9,575	0,001434	0,028500	0,133332
<b>5L by 6L</b>	17,963	0,000074	-0,026750	0,153629

---

Fonte: elaborado pelo autor.

**APÊNDICE P – EFEITOS E P<sub>VALOR</sub> DA REGRESSÃO DO MODELO PARA CAF E CEE POR CORRENTE CONTÍNUA**

	CAF (uH)		Ec (kWh m <sup>-3</sup> )	
	Efeito	P <sub>valor</sub>	Efeito	P <sub>valor</sub>
<b>Mean/Interc.</b>	44,7461	0,000176	0,80818	0,000012
<b>Block(1)</b>	0,1333	0,949511	0,03075	0,165903
<b>(1)j (A m<sup>-2</sup>)(L)</b>	-30,3733	0,001202	1,57662	0,000001
<b>j (A m<sup>-2</sup>)(Q)</b>	-8,3208	0,057398	0,01198	0,699956
<b>(2)C<sub>NaCl</sub> (mg L<sup>-1</sup>)(L)</b>	-59,0300	0,000090	-1,31596	0,000003
<b>C<sub>NaCl</sub> (mg L<sup>-1</sup>)(Q)</b>	7,8808	0,118312	0,25703	0,002141
<b>(3)C<sub>HA</sub> (mg L<sup>-1</sup>)(L)</b>	6,2667	0,165748	0,00246	0,945831
<b>C<sub>HA</sub> (mg L<sup>-1</sup>)(Q)</b>	20,4325	0,000958	0,10112	0,009365
<b>(4)TA (rpm)(L)</b>	-28,9667	0,001440	0,06888	0,112758
<b>TA (rpm)(Q)</b>	-1,7842	0,624864	0,11628	0,019891
<b>(5)EE (mm)(L)</b>	48,6933	0,000193	0,93090	0,000011
<b>EE (mm) (Q)</b>	-6,1292	0,008281	-0,01221	0,351363
<b>1L by 2L</b>	69,8350	0,000009	-1,55488	0,000000
<b>1L by 2Q</b>	2,7925	0,178531	0,29054	0,000051
<b>1Q by 2L</b>	28,4375	0,000077	0,51750	0,000005
<b>1Q by 2Q</b>	-5,0313	0,027526	-0,22432	0,000080
<b>1L by 3L</b>	-7,3000	0,039466	0,00088	0,970526
<b>1L by 3Q</b>	-30,0750	0,000062	0,10279	0,002839
<b>1Q by 3L</b>	-3,3000	0,126441	-0,01763	0,325480
<b>1Q by 3Q</b>	-7,7583	0,007709	-0,02938	0,110292
<b>1L by 4L</b>	57,9500	0,000018	0,17925	0,001291
<b>1L by 4Q</b>	-5,4000	0,034477	0,04398	0,049090
<b>1Q by 4L</b>	8,3250	0,008291	-0,06269	0,016361
<b>1Q by 4Q</b>	-1,2042	0,484386	-0,03885	0,053859
<b>1L by 5L</b>	-44,0500	0,000054	0,91821	0,000002
<b>1Q by 5L</b>	-35,7750	0,000031	-0,18633	0,000291
<b>2L by 3L</b>	9,7000	0,016097	0,03363	0,205392
<b>2L by 3Q</b>	0,0700	0,969375	0,04187	0,056355
<b>2Q by 3L</b>	-3,8500	0,087972	0,01100	0,523116
<b>2Q by 3Q</b>	-10,3442	0,002712	-0,04328	0,039456
<b>2L by 4L</b>	14,5500	0,003874	0,02700	0,291851
<b>2L by 4Q</b>	2,1450	0,278881	-0,00056	0,973203
<b>2Q by 4L</b>	-10,3750	0,003756	0,01106	0,520886
<b>2Q by 4Q</b>	-9,7483	0,013682	-0,08025	0,019677
<b>2L by 5L</b>	56,5600	0,000020	-0,36938	0,000077
<b>2Q by 5L</b>	-1,6700	0,384982	-0,05675	0,022643
<b>3L by 4L</b>	-15,7500	0,002892	-0,02575	0,311706
<b>3L by 4Q</b>	-12,1750	0,002073	-0,03169	0,114365

<b>3Q by 4L</b>	-19,1250	0,000367	0,02819	0,147788
<b>3L by 5L</b>	-11,5000	0,009003	-0,03112	0,234555
<b>3Q by 5L</b>	-16,2500	0,000690	-0,00950	0,578668
<b>4L by 5L</b>	11,0000	0,010506	-0,00388	0,870248

---

Fonte: elaborado pelo autor.

**APÊNDICE Q – RESULTADOS DA ANOVA PARA CAF PARA CORRENTE PULSADA**

	<b>SQ*</b>	<b>GL**</b>	<b>MSQ***</b>	<b>F<sub>valor</sub></b>	<b>P<sub>valor</sub></b>
<b>(1) f (Hz)</b> L+Q	615,1	2	307,53	67,560	0,000241
<b>(2) j (A m<sup>-2</sup>)</b> L+Q	72818,6	2	36409,30	7998,528	0,000000
<b>(3) C<sub>NaCl</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b> L+Q	44,8	2	22,40	4,920	0,065883
<b>(4) C<sub>HA</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b> L+Q	23959,0	2	11979,52	2631,705	0,000000
<b>(5) TA (rpm)</b> L+Q	16669,3	2	8334,64	1830,984	0,000000
<b>(6) EE (mm)</b> L+Q	210,8	2	105,40	23,155	0,002964
<b>1*2</b>	7424,1	3	2474,72	543,655	0,000001
<b>1*3</b>	6,1	3	2,02	0,444	0,732268
<b>1*4</b>	3142,2	2	1571,09	345,142	0,000004
<b>1*5</b>	697,6	2	348,79	76,624	0,000177
<b>1*6</b>	28,1	2	14,03	3,082	0,134224
<b>2*3</b>	15,1	3	5,02	1,104	0,429243
<b>2*4</b>	26400,1	2	13200,03	2899,832	0,000000
<b>2*5</b>	3830,7	1	3830,68	841,538	0,000001
<b>2*6</b>	458,5	2	229,24	50,360	0,000486
<b>3*4</b>	6,3	1	6,30	1,384	0,292331
<b>3*5</b>	255,2	2	127,62	28,037	0,001918
<b>3*6</b>	12,1	1	12,08	2,653	0,164295
<b>4*5</b>	7260,1	1	7260,12	1594,931	0,000000
<b>4*6</b>	183,4	1	183,36	40,281	0,001434
<b>5*6</b>	645,3	1	645,30	141,762	0,000074
<b>Falta de Ajuste</b>	88,7	9	9,85	2,165	0,204482
<b>Erro Puro</b>	22,8	5	4,55		
<b>Total</b>	241502,1	53			

Fonte: elaborado pelo autor.

\*SQ – Soma dos quadrados; \*\* GL – Graus de liberdade; \*\*\*MSQ – Média da soma dos quadrados.

**APÊNDICE R – RESULTADOS DA ANOVA PARA CEE PARA CORRENTE PULSADA**

	<b>SQ*</b>	<b>GL**</b>	<b>MSQ***</b>	<b>F<sub>valor</sub></b>	<b>P<sub>Valor</sub></b>
<b>(1) <math>f</math> (Hz)</b> <b>L+Q</b>	0,001031	2	0,000516	1,018	0,425729
<b>(2) <math>j</math> (A m<sup>-2</sup>)</b> <b>L+Q</b>	2,807960	2	1,403980	2771,560	0,000000
<b>(3) C<sub>NaCl</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b> <b>L+Q</b>	0,252936	2	0,126468	249,657	0,000010
<b>(4) C<sub>HA</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b> <b>L+Q</b>	0,002227	2	0,001113	2,198	0,206597
<b>(5) TA (rpm)</b> <b>L+Q</b>	0,000618	2	0,000309	0,610	0,579382
<b>(6) EE (mm)</b> <b>L+Q</b>	0,282991	2	0,141496	279,323	0,000007
<b>1*2</b>	0,004196	3	0,001399	2,761	0,151196
<b>1*3</b>	0,001352	3	0,000451	0,889	0,507125
<b>1*4</b>	0,002298	2	0,001149	2,269	0,198998
<b>1*5</b>	0,000364	2	0,000182	0,359	0,715106
<b>1*6</b>	0,000291	2	0,000145	0,287	0,762105
<b>2*3</b>	0,279133	3	0,093044	183,676	0,000016
<b>2*4</b>	0,000246	2	0,000123	0,243	0,792920
<b>2*5</b>	0,000036	1	0,000036	0,072	0,799425
<b>2*6</b>	0,269076	2	0,134538	265,588	0,000008
<b>3*4</b>	0,001922	1	0,001922	3,794	0,108968
<b>3*5</b>	0,001990	2	0,000995	1,965	0,234626
<b>3*6</b>	0,085849	1	0,085849	169,472	0,000048
<b>4*5</b>	0,000058	1	0,000058	0,114	0,749281
<b>4*6</b>	0,001625	1	0,001625	3,207	0,133332
<b>5*6</b>	0,001431	1	0,001431	2,825	0,153629
<b>Falta de Ajuste</b>	0,007872	9	0,000875	1,727	0,283983
<b>Erro Puro</b>	0,002533	5	0,000507		
<b>Total</b>	9,698576	53			

Fonte: elaborado pelo autor.

\*SQ – Soma dos quadrados; \*\* GL – Graus de liberdade; \*\*\*MSQ – Média da soma dos quadrados.

**APÊNDICE S – RESULTADOS DA ANOVA PARA CAF PARA CORRENTE CONTÍNUA**

	<b>SQ*</b>	<b>GL**</b>	<b>MSQ***</b>	<b>F<sub>valor</sub></b>	<b>P<sub>valor</sub></b>
<b>Bloco</b>	0,03	1	0,027	0,0045	0,949511
<b>(1)<i>j</i> (A m<sup>-2</sup>)</b> <b>L+Q</b>	436,40	2	218,201	37,1512	0,002610
<b>(2)<i>C</i><sub>NaCl</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b> <b>L+Q</b>	1516,48	2	758,242	129,0991	0,000233
<b>(3)<i>C</i><sub>HA</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b> <b>L+Q</b>	462,15	2	231,075	39,3431	0,002340
<b>(4)TA (rpm)</b> <b>L+Q</b>	361,24	2	180,622	30,7528	0,003729
<b>(5)EE (mm)</b> <b>L+Q</b>	1154,87	2	577,434	98,3145	0,000397
<b>1*2</b>	6577,41	4	1644,352	279,9692	0,000038
<b>1*3</b>	2028,54	4	507,135	86,3454	0,000390
<b>1*4</b>	3558,61	4	889,653	151,4733	0,000128
<b>1*5</b>	4500,10	2	2250,052	383,0962	0,000027
<b>2*3</b>	380,55	4	95,137	16,1982	0,009750
<b>2*4</b>	539,85	4	134,964	22,9791	0,005072
<b>2*5</b>	3204,61	2	1602,306	272,8103	0,000053
<b>3*4</b>	1276,05	3	425,352	72,4208	0,000609
<b>3*5</b>	660,38	2	330,188	56,2181	0,001180
<b>4*5</b>	121,00	1	121,000	20,6016	0,010506
<b>Erro Puro</b>	23,49	4	5,873		
<b>Total</b>	59910,03	45			

Fonte: elaborado pelo autor.

\*SS – Sum of Square; \*\* df – degree of freedom; \*\*\*MS - Mean Square

**APÊNDICE T – RESULTADOS DA ANOVA PARA CEE POR CORRENTE CONTÍNUA**

	<b>SQ*</b>	<b>GL**</b>	<b>MSQ***</b>	<b>F<sub>valor</sub></b>	<b>P<sub>valor</sub></b>
<b>Bloco</b>	0,00142	1	0,001418	2,863	0,165903
<b>(1)<i>j</i> (A m<sup>-2</sup>)</b>	1,06540	2	0,532700	1075,233	0,000003
<b>L+Q</b>					
<b>(2)<i>C</i><sub>NaCl</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,76676	2	0,383380	773,837	0,000007
<b>L+Q</b>					
<b>(3)<i>C</i><sub>HA</sub> (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,01091	2	0,005454	11,010	0,023634
<b>L+Q</b>					
<b>(4)<i>TA</i> (rpm)</b>	0,00901	2	0,004506	9,095	0,032493
<b>L+Q</b>					
<b>(5)<i>EE</i> (mm)</b>	0,37194	2	0,185970	375,373	0,000028
<b>L+Q</b>					
<b>1*2</b>	3,25627	4	0,814067	1643,162	0,000001
<b>1*3</b>	0,02383	4	0,005957	12,024	0,016782
<b>1*4</b>	0,04748	4	0,011870	23,960	0,004687
<b>1*5</b>	0,91255	2	0,456276	920,976	0,000005
<b>2*3</b>	0,00938	4	0,002344	4,731	0,080714
<b>2*4</b>	0,00800	4	0,002000	4,037	0,102598
<b>2*5</b>	0,14288	2	0,071440	144,198	0,000187
<b>3*4</b>	0,00426	3	0,001420	2,866	0,167613
<b>3*5</b>	0,00115	2	0,000575	1,160	0,400609
<b>4*5</b>	0,00002	1	0,000015	0,030	0,870248
<b>Erro Puro</b>	0,00198	4	0,000495		
<b>Total</b>	25,42396	45			

Fonte: elaborado pelo autor.

\*SQ – Soma dos quadrados; \*\* GL – Graus de liberdade; \*\*\*MSQ – Média da soma dos quadrados.

## APÊNDICE U - PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Jefferson P. Ribeiro, Juliene T. Oliveira, André G. Oliveira, Francisco W. Sousa, Eliezer F. Abdala Neto, Carla B. Vidal, Denis de Keukeleire, André B. dos Santos, and Ronaldo F. Nascimento. Treatment of Sulfonated Azo Dye Reactive Red 198 by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Chemistry*. Vol. 2014, 11

André Gadelha de Oliveira, Jefferson Pereira Ribeiro, Juliene Tome de Oliveira, Denis De Keukeleire<sup>3</sup>, Maíra Saldanha Duarte<sup>1</sup>, Ronaldo Ferreira do Nascimento. Degradation of the Pesticide Chlorpyrifos in Aqueous Solutions with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Optimization and Effect of Interfering Anions. *J. Adv. Oxid. Technol.* Vol. 17, No. 1, 2014.

Carla B. Vidal, Alexandra V. Feitosa, Germana P. Pessoa, Giselle S.C. Raulino, André G. Oliveira, André B. dos Santos and Ronaldo F. Nascimento. Polymeric and silica sorbents on endocrine disruptors Determination. *Desalination and Water Treatment*. Vol. 54:1, 156-165, 2014.

André G. Oliveira, Jefferson P. Ribeiro, Diego Q. Melo, Francisco W. Sousa, Vicente O. S. Neto, Giselle S. C. Raulino, Rivelino M. Cavalcante, Ronaldo F. Nascimento. Evaluation of Two Biosorbents in the Removal of Metal Ions in Aqueous Using a Pilot Scale Fixed-bed System. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*. Vol. 6 (1): 47-55, 2014.

Ana Beatriz Delfino de Queiroz, André Gadelha de Oliveira, Eliezer Fares Abdala Neto, Jefferson Pereira Ribeiro e Tiago Martins da Silva, Ronaldo Ferreira do Nascimento. Uso do processo eletro-oxidativo no tratamento de efluente contendo agrotóxico. XXXIV Encontro de Iniciação Científica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2015.

Ana Beatriz Delfino de Queiroz, André Gadelha de Oliveira, Eliezer Fares Abdala Neto, Álvaro Amanajás Amazonas e Jefferson Pereira Ribeiro, e Ronaldo Ferreira do Nascimento. Corrente contínua pulsada associada a fotocatalise heterogênea tratando água de abastecimento contendo organofosforado. XXXV Encontro de Iniciação Científica Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2017.

Álvaro Amanajás Amazonas, André Gadelha de Oliveira, Eliezer Fares Abdala Neto, Jefferson Pereira Ribeiro, Ana Beatriz Belfino de Queiroz, e Ronaldo Ferreira do Nascimento. Efeito da densidade de corrente na degradação de matéria orgânica natural usando eletrólise por corrente pulsada. XXXV Encontro de Iniciação Científica Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2017.

Álvaro Amanajás Amazonas, André Gadelha de Oliveira, Luiz Thiago Vasconcelos da Silva, Eliézer Fares Abdala Neto E Ronaldo Ferreira do Nascimento. Remoção de matéria orgânica natural de águas para consumo humano por electrocoagulação utilizando corrente contínua e pulsada. XXXVI Encontro de Iniciação Científica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2017.

Luiz Thiago Vasconcelos da Silva, André Gadelha de Oliveira, Eliezer Fares Abdala Neto, Álvaro Amanajás Amazonas e Jefferson Perreira Ribeiro, Ronaldo Ferreira do Nascimento. Aplicação de eletro-oxidação na remoção de cor, turbidez e carbono orgânico dissolvido da

água bruta. XXXVI Encontro de Iniciação Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2017.

Amazonas ÁA, Sousa MC, de Oliveira AG, Abdala Neto EF, Ribeiro JP, Rocha AHQ, Nascimento RF. Estudo da eficiência da eletrocoagulação no tratamento de efluente têxtil utilizando eletrodo misto e inversão de polaridade. XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA – COBEQ, 2018

Silva LTV, Romero FB, Amazonas ÁA, Ribeiro JP, Abdala Neto EF, Oliveira AG, Nascimento RF. Estudo do pós-tratamento de efluente têxtil após eletrocoagulação utilizando eletro oxidação e ozonização. XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA – COBEQ, 2018.

Amazonas ÁA, Sena LMG, de Oliveira AG, Abdala Neto EF, Ribeiro JP, Romero FB, Nascimento RF. Efeito do catodo de alumínio no tratamento de efluente têxtil por eletro-oxidação/eletrocoagulação. XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA – COBEQ, 2018.

Ronaldo Ferreira do Nascimento, Eliezer Fares Abdala Neto, Jefferson Pereira Ribeiro, André Gadelha de Oliveira, Allen Lopes Barros, Francisco Cláudio de Freitas Barros. Processos oxidativos avançados Fundamentos e aplicações em matrizes ambientais. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2017.

Antônio Herbert Quintino Rocha, André G. de Oliveira, Jefferson P. Ribeiro, Eliezer F. Abdala Neto, Álvaro A. Amazonas, Luiz Thiago V. da Silva, Ronaldo F. do Nascimento. Application of electro-oxidation by direct and pulsed current associated to ozonation on raw water treatment. Desalination and Water Treatment 124 (2018) 146–152.

Álvaro Amanajás Amazonas, André Gadelha De Oliveira, Eliezer Fares Abdala Neto, Jefferson Pereira Ribeiro, Francisco Belmino Romero, e Ronaldo Ferreira do Nascimento. Remoção de matéria orgânica natural de água de abastecimento utilizando processo eletroquímico com aplicação de corrente pulsada e mudança de polaridade. XXXVII Encontro de Iniciação Científica, Universidade Federal do Ceará, 2018.