



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

LUIZA MARIA GOMES DE SENA

**ESTUDO DA REMOÇÃO DE Cu (II), Ni (II) E Fe(II) DE EFLUENTES DE
GALVANOPLASTIA POR ELETROCOAGULAÇÃO COM CORRENTE PULSADA**

FORTALEZA

2019

LUIZA MARIA GOMES DE SENA

ESTUDO DA REMOÇÃO DE Cu (II), Ni (II) E Fe (II) DE EFLUENTES DE
GALVANOPLASTIA POR ELETROCOAGULAÇÃO COM CORRENTE PULSADA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento

Coorientador: Prof. LD. Francisco Belmino Romero

FORTALEZA

2019

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)

S477e Sena, Luiza Maria Gomes de.

Estudo da remoção de Cu (II), Ni (II) e Fe (II) de efluentes de galvanoplastia por eletrocoagulação com corrente pulsada / Luiza Maria Gomes de Sena. – 2019.
104 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2019.

Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Coorientação: Prof. Dr. Francisco Belmino Romero.

1. Célula eletroquímica. 2. Corrente pulsada. 3. Tratamento de efluentes. 4. Galvanoplastia. 5. Metais tóxicos. I. Título.

CDD 540

LUIZA MARIA GOMES DE SENA

ESTUDO DA REMOÇÃO DE Cu (II), Ni (II) E Fe (II) DE EFLUENTES DE
GALVANOPLASTIA POR ELETROCOAGULAÇÃO COM CORRENTE PULSADA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em: 29/07/2020

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. LD. Francisco Belmino Romero (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Vitor Jorge Pais Vilar
Universidade do Porto (FEUP, Portugal)

A Deus e ao imenso Universo.

Aos meus pais, Hélia e Luiz.

Às minhas irmãs, Fabiana, Juliana e Karina.

Às minhas sobrinhas, Julya, Bianca e Cecília.

A minha fiel companheira, Vitória.

AGRADECIMENTOS

A Deus e Jesus, por toda a força que tirei de vocês, mesmo sem pedir diretamente. O que me fez lutar todos os dias foi a esperança de que algo maior estava por vir.

Aos meus pais pela imensa dedicação a mim e ao meu projeto de vida. Certamente teria sido infinitamente pior chegar até onde cheguei sem vocês me dando suporte. Também agradeço as minhas irmãs e sobrinhas, por sempre compreenderem minha ausência e nunca terem desistido de mim. Incluo também as minhas irmãs/primas, Natiana, Beatriz e Bárbara. Eu amo muito todos vocês.

A Vitória por todo o suporte que ela me ofereceu e ainda oferece. Por me ajudar a pensar grande, acreditar em mim e nunca desistir de lutar. Você foi peça fundamental no meu desenvolvimento.

A Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade de estudar em uma universidade de excelência, ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFC, pela oportunidade que me concedeu de construir algo grandioso, e ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), pela bolsa que me foi concedida.

Ao meu orientador, Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento, por ter me acolhido, me compreendido e direcionado em todo esse caminho. Também agradeço ao meu coorientador, LD. Francisco Belmino Romero, pelo imenso carinho e dedicação destinada a mim, tanto na pesquisa, quanto na vida pessoal.

Ao professor Dr. Paulo Naftali, por ter feito parte da construção desse trabalho tanto na minha qualificação, quanto na defesa. Também agradeço por ele por ter sido um grande professor de eletroquímica.

Ao professor Dr. Vítor Vilar, por ter aceitado fazer parte da minha banca e por ter fornecido contribuições riquíssimas ao estudo que desenvolvi.

Aos meus queridos companheiros de vida e laboratório, Igor e Juliene, que me ajudaram em uma infinidade de coisas que não consigo nem pontuar. A Mikaelly por ter me ajudado em uma parte crucial desse trabalho. Sem o esforço contínuo dela, eu não teria chegado tão longe. Aos meus outros companheiros de laboratório, Álvaro, Thiago, Liana, Jefferson e Gadelha.

Ao Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LabPOA), por ter me permitido que eu realizasse todo o meu trabalho com excelência e dedicação.

Ao meu querido mentor, Dr. Eliezer Abdala, que acreditou em mim desde o princípio e que sempre me deu a autonomia necessária para correr atrás do que seria melhor para o trabalho.

Aos laboratórios associados, LAT, LANÁGUA, Central Analítica, Laboratório de Bioinorgânica (na pessoa da professora Dra. Izaura Cirino) e Lamili (na pessoa do professor Ms. Reinaldo Fontes) por terem fornecido todo o suporte necessário para a realização das análises requisitadas.

A indústria 4R, em especial ao dono, Raimundo, por ter cedido o efluente estudado. Era sempre um prazer viajar para Juazeiro do Norte, pois eu sempre era muito bem recebida pela empresa. Agradeço muito ao professor Dr. Nonato, por ter me ajudado a fazer contato com a indústria e ao professor Dr. Hermínio por ter trazido várias amostras para mim.

Ao Ronaldo Passos, por ter sido um grande professor de instrumentação do FAAS e vários outros equipamentos. Sem o teu auxílio, eu certamente não teria chegado tão longe. Muito obrigada!

Aos demais órgãos de fomento, Capes, Funcap e a Pós-Graduação em Química, por todo o auxílio financeiro extra, que possibilitaram a realização de todo o trabalho.

“Mais sábio é aquele que sabe que não sabe.”

Sócrates

RESUMO

No Brasil, diversas indústrias empregam em seus processos metais tóxicos que, posteriormente, precisam ser descartados dentro dos limites permitidos pela resolução do CONAMA nº 430. O setor industrial do Ceará é representado principalmente pelas indústrias de calçados, confecção, alimentos, bebidas e joias e folheados, sendo estes últimos caracterizados como indústrias de galvanoplastia, tendo Juazeiro do Norte/CE como um importante polo nacional. No presente trabalho foi desenvolvida uma célula eletroquímica usando corrente contínua pulsada, que foi aplicada ao tratamento de efluentes de galvanoplastia. A melhor condição de trabalho foi usando 1,5 L de efluente sintético contendo Cu^{2+} (55 mg L^{-1}), Ni^{2+} (7 mg L^{-1}) e Fe^{2+} (85 mg L^{-1}), nas condições de $\text{pH}_0=4,0$, $j=7,14 \text{ mA/cm}^2$, eletrodos de alumínio, concentração de NaCl de $666,7 \text{ mg L}^{-1}$, agitação de 600 rpm e 30 minutos de tratamento. Nestas condições foram obtidos percentuais de remoção de cobre, níquel e ferro de $98,3 \pm 0,7 \%$, $94,7 \pm 1,1 \%$ e 100% , respectivamente, e concentração final de Al^{3+} solúvel igual a $0,21 \pm 0,03 \text{ mg L}^{-1}$. A aplicação dessas condições no tratamento do efluente real obteve altos percentuais de remoção desses íons metálicos ($>85 \%$), mas, mesmo assim, esses efluentes ainda apresentaram alta toxicidade aos organismos aquáticos, possivelmente devido à elevada concentração de ânions que permaneceram no meio após o tratamento. O ensaio da perda de massa dos eletrodos de alumínio (Al) mostrou que, à medida que o pH_0 aumenta, maior é o desgaste dos eletrodos. A influência do uso de eletrodos de alumínio e titânio revestido de platina também foi investigada, bem como a presença e ausência de ferro no meio reacional. Observou-se que a presença de ferro prejudicou a remoção de Cu^{2+} e Ni^{2+} tanto para os eletrodos de Al quanto para os eletrodos de Ti/Pt. A melhor condição de remoção de Cu^{2+} e Ni^{2+} , nas concentrações em estudo, foi usando eletrodos de alumínio, na ausência de ferro, durante 20 minutos, sendo estes percentuais de $99,9 \%$ para Cu e $98,5 \pm 1,1 \%$ para Ni. O uso de eletrodos de Ti/Pt favoreceu apenas a remoção de ferro ($93,8 \pm 1,8 \%$).

Palavras-chave: Célula eletroquímica. Corrente pulsada. Tratamento de efluentes. Galvanoplastia. Metais tóxicos.

ABSTRACT

Several industries in Brazil use toxic metals in high scale processes, which, posteriorly, need to be discard in the concentration allowed by law, according with the resolution n° 430 by CONAMA. The industrial sector in Ceará is represented mainly by shoes, clothing, food, beverages, jewelry and plated jewelry industry, the latter being characterized as electroplating industry, that Juazeiro do Norte/CE is the most important national pole. In this work, it was developed an electrochemical cell using pulsed direct current, being applied to the treatment of electroplatings' effluents. The best condition was using 1,5 L of synthetic effluent with Cu^{2+} (55 mg L^{-1}), Ni^{2+} (7 mg L^{-1}) e Fe^{2+} (85 mg L^{-1}), on the conditions of $\text{pH}_0 = 4,0$, $j=7,14 \text{ mA/cm}^2$, aluminum electrodes, $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ of NaCl and agitation of 600 rpm in 30 minutes of treatment. Using that conditions, the removal percentage of copper, nickel and iron were $98,3 \pm 0,7 \%$, $94,7 \pm 1,1 \%$ e 100% , respectively, and the final concentration of soluble Al^{3+} was $0,21 \pm 0,03 \text{ mg L}^{-1}$. Applying these conditions in the real effluent treatment, the results were satisfying, being the removal percentage of the metallic ions higher than 85 %, but, even though, the wastewater still was very toxic to aquatic organisms, probably because the high concentration of anions, which remained in the aqueous medium after the treatment. The mass loss test of the aluminum electrodes showed that as the pH increased, greater is the wear on the metal plates. The influence of the aluminum and titanium electrodes coated by platinum was evaluated, even in the presence and absence of iron in the system. It was observed that the presence of iron affected negatively the Cu^{2+} and Ni^{2+} removal, even when was used Al electrodes and Ti/Pt electrodes. The best removal condition to Cu^{2+} and Ni^{2+} , in the concentration studied, was using aluminum electrodes, in the absence of iron, for 20 minutes and that the percentages were 99,9 % for Cu and $98,5 \pm 1,1 \%$ for Ni. The use of Ti/Pt electrodes favored only the iron removal, which was $93,8 \pm 1,8 \%$.

Keywords: Electrochemical cell. Pulsed current. Wastewater treatment. Electroplating. Toxic metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Mapa do Estado do Ceará mostrando a localização de Juazeiro do Norte..	19
Figura 2	– Banho de decapagem da indústria de produção de bijuterias parceira deste trabalho.....	20
Figura 3	– Banho de “cobre ácido” da indústria de produção de bijuterias parceira....	20
Figura 4	– Banho de “níquel plus” da indústria de produção de bijuterias parceira.....	21
Figura 5	– Banho de ouro da indústria de produção de bijuterias parceira.....	21
Figura 6	– Pia de lavagem das peças da indústria de bijuterias parceira.....	23
Figura 7	– Tanque de tratamento do efluente da indústria parceira.....	24
Figura 8	– Resíduo sólido gerado na indústria após a aplicação da precipitação química.....	26
Figura 9	– Resíduo seco resultante da precipitação gerado pela indústria parceira.....	26
Figura 10	– Esquema geral do processo de eletrocoagulação.....	28
Figura 11	– Ilustração da corrente pulsada. t_{on} : tempo do pulso; t_{off} : tempo de relaxação.....	32
Figura 12	– Visão microscópica do efeito da corrente pulsada nos processos que ocorrem durante a eletrocoagulação.....	34
Figura 13	– Célula eletroquímica. 1: eletrodo de referência Ag/AgCl/ KCl(sat); 2: eletrodo de carbono vítreo; 3: eletrodo de Pt; 4: fluxo de Argônio.....	40
Figura 14	– Esquema do set-up usado nos experimentos. 1 – Termômetro (Incoterm); 2 – Ponto de coleta de amostra; 3 – Dreno; 4 – Mesa agitadora (KASVI); 5 – Eletrodos; 6 – Efluente; 7 – Amperímetro; 8 – Circuito home-made; 9 – Fonte de alimentação.....	43
Figura 15	– Set up usado nos experimentos de eletrocoagulação para análise da perda de massa dos eletrodos. A maior diferença entre esse esquema e o contido na Figura 13 é que nesses experimentos utilizou-se um béquer de 500 mL como reator.....	44
Figura 16	– Experimento de perda de massa realizado para as peças de alumínio (ASTM, 1999).....	45
Figura 17	– a) Micrografia do eletrodo de Al, resolução 100 μm ; b) Análise de EDS eletrodo de Al, resolução 100 μm	49

Figura 18	– a) Micrografia do eletrodo de Ti/Pt, resolução 100 μm ; b) Análise de EDS eletrodo de Ti/Pt, resolução 100 μm	50
Figura 19	– Concentração molal de espécies de alumínio aquosas em equilíbrio com $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ (gibbsita) em solução de NaCl 1 Molal, a 25°C e 1 bar. As linhas representam a concentração de espécies individuais (x,y) e a indicação estequiométrica das espécies é do tipo $\text{Al}_x(\text{OH})_y^{3x-y}$. (1,0): Al^{3+} ; (1,1): Al(OH)^{2+} ; (1,2): Al(OH)_2^+ ; (3,4): $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$; (13,32): $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$; (2,2): $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$; (1,4): Al(OH)_4^- ; (1,3): Al(OH)_3	52
Figura 20	– Percentual de remoção de cobre para experimentos iniciando em diferentes valores de pH. Experimentos realizados em duplicata. Para os experimentos onde $\text{pH}_0=2,0$; 3,0; 4,0 a $j=7,14 \text{ mA/cm}^2$ e para $\text{pH}_0=1,0$ a $j=20 \text{ mA/cm}^2$. $\text{LQ}_{\text{Cu}}=0,04 \text{ mg L}^{-1}$	55
Figura 21	– Percentual de remoção de níquel para experimentos iniciando em diferentes valores de pH. Experimentos realizados em duplicata. Para os experimentos onde $\text{pH}_0=2,0$; 3,0; 4,0 a $j=7,14 \text{ mA/cm}^2$ e para $\text{pH}_0=1,0$ a $j=20 \text{ mA/cm}^2$. $\text{LQ}_{\text{Ni}}=0,19 \text{ mg L}^{-1}$	55
Figura 22	– Percentual de remoção de ferro para experimentos iniciando em diferentes valores de pH. Experimentos realizados em duplicata. Para os experimentos onde $\text{pH}_0=2,0$; 3,0; 4,0 a $j=7,14 \text{ mA/cm}^2$ e para $\text{pH}_0=1,0$ a $j=20 \text{ mA/cm}^2$. Os percentuais de 100% de remoção são considerando a concentração final abaixo do limite de quantificação do método. $\text{LQ}_{\text{Fe}}=1,45 \text{ mg L}^{-1}$	56
Figura 23	– pH inicial e final do processo em cada experimento quando o pH inicial foi: 1; 2; 3; 4; 7. Tempo total do experimento = 1 h.....	57
Figura 24	– Diagrama de Pourbaix para: A) Alumínio; B) Ferro; C) Níquel; D) Cobre. Concentração das espécies solúveis 0,1 M (SCHLESINGER, 2010).....	59
Figura 25	– Aspecto físico da solução sintética contendo metais após ser submetida à 1h de tratamento em diferentes valores de corrente.....	63
Figura 26	– Consumo de energia após 20 min e 30 min para cada experimento, usando diferentes valores de corrente. $\text{pH}_0 = 4,0$; eletrodos = Al; concentração de NaCl = $666,7 \text{ mg L}^{-1}$; agitação = 600 rpm. Para $i=1\text{A}$, $j=7,14 \text{ mA/cm}^2$; $i=1,5\text{A}$, $j=10,7 \text{ mA/cm}^2$; $i=2,5\text{A}$, $j=17,9 \text{ mA/cm}^2$	65

Figura 27	– Esquema mostrando a interação entre as espécies iônicas e as partículas (poluentes) presentes no meio.....	67
Figura 28	– Variação do pH nos experimentos com presença e ausência de ferro. $pH_0=4,0$, $j=7,14 \text{ mA/cm}^2$, $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl.....	69
Figura 29	– Esquerda: Processo de eletrocoagulação com eletrodo de alumínio e ferro no meio. Direita: Processo realizado com eletrodos de ferro.....	70
Figura 30	– Diagramas de Pourbaix para: E) Al; F) Cu; G) Ni; H) Fe. Os diagramas estão levando em conta a presença de cada um dos outros metais no meio. Concentração das espécies solúveis 10^{-4} M . Gibbsita: Al(OH)_3 , Hercynita: FeAl_2O_4 , Ferrita: Fe_2O_3 . Pressão 1 atm, faixa de Eh $-0,75 \text{ V}$, $2,25 \text{ V}$	71
Figura 31	– Estrutura da dupla camada elétrica de acordo com o modelo de Bockris, Devanathan e Muller. <: molécula de água; -: ânion; +: cátion; PHI: plano de Helmholtz interno; PHE: plano de Helmholtz externo.....	73
Figura 32	– Aspecto físico das soluções sintéticas submetidas ao processo de tratamento por eletrocoagulação usando eletrodos inertes de Ti/Pt. Esquerda: solução contendo apenas cobre e níquel; Direita: solução contendo cobre, níquel e 85 mg L^{-1} de ferro.....	75
Figura 33	– Variação de pH em experimentos na presença e ausência de ferro, usando eletrodos de Ti/Pt, $j=7,14 \text{ mA/cm}^2$ e $pH_0=4,0$	76
Figura 34	– Percentual de remoção de cobre e níquel usando diferentes arranjos de eletrodos. O arranjo é ânodo/cátodo. $pH_0=4,0$, $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$ e $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl.....	78
Figura 35	– Perda de massa dos ânodos de alumínio após o processo de eletrocoagulação usando uma solução sintética de Cu (55 mg L^{-1}) e Ni (7 mg L^{-1}). Tempo de experimento de 30 min, $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$ e $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl.....	80
Figura 36	– Micrografias dos ânodos submetidos ao processo de eletrocoagulação antes do ensaio de perda de massa. Condições: tempo de experimento de 30 min, $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$, $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ NaCl e agitação 600 rpm. I: $pH_0 = 1$; J: $pH_0 = 2$; K: $pH_0 = 3$; L: $pH_0 = 4$; M: $pH_0 = 5$	81
Figura 37	– Perda de massa dos cátodos de alumínio após o processo de eletrocoagulação usando uma solução sintética de Cu (55 mg L^{-1}) e Ni (7 mg L^{-1}). Tempo de experimento de 30 min, $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$ e $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl.....	82

Figura 38	– Micrografias dos cátodos submetidos ao processo de eletrocoagulação antes do ensaio de perda de massa. Condições: tempo de experimento de 30 min, $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$, $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ NaCl e agitação 600 rpm. N: $\text{pH}_0 = 1$; O: $\text{pH}_0 = 2$; P: $\text{pH}_0 = 3$; Q: $\text{pH}_0 = 4$; R: $\text{pH}_0 = 5$	83
Figura 39	– Solução sintética de Cu, Ni, e Fe em $\text{pH}_0 = 4$, nos tempos de processo (min) 0, 10, 20, 30, 40 e 60. Concentração inicial dos metais: cobre = 55 mg L^{-1} , níquel = 7 mg L^{-1} , ferro = 85 mg L^{-1} . Voltamograma de onda quadrada com $A = 0,025 \text{ V}$ e $\Delta ES = 0,004 \text{ V}$	87
Figura 40	– Percentual de remoção de Cu, Ni e Fe obtido por FAAS. Condições experimentais: tempo de experimento = 1 h; $\text{pH}_0 = 4,0$; $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$; $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl e agitação 600 rpm. Concentração inicial dos metais: cobre = 55 mg L^{-1} , níquel = 7 mg L^{-1} , ferro = 85 mg L^{-1}	87
Figura 41	– Percentual de remoção de Cu e Ni do efluente coletado em maio de 2017, para experimentos realizados em triplicata. Condições experimentais: tempo de experimento = 1 h; $\text{pH}_0 = 4,0$; $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$ e agitação 600 rpm.....	90
Figura 42	– Percentual de remoção de Cu e Ni do efluente coletado em maio de 2018, para experimentos realizados em triplicata. Condições experimentais: tempo de experimento = 1 h; $\text{pH}_0 = 4,0$; $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$ e agitação 600 rpm.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Técnicas utilizadas no tratamento de efluentes contendo metais.....	25
Tabela 2	– Comparação entre as técnicas de precipitação química e eletrocoagulação...	27
Tabela 3	– Levantamento de artigos desenvolvidos nos últimos 20 anos que envolvem o tratamento de efluentes por várias técnicas, incluindo eletrocoagulação. Dados coletados da base Web of Science.....	30
Tabela 4	– Tratamento de efluentes industriais contendo metais tóxicos por eletrocoagulação. C_0 = concentração inicial do metal.....	31
Tabela 5	– Trabalhos realizados com o uso da corrente pulsada aplicada na remoção de diversos poluentes da água.....	35
Tabela 6	– Caracterização do efluente coletado em maio de 2017. LQ = Limite de Quantificação ($LQ_{Cr}=0,17 \text{ mg L}^{-1}$); TOC: Carbono Orgânico Total; IC: Carbono Inorgânico; TC: Carbono Total. Os valores indicados por “–” não foram especificados pela resolução nº 2 do COEMA.....	46
Tabela 7	– Caracterização das amostras coletadas em março e maio de 2018. Análises de pH, condutividade e ORP realizadas a 25°C. Determinação de metais feita por FAAS usando ar/acetileno.....	47
Tabela 8	– Dados experimentais obtidos para os 4 experimentos utilizando soluções do branco. Agitação 600 rpm, aos experimentos $pH_0=3,0$ e $4,0$ a concentração de NaCl foi de $666,7 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$, área do eletrodo = 140 cm^2 , tempo de experimento = 2 h. Cond=condutividade, Temp=temperatura.....	51
Tabela 9	– Valores dos parâmetros para os experimentos brancos. Tempo de experimento = 1 h; $pH_0 = 4,00$; eletrodos = Al; área do eletrodo = 140 cm^2 ; concentração de NaCl = $666,7 \text{ mg L}^{-1}$, agitação = 600 rpm; Cond.= condutividade; Temp.=temperatura.....	61
Tabela 10	– Resultados dos parâmetros obtidos para os experimentos realizados em diferentes correntes. Tempo de experimento = 1h; $pH_0 = 4,0$; eletrodos = Al; concentração de NaCl = $666,7 \text{ mg L}^{-1}$; agitação = 600 rpm; Cond.=condutividade; Temp.=temperatura.....	62
Tabela 11	– Dados de rendimento de remoção dos íons metálicos obtidos após 20 min e 30 min de experimento em diferentes valores de densidade de corrente. $pH_0=4,00$; eletrodos = Al; concentração de NaCl = $666,7 \text{ mg L}^{-1}$; agitação = 600 rpm.....	64

Tabela 12	– Concentração de alumínio solúvel ao final do processo de eletrocoagulação para os experimentos em diferentes valores de densidade de corrente. $pH_0=4,0$; eletrodos = Al; concentração de NaCl = $666,7 \text{ mg L}^{-1}$; agitação = 600 rpm.....	66
Tabela 13	– Percentual de remoção de Cu e Ni após 20 minutos de tratamento, usando $j = 7,15 \text{ mA/cm}^2$, $pH_0=4,0$, $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl sob presença e ausência de ferro (II). $pH_{f(\text{com ferro})} = 5,04 (\pm 0,03)$; $pH_{f(\text{sem ferro})} = 7,82 (\pm 0,04)$	68
Tabela 14	– Constantes de produto de solubilidade (à 25°C) para os hidróxidos dos metais estudados (HARRIS, 2010).....	68
Tabela 15	– Resultados dos parâmetros obtidos para o experimento com solução do branco em $pH_0=4,0$, $j=7,14 \text{ mA/cm}^2$ e eletrodos de Ti/Pt. $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl e agitação: 600 rpm.....	72
Tabela 16	– Percentuais de remoção dos íons metálicos (Cu e Ni) obtidos ao usar eletrodos inertes de Ti/Pt sob presença e ausência de Fe. Tempo= 60 min; $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$; $pH_0=4,0$; $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl.....	74
Tabela 17	– Percentual de remoção de Cu e Ni após 20 min de tratamento, usando diferentes cátodos, $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$, $pH_0=4,0$, $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl.....	77
Tabela 18	– Concentração final de alumínio para cada experimento de eletrocoagulação em diferentes valores de pH inicial.....	84
Tabela 19	– Valores de pH final para os experimentos de eletrocoagulação realizados em diferentes valores de pH inicial.....	84
Tabela 20	– Valores de pH final para os experimentos de eletrocoagulação realizados em diferentes valores de pH inicial.....	85
Tabela 21	– Detecção simultânea de metais tóxicos por voltametria de onda quadrada de redissolução anódica (SWASV – Square Wave Anodic Stripping Voltammetry) utilizando como eletrodo de trabalho carbono vítreo. PBS: tampão fosfato; B-R: tampão Britton-Robinson.....	86
Tabela 22	– Concentração dos ânions antes e após aplicar o processo de eletrocoagulação no efluente coletado em maio de 2017. Determinação feita por cromatografia de íons usando uma coluna Dionex Ion PACTM AS23 (2x250 mm), com fase móvel $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$	91
Tabela 23	– Concentração dos ânions antes e após aplicar o processo de eletrocoagulação no efluente coletado em maio de 2018. Determinação feita por cromatografia de íons usando uma coluna Dionex Ion PACTM AS23 (2x250 mm), com fase móvel $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$	91

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Indústria de galvanoplastia	19
2.2	Resíduos gerados na galvanoplastia	23
2.3	Eletrocoagulação	28
2.4	Corrente contínua pulsada	33
3	OBJETIVOS	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	Reagentes e soluções	39
4.2	Análises realizadas	39
4.3	Coleta e caracterização do efluente real	43
4.4	Sistema eletroquímico	43
4.5	Experimento de perda de massa	45
4.6	Limpeza dos eletrodos	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	Caracterização do efluente bruto	47
5.2	Caracterização dos eletrodos	50
5.3	Estudo dos parâmetros que influenciam na eletrocoagulação	51
5.3.1	<i>Variação do pH inicial</i>	51
5.3.2	<i>Efeito da corrente aplicada</i>	61
5.3.3	<i>Efeito da presença e ausência de ferro na solução</i>	67
5.3.4	<i>Eletrodos de Ti/Pt</i>	73
5.4	Experimentos adicionais	79
5.4.1	<i>Perda de massa</i>	79
5.4.2	<i>Análise voltamétrica dos íons em solução</i>	86

5.5	Tratamento do efluente real	90
6	CONCLUSÃO.....	94
	REFERÊNCIAS.....	95
	APÊNDICE A – ANÁLISE DE EDS OBTIDA PARA OS ÂNODOS SUBMETIDOS AO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO ANTES DO ENSAIO DE PERDA DE MASSA. 1: pH₀ = 1; 2: pH₀ = 2; 3: pH₀ = 3; 4: pH₀ = 4; 5: pH₀ = 5.....	103
	APÊNDICE B – ANÁLISE DE EDS OBTIDA PARA OS CÁTODOS SUBMETIDOS AO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO ANTES DO ENSAIO DE PERDA DE MASSA. 6: pH₀ = 1; 7: pH₀ = 2; 8: pH₀ = 3; 9: pH₀ = 4; 10: pH₀ = 5.....	103

1 INTRODUÇÃO

A galvanização é um processo de revestimento de peças, sejam elas metálicas ou não, com materiais metálicos (GENTIL, 2012). A indústria de galvanoplastia está presente em diversos ramos industriais, entre os quais pode-se citar o setor de produção de bijuterias. A cidade de Juazeiro do Norte – CE se destaca no setor produtivo nacional quanto à produção de joias folheadas em ouro, sendo, em 2017, o quarto maior polo produtor nacional, estando atrás apenas de Limeiras – SP, Guaporé – RS e Itabaiana – SE (IBGM, 2017).

A galvanização produz uma grande quantidade de resíduo tóxico e danoso ao meio ambiente. Tais resíduos contêm metais tóxicos (Zn, Co, Cr, Cu, Ni, Pb etc), cianetos (livres e complexados), óleos, graxas e sólidos suspensos em níveis acima do permitido pela legislação nacional e internacional (KOBYA, 2016).

Diversas técnicas podem ser empregadas para o tratamento desses rejeitos, como adsorção, troca iônica, eletrodialise, osmose reversa e precipitação química, sendo esta última mais comum e econômica. A principal ideia do método de precipitação é adicionar coagulantes químicos que possuem caráter básico, como Ca(OH)_2 e NaOH (GHOSH *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2009; GUO *et al.*, 2006), para remover os poluentes como precipitado, de acordo a Equação 1. Alguns sais de alumínio e ferro e polímeros orgânicos também são utilizados como agentes coagulantes (AL-SHANNAG, 2014; FU, WANG, 2011).



Apesar de a precipitação ser considerada a solução mais efetiva no tratamento de efluentes industriais, esse tipo de tratamento apresenta algumas desvantagens, entre as quais se pode citar a produção de grandes cargas de poluentes secundários devido à adição de coagulantes químicos (KOBYA, 2016). Além disso, esse tratamento pode favorecer a formação de alguns hidróxidos que possuem comportamento anfótero e que podem ser ressolubilizados com o aumento do pH, diminuindo a remoção dos íons metálicos.

A eletrocoagulação é um processo eletroquímico com grande aplicação no tratamento de água e na redução efetiva da presença de diversos poluentes em meio aquoso, que vão de metais pesados até poluentes orgânicos (GARCIA-SEGURA, 2017).

No processo de eletrocoagulação, nenhum coagulante químico externo é adicionado ao efluente. Em vez disso, um processo eletrolítico é realizado em que o ânodo metálico, como Al ou Fe, é eletro-oxidado, liberando íons para o meio. Estes, juntamente com

a hidroxila produzida no cátodo por meio da redução da água (Equação 2) formam hidróxidos que são capazes de remover os poluentes por co-precipitação e/ou adsorção. No efluente aquoso a ser tratado (eletrólito) ocorre a redução da concentração dos íons metálicos presentes nesse meio, a qual também é proporcionada pela redução direta das espécies no cátodo, contribuindo, assim, para o tratamento do efluente (KOBYA, 2003; HAKIZIMANA, 2017).



A eletrocoagulação é uma alternativa ao processo de coagulação convencional principalmente pelo fato de que ela se configura como uma tecnologia simples, de baixo custo e que produz menor quantidade de resíduo sólido, sendo este mais compacto e livre de novos contaminantes (ONCEL, 2013). O processo de eletrocoagulação pode ser classificado como eletrólise, sendo necessário aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos para fazer com que o ânodo seja oxidado. O uso da corrente contínua pulsada possui vantagens frente à corrente contínua, entre as quais pode-se citar o menor custo de energia e a diminuição da passivação e da polarização dos eletrodos (LU, 2015).

Nesse contexto, a eletrocoagulação surge como uma técnica de tratamento promissora, uma vez que ela é capaz de remover uma ampla variedade de poluentes dos efluentes, como metais, arsênio, óleos e outras substâncias orgânicas (HEIDMANN, 2008; AKBAL, 2012).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INDÚSTRIA DE GALVANOPLASTIA

No Brasil, muitas indústrias aplicam em seus processos metais tóxicos que, posteriormente, precisam ser descartados. A destinação correta desses resíduos se caracteriza como um desafio, principalmente para as pequenas indústrias, uma vez que o crescimento da empresa precisa estar pautado na conservação e manutenção do equilíbrio dos recursos naturais.

A galvanoplastia é definida como um processo químico ou eletroquímico de deposição de uma fina camada metálica sobre uma superfície metálica ou não. Vários ramos industriais utilizam processos galvanoplásticos em seus setores de produção, como a indústria de bijuterias, automotiva e de informática (GENTIL, 2012).

O processo galvânico consiste, principalmente, em cinco etapas, sendo elas: desengraxe; decapagem; recobrimento metálico da peça; lavagem; secagem. O processo de desengraxe consiste na remoção de óleos, gorduras, graxas e outros compostos orgânicos que possam estar aderidos na superfície da peça. Essa limpeza pode ser realizada utilizando solventes orgânicos, detergentes ou soluções alcalinas. A decapagem, por sua vez, consiste na eliminação de óxidos metálicos formados na superfície em que ocorrerá a deposição, caso essa seja metálica. Soluções de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio podem ser utilizadas na remoção desses contaminantes. O processo de recobrimento metálico varia de acordo com o metal que se deseja depositar. Posterior a essa etapa, a peça é lavada e seca (SILMAN, 1955; SCHLESINGER, 2010)

O município de Juazeiro do Norte, localizado ao sul do estado do Ceará (Figura 1), está em uma região importante do Estado, com grande potencial de crescimento e possui um setor industrial emergente. Os principais segmentos industriais dessa cidade são calçados, confecções, alimentos, bebidas e joias e folheados. No que concerne a indústria de joias e folheados, foram registradas aproximadamente 40 empresas formais e 200 produtores informais. Segundo os dados da Prefeitura Municipal de Juazeiro, cerca de 10 mil empregos são gerados devido à expansão desse ramo industrial (FERNANDES, 2008).

Figura 1 – Mapa do Estado do Ceará mostrando a localização de Juazeiro do Norte.



Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Juazeiro_do_Norte>. Acesso em: 19 ago. 2019. (adaptado)

Processo de revestimento de joias com ouro segue, de maneira geral, o mesmo ciclo de processos, da decapagem (Figura 2) até o recobrimento metálico. O banho de decapagem da indústria parceira continha hidróxido de sódio para remover as impurezas da superfície do latão. Na etapa de recobrimento metálico, a peça é submetida a uma sequência de deposições, iniciando com cobre, seguida por níquel e ouro. O banho de cobre ácido da indústria continha, principalmente, sulfato de cobre, ácido sulfúrico e ácido clorídrico. Já o banho de cobre básico era composto por cianeto de cobre, hidróxido de potássio e cianeto de potássio. Na Figura 3 é possível notar os eletrodos de cobre puro submersos na solução e sustentados por gancheiras de aço inoxidável.

O banho de níquel (Figura 4) era composto por sulfato de níquel, cloreto de níquel, ácido bórico e alguns outros compostos, como abrilhantadores, niveladores e umectantes. Assim como o banho de cobre, o banho de níquel também continha um eletrodo de sacrifício de níquel metálico. Além disso, as semijoias ficavam em uma espécie de rotor, girando continuamente para que fosse realizada a deposição metálica.

O banho de ouro continha cobre, ouro e cianeto de potássio. Eletrodos auxiliares (Figura 5) de aço inox faziam com que as peças de latão atuassem como cátodos, favorecendo a deposição de uma fina camada de ouro metálico sobre essas peças.

É necessário adicionar cobre e níquel como metais de barreira, pois o ouro possui certa tendência a ser absorvido pelo latão, que é a base para deposição. Assim, é aplicada uma camada de cobre de aproximadamente 2 μm . A exposição da peça ao calor pode fazer com que ocorra interdifusão entre o ouro e o cobre, sendo necessário adicionar uma camada de níquel de aproximadamente 8 μm para, então, ocorrer a deposição de ouro (SCHLESINGER, 2010).

Figura 2 – Banho de decapagem da indústria de produção de bijuterias parceira deste trabalho.



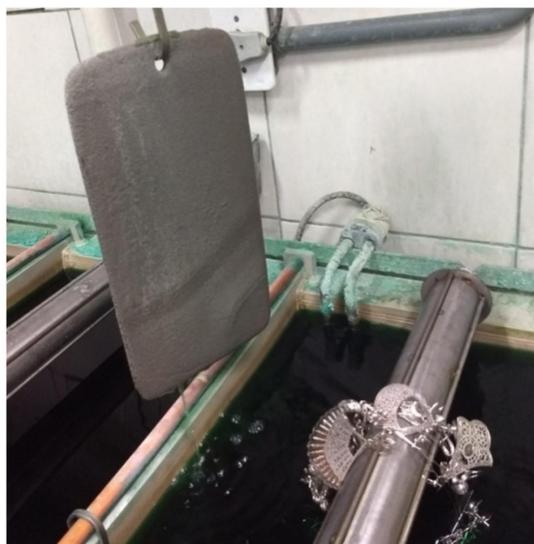
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 3 – Banho de “cobre ácido” da indústria de produção de bijuterias parceira.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 4 – Banho de “níquel plus” da indústria de produção de bijuterias parceira.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 5 – Banho de ouro da indústria de produção de bijuterias parceira.



Fonte: Elaborada pela autora.

A indústria de semijoias em questão faz uso de cianeto de potássio para melhorar a deposição de cobre e ouro. Com relação à deposição de cobre, o estado de oxidação deste metal é tipicamente menor em banhos que contém cianeto. Por exemplo, o equivalente eletroquímico para banhos formulados com sais de cobre é duas vezes o valor do equivalente para os banhos que contêm cianeto de cobre (CHU, 1993).

O cianeto forma complexos com os cátions metálicos que deslocam o potencial de deposição destes cátions para valores mais negativos. O potencial padrão de redução, à 25 °C, da Equação 3 é $-0,640$; $-0,430$; $-1,171$; $-1,282$ V / EPH para $n = 1, 2, 3$ e 4 , respectivamente. Isso

previne a deposição de cobre em substratos menos nobres, além de favorecer a formação de uma camada finamente granulada, que é uma característica requerida para fornecer um acabamento brilhante na peça (CHU, 1993).



Além disso, os banhos de cianeto básicos também aumentam a corrosão do ânodo (placas de cobre) e a condutividade da solução, permitindo a deposição de camadas macias e brilhantes, com espessura de 25–50 μm (SCHLESINGER, 2010).

Com relação à deposição do ouro, banhos que contêm cianeto promovem maior corrosão dos ânodos de ouro (devido à formação de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$), aumentam a condutividade do meio e o índice de potência aplicada – *throwing power*: habilidade do processo de revestimento de garantir que áreas com baixa densidade de corrente terão a mesma uniformidade de áreas com alta densidade de corrente. A presença de cianeto livre ainda retarda a co-deposição de alguns metais indesejados, pois a estabilidade dos complexos de cianeto leva os potenciais de redução desses metais para valores mais negativos do que os usados durante a deposição deles, diminuindo a interferência dessas espécies indesejadas (SCHLESINGER, 2010).

2.2 RESÍDUOS GERADOS NA GALVANOPLASTIA

Os efluentes industriais provenientes da galvanoplastia contêm vários tipos de substâncias tóxicas, como cianetos, agentes de limpeza alcalinos, solventes desengordurantes e metais. Muitos metais (cobre, níquel cromo, prata e zinco) são danosos ao meio ambiente e não podem ser descartados sem tratamento prévio (AKBAL, 2010).

A análise do impacto do descarte de efluentes em rios, lagoas, estuários e no mar é algo de grande importância para a maioria dos países. Um importante ponto nesse cenário é o estabelecimento de uma legislação adequada que proteja a qualidade dos recursos fornecedores de água, pois este é um tema crucial para a manutenção do meio ambiente e da saúde pública (VON SPERLING, 2002).

O principal efluente produzido pela indústria visitada é gerado pela água de lavagem das peças. Após ser submetida à deposição, cada peça é lavada com água corrente (Figura 6) e essa água é encaminhada para uma cisterna de concreto, que evita que os metais contaminem o solo. A água contendo metais é armazenada até o momento de ser tratada para,

posteriormente, ser descartada. O efluente tratado no presente trabalho trata-se dessa água de lavagem das peças.

Figura 6 – Pia de lavagem das peças da indústria de bijuterias parceira.



Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA – na resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, para que efluentes de qualquer fonte poluidora possam ser lançados diretamente no corpo receptor, eles devem obedecer a algumas condições padrões (CONAMA, 2011). A resolução do CONAMA é bastante generalista e trata de efluentes de diversas fontes, entretanto, a legislação do Estado do Ceará, estabelecida pelo Conselho Estadual do Meio Ambiente – COEMA –, dispõe sobre os padrões de descarte de efluentes de indústrias específicas e sobre quais os parâmetros cujas especificações são necessárias (COEMA, 2017).

No que concerne à fabricação de semijoias por processos de galvanoplastia, os parâmetros que precisam ser monitorados e controlados são as concentrações de cobre ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$), ferro solúvel ($15,0 \text{ mg L}^{-1}$), cádmio ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$), zinco ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$), níquel ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$), chumbo ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$) e cianeto total e livre ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) (COEMA, 2017).

Diferente de contaminantes orgânicos, metais tóxicos – citados anteriormente – não são biodegradáveis e tendem a ser acumulados no corpo dos organismos vivos. Dessa forma, várias técnicas têm sido utilizadas para remover metais de efluentes de diversas indústrias (FU, 2011). A Tabela 1 mostra as vantagens e desvantagens das técnicas mais difundidas para o tratamento de efluentes que contém metais danosos aos seres vivos.

A precipitação química é a técnica mais aplicada no tratamento dos efluentes de galvanoplastia e é considerada a mais econômica. Essa técnica baseia-se na aplicação de coagulantes químicos que removem os poluentes por co-precipitação, que é possibilitada pela neutralização de carga e desestabilização das espécies solúveis no meio aquoso. A remoção pode ocorrer, ainda, por floculação por varredura, em que as impurezas ficam presas na estrutura do floco do precipitado em crescimento, proporcionando a remoção efetiva delas (DUAN, 2003). Os coagulantes mais comuns são o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e o NaOH (PONTE, 2012; CHEN, 2018). A indústria parceira deste trabalho usa no tratamento do seu efluente policloreto de alumínio e soda cáustica. Após a lavagem das peças, a água de lavagem encaminhada para a cisterna era, posteriormente, destinada para um tanque de tratamento em que ocorria a precipitação química (Figura 7). Os resíduos sólidos produzidos pelo tratamento eram retirados por baixo e a água tratada era encaminhada para ajuste de pH final e descarte.

Figura 7 – Tanque de tratamento do efluente da indústria parceira.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 1 – Técnicas utilizadas no tratamento de efluentes contendo metais.

Técnica	Princípio da técnica	Vantagens	Desvantagens
Precipitação (BLAIS <i>et al.</i> , 2008)	Uso de coagulantes químicos para remover os metais por precipitação	Simple e possui baixo custo	Formação de um grande volume de resíduo sólido; Agentes complexantes presentes no meio interferem na remoção dos metais
Adsorção (CAI <i>et al.</i> , 2018)	Remoção dos metais por meio da adsorção destes em adsorventes, como carbono ativado e argilas.	Tratamento de alta qualidade; Os adsorventes podem ser regenerados.	Alto custo; Bioadsorventes podem ser mais difíceis de ser regenerados.
Troca iônica (FENG <i>et al.</i> , 2018)	Uso de resinas (sintéticas ou naturais) com habilidades específicas para trocar cátions com os metais tóxicos do efluente.	Alta remoção de metais; Cinética de remoção rápida.	A remoção pode ser afetada por muitos parâmetros (pH, temperatura, concentração do metal, carga do íon e tempo).
Osmose reversa (PETRINIC <i>et al.</i> , 2015)	Uso de membranas semipermeáveis que retém os metais.	Remove uma grande gama de espécies dissolvidas em água.	Alto consumo de eletricidade; Limitação quanto a restauração das membranas.
Eletrodiálise (SCARAZZATO <i>et al.</i> , 2017)	Uso de um campo elétrico para forçar a passagem dos íons metálicos através de membranas carregadas, removendo-os do efluente.	Boa remoção de metais; Bastante utilizado na recuperação de materiais úteis contidos em efluentes.	Não aplicável a qualquer tipo de tratamento de efluentes; A remoção possui forte dependência com parâmetros operacionais, como voltagem e vazão do efluente.

Mesmo se mostrando uma técnica efetiva, a precipitação química pode induzir uma poluição secundária devido à adição de substâncias químicas ao efluente (HEIDMANN, 2008). As Figuras 8 e 9 mostram o resíduo sólido gerado pela indústria de produção de semijoias. Esse resíduo fica estocado sem a previsão de destino final. A estimativa é que seja gerado cerca de 30 kg de resíduo sólido por mês.

Figura 8 – Resíduo sólido gerado na indústria após a aplicação da precipitação química.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 9 – Resíduo seco resultante da precipitação gerado pela indústria parceira.



Fonte: Elaborada pela autora.

Além do problema apresentado, para uma mistura de vários íons metálicos, a faixa de pH utilizada deve proporcionar uma remoção aceitavelmente alta para todos os metais em questão, o que pode dificultar o tratamento, pois alguns hidróxidos possuem comportamento anfótero, tais como os de alumínio, cromo e zinco. Assim, o aumento do pH pode favorecer a ressolubilização do precipitado. É importante ressaltar, ainda, que a presença de complexantes no efluente, como o cianeto e a amônia, dificultam a remoção de alguns metais na forma de hidróxidos (PONTES, 2012).

Dessa forma, a eletrocoagulação possui algumas vantagens frente à precipitação química as quais estão listadas na Tabela 2. Como o agente coagulante na eletrocoagulação é gerado dentro da célula eletroquímica, isso faz com que uma menor quantidade de resíduo sólido seja gerada para o tratamento do mesmo efluente. ONCEL *et al.* (2013) mostraram que para a remoção simultânea de ferro, alumínio, cálcio, magnésio, manganês, zinco, silício, estrôncio, boro, chumbo, cromo e arsênio de um efluente proveniente de minas de carvão o custo da precipitação química (4,53 €/m³) foi duas vezes maior do que o da eletrocoagulação (1,98 €/m³) e o resíduo sólido gerado pela precipitação química (5,06 kg/m³) foi ligeiramente maior do que o gerado pela eletrocoagulação (3,58 kg/m³).

Tabela 2 – Comparação entre as técnicas de precipitação química e eletrocoagulação.

Precipitação química	Eletrocoagulação
Adição de agentes precipitantes.	Agente coagulante gerado <i>in situ</i> .
Maior geração de resíduo sólido (5,06 kg/m ³).	Menor geração de resíduo sólido (3,58 kg/m ³).
Hidróxidos metálicos anfóteros dificultam o tratamento.	Dependendo do metal em estudo, a remoção pode ser feita em pH ≥ 4.
Sofre influência de agentes complexantes.	Remove cátions e ânions.
Em longo prazo possui maior custo associado (4,53 €/m ³).	Em longo prazo possui menor custo associado (1,98 €/m ³).

Fonte: KOBYA *et al.*, 2016; ONCEL *et al.*, 2013; PULKKA *et al.*, 2014.

2.3 ELETROCOAGULAÇÃO

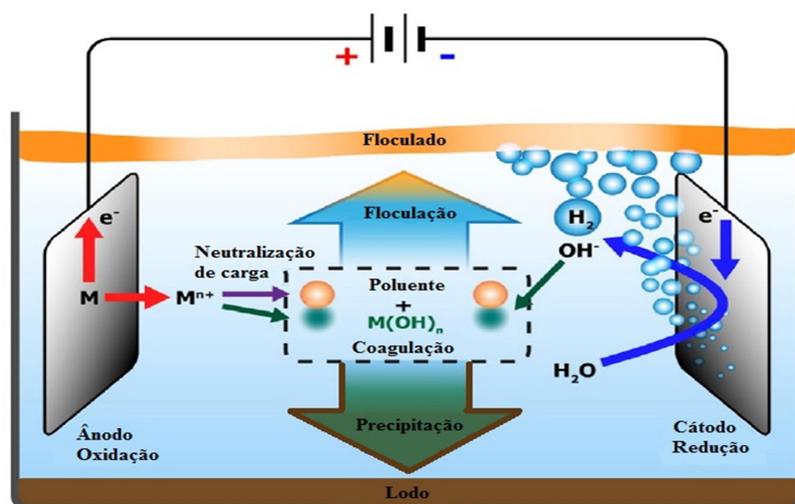
A eletrocoagulação é um processo eletrolítico pautado na eletro-dissolução de ânodos metálicos, comumente de alumínio ou ferro, que serão fontes para a formação de hidróxidos metálicos que vão remover os poluentes por processos similares aos da precipitação química (GARCIA-SEGURA, 2017).

Nessa técnica, o controle do pH somente é necessário em valores muito extremos. Além disso, como os coagulantes são formados no meio reacional, de forma constante, não é necessária a adição de coagulantes que contenha cloreto ou sulfato, reduzindo a competição entre os ânions, garantindo uma maior remoção dos metais.

Devido à formação do precipitado ocorrer de forma contínua, à medida que os flocos vão crescendo, os poluentes vão sendo absorvidos, proporcionando uma maior remoção das impurezas (GARCIA-SEGURA, 2017).

Um esquema geral do processo de eletrocoagulação é demonstrado na Figura 10. No ânodo, o eletrodo de sacrifício é oxidado, gerando cátions M^{n+} no meio, que irão migrar para o seio da solução. Já no cátodo, a molécula de água será reduzida formando gás hidrogênio e íons hidróxido que, juntamente com os cátions metálicos, vão formar vários tipos de hidróxidos insolúveis em água.

Figura 10 – Esquema geral do processo de eletrocoagulação.



Fonte: AN, 2016. (adaptado)

Quando se usam eletrodos de alumínio, a geração de íons Al^{3+} no ânodo (Equação 4), na presença de HO^- no meio, faz com que ocorra a formação de várias espécies de hidróxidos monoméricas e poliméricas, como $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al(OH)_4^-$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, que, através de uma cinética de precipitação complexa, são convertidas a $Al(OH)_3$ (KOBAYA, 2003; AN, 2016).



Se o potencial aplicado entre os eletrodos for muito alto, reações secundárias podem ocorrer na superfície do ânodo, como a oxidação direta de compostos orgânicos, da água (Equação 5) ou do cloreto (Equação 6) presente no efluente.



Na faixa de pH de 3-4, o íon cloreto pode ser oxidado a gás cloro. Esse gás pode sofrer desproporcionamento, gerando ácido hipocloroso e cloreto (Equação 7). Pode ocorrer, ainda, a desprotonação do ácido hipocloroso, gerando o ânion hipoclorito no meio, que é um forte agente oxidante (Equação 8).



A geração de bolhas de hidrogênio, bem como outros gases, favorece o processo de flotação, uma vez que elas aderem nos flocos formados, tornando eles mais fáceis de flutuar devido à ação do empuxo. Os sólidos formados no meio podem ascender à superfície da solução mais facilmente, pois eles deslizam sobre a espuma aerada (AN, 2016).

Estado da arte

Nos últimos 20 anos, muitos estudos relacionados ao desenvolvimento de tecnologias para serem aplicadas no tratamento de efluentes de galvanoplastia foram realizados, entretanto, apenas alguns trabalhos reportados na literatura tratam sobre a aplicação do processo de eletrocoagulação no tratamento de efluentes de galvanoplastia, como é possível notar na Tabela 3. A grande parte deles usa corrente contínua e os parâmetros normalmente estudados são: tempo de processo; concentração inicial do metal; densidade de corrente aplicada; natureza e arranjo dos eletrodos; distância entre os eletrodos, pH inicial do efluente; condutividade elétrica do efluente; tipo de eletrólito suporte utilizado; consumo de energia elétrica do processo (AL-SHANNAG, 2015; HEIDMANN, 2010; HEIDMANN, 2008).

Tabela 3 – Levantamento de artigos desenvolvidos nos últimos 20 anos que envolvem o tratamento de efluentes por várias técnicas, incluindo eletrocoagulação. Dados coletados da base Web of Science¹.

Assunto	Número de artigos
Tratamento de efluentes da indústria de galvanoplastia.	413
Tratamento de efluentes da indústria de galvanoplastia por eletrocoagulação.	27
Aplicação da técnica de eletrocoagulação usando corrente pulsada.	8
Aplicação da eletrocoagulação no tratamento de efluentes de galvanoplastia usando corrente pulsada.	2

A Tabela 4 traz o compilado de alguns estudos que objetivaram a remoção de metais tóxicos provenientes de efluentes de galvanoplastia com o uso da técnica de eletrocoagulação. É possível notar que em todos os trabalhos a eficiência de eliminação dos íons metálicos da fase aquosa depende diretamente do pH e da densidade de corrente aplicada. É possível notar, ainda, que essa técnica permite a obtenção de percentuais de remoção acima de 85% para os metais em estudo.

Embora exista um número razoável de trabalhos nessa área, não foi encontrado nenhum estudo que aplicasse corrente pulsada no processo de eletrocoagulação para remover cobre, níquel e ferro de efluentes. Alguns pesquisadores, incluindo MARTINS (2017), aplicaram essa técnica fazendo uso da corrente pulsada, e YANG (2015) e KESHMIRIZADEH (2011) investigaram a influencia da corrente alternada pulsada na formação e dissolução de filmes de óxido de ferro e de alumínio, e na concentração de cromo (VI) em efluentes de galvanoplastia. Entretanto, esses foram os únicos estudos reportados fazendo o uso da corrente pulsada no processo eletroquímico, provavelmente por conta do grande impacto causado pelo cromo em ecossistemas aquáticos. Por conta disso, processos capazes de remover esse metal de efluentes de diversas origens têm sido amplamente estudados.

¹ Disponível em: <<https://webofknowledge.com>>.

Tabela 4 – Tratamento de efluentes industriais contendo metais tóxicos por eletrocoagulação. C_0 = concentração inicial do metal.

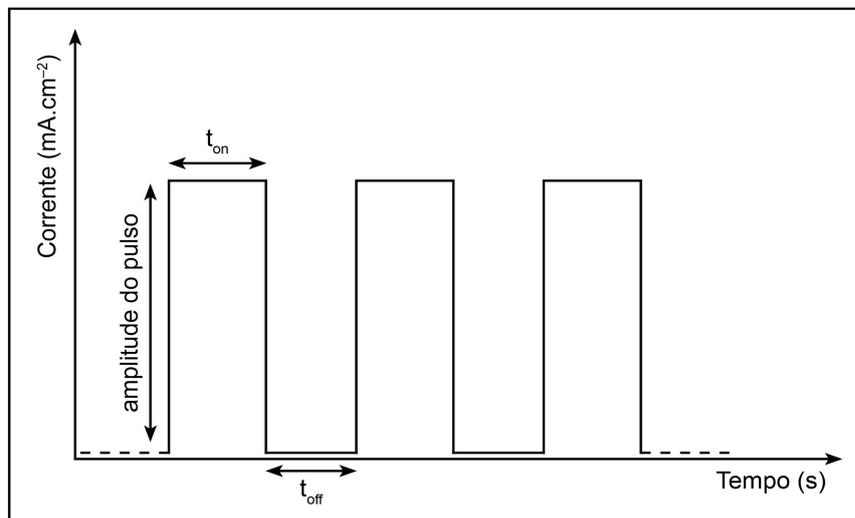
Metal	C_0 (mg L ⁻¹)	Ânodo/Cátodo	pH ₀	j (mA/cm ²)	Tempo (min)	% Remoção	Referência
Zn	228,3	Aço inox	3,0	9,0	125	100	KABDASLI <i>et al.</i> , 2009
Ni	266,6					100	
Ni	376,0	Alumínio	3,2	40,0	60	100	DERMENTZIS, 2011
Cu	283,0					100	
Zn	75,0					100	
Cr	167,0					100	
Cu	33,3	Aço inox	9,56	4,0	45	100	AL-SHANNAG, 2015
Cr	93,2					99	
Ni	57,6					98	
Zn	20,4					99	
Zn	381 ² ; 175 ³ ; 1477 ⁴	Aço inox	7,0 ¹ ; 9,5 ² ; 8,0 ³	80,0 ¹ ; 60,0 ² ; 80,0 ³	60	99,8 ¹ ; 99,9 ² ; 99,9 ³	KOBYA, 2017
Fe	0,265	Alumínio/Cobre	5,2	Variável ⁵	120	89	WULAN, 2017
Cr	2,450					97	
Cu	33,670					85	
Zn	6,600					99	
Fe	25,0	Alumínio	6,5	2,5	60	97	DOGGAZ <i>et al.</i> , 2018
Ni	215,0	Alumínio	6,5	30,0	20	99,2	DERMENTZIS <i>et al.</i> , 2011

² Banho alcalino de zinco sem cianeto.³ Banho alcalino de zinco com cianeto.⁴ Banho ácido de zinco.⁵ Nesse trabalho a voltagem aplicada entre as placas foi mantida constante em 40 V e a corrente variou durante o experimento.

2.4 CORRENTE CONTÍNUA PULSADA

Por definição, corrente contínua pulsada é o fluxo unidirecional de partículas carregadas que, periodicamente, param por um período de tempo finito (Figura 11) (FUJIRINI JUNIOR, 2005). No processo de eletrocoagulação usando corrente pulsada três parâmetros passam a ser controlados: altura do pulso (amplitude da corrente); tempo do pulso (t_{on}); tempo de relaxação (t_{off}) (CUNHA, 2013). A nomenclatura t_{on} e t_{off} se refere ao tempo em que a corrente flui e o tempo no qual ela deixa de fluir, respectivamente.

Figura 11 – Ilustração da corrente pulsada. t_{on} : tempo do pulso; t_{off} : tempo de relaxação.



Fonte: CUNHA, 2013.

A eletrocoagulação, assim como todos os outros processos de tratamento citados, também apresenta desvantagens, como a geração de resíduo sólido, gasto de energia elétrica, necessidade de um meio aquoso condutivo e necessidade de reposição dos eletrodos. Existem ainda dois processos que podem interferir na eletrocoagulação: a polarização e a passivação dos eletrodos. O tipo de polarização que prevalece na eletrocoagulação é por transporte de massa – polarização por difusão – e alguns parâmetros operacionais podem ser otimizados para a diminuição e/ou neutralização desse efeito, como a agitação da solução e o uso da corrente pulsada (KESHMIRIZADEH, 2011).

Existem três mecanismos que podem estar envolvidos no transporte de massa do seio da solução em direção à superfície do eletrodo:

- a. **Convecção:** transporte de matéria causada pela agitação da solução provocada por um agitador magnético ou mecânico.

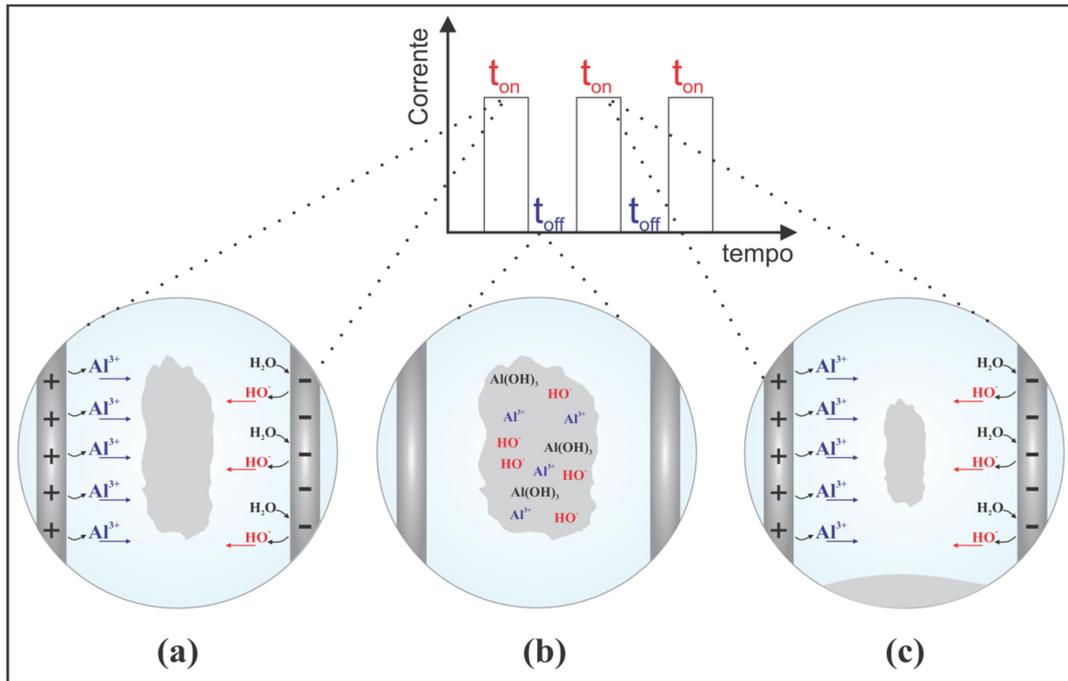
- b. Difusão:** transporte de espécies devido à ação de gradientes de concentração ou de potencial químico.
- c. Migração:** transporte de espécies iônicas devido à ação de gradientes de potencial elétrico (TICIANELLI, 2005)

No início do processo de eletrocoagulação, o seio da solução – parte distante do eletrodo – apresenta gradientes de concentração geralmente pequenos, e a corrente total é carregada, principalmente, por migração, em que todas as espécies com carga contribuem, incluindo, principalmente, o eletrólito de suporte (BARD, 2001).

Com o passar do tempo, a produção de íons Al^{3+} no ânodo, no caso do uso de eletrodos de alumínio, e HO^- no cátodo, entre várias outras espécies, faz com que o gradiente de concentração desses íons aumente. Entretanto, como o seio da solução está muito conturbado por causa da formação dos coágulos, a migração das espécies é prejudicada (Figura 11a). Ao cessar a passagem de corrente por um tempo finito (t_{off}), é fornecido tempo para que a dupla-camada elétrica formada entre o eletrodo e a solução se reorganize, os íons migrem para o seio da solução e os sólidos formados sedimentem ou flodem (Figura 11b). Quando a corrente volta a fluir, o sistema está bem mais organizado (Figura 11c), favorecendo a diminuição da polarização.

Como foi mostrado na Reação 5, uma das reações que pode ocorrer no ânodo é a oxidação da água, que diminui o pH momentaneamente na superfície do ânodo, favorecendo a passivação do alumínio. A passivação aumenta a resistência do alumínio à corrosão e pode ocorrer por conta da polarização do ânodo. A presença de íons halógenos, como cloreto, favorece a destruição da camada de passivação uma vez que eles penetram na camada de óxido ou a dispersa sob forma coloidal, aumentando sua permeabilidade (GENTIL, 2012). A diminuição da polarização do eletrodo também favorece a diminuição da passivação do alumínio, tornando o uso da corrente pulsada muito importante para esse processo.

Figura 12 – Visão microscópica do efeito da corrente pulsada nos processos que ocorrem durante a eletrocoagulação.



Fonte: Elaborada pela autora.

Vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de comprovar a eficácia do uso da corrente contínua pulsada no tratamento de efluentes de diversas matrizes ambientais, mas nenhum deles faz uso desse tipo de corrente no tratamento de efluentes de galvanoplastia (Tabela 4). Dessa forma, o presente trabalho visa à aplicação dessa corrente no tratamento de efluentes provenientes da indústria de galvanoplastia.

Tabela 5 – Trabalhos realizados com o uso da corrente pulsada aplicada na remoção de diversos poluentes da água.

Matriz	Técnica utilizada	Parâmetros monitorados	Resultados	Referência
Água natural bruta	Eletrocoagulação e eletro-oxidação.	Cor, carbono orgânico dissolvido (COD), turbidez e consumo de energia.	Percentuais de remoção de cor acima de 70,17% e baixos valores de consumo de energia.	ROCHA <i>et al.</i> , 2018
Efluente têxtil	Eletrocoagulação	Demanda bioquímica de oxigênio (DBO), frequência de pulsos e velocidade de agitação.	Remoção de DBO de 81,23%, redução da cor, turbidez, sólidos suspensos totais, sulfato e sulfeto. Não foi necessário aplicar uma frequência de pulso muito alta para obter uma boa remoção de DBO. Dessa forma, o efluente tratado poderia ser reutilizado no próprio processo produtivo têxtil.	MARTINS, ABDALA NETO, RIBEIRO <i>et al.</i> , 2017.
Água natural bruta	Eletrocoagulação e eletro-oxidação.	Comparação entre corrente contínua e corrente pulsada e como elas influenciaram nos parâmetros de cor, carbono orgânico dissolvido e consumo de energia.	A corrente pulsada apresentou maior remoção de cor e menor consumo de energia (diminuição de cerca de 50% frente à corrente contínua).	OLIVEIRA, 2018.
Efluente de lagoa de estabilização	Eletrocoagulação/flotação	Demanda química de oxigênio (DQO) e bioquímica (DBO), fósforo total e coliformes totais	Remoção de 69,20% de DQO, 89,29% de DBO, 100% de remoção de fósforo total e coliformes totais, permitindo que o efluente fosse descartado. O uso da corrente pulsada favoreceu a diminuição do custo elétrico.	MAIA, 2014.

Tabela 5 – Continuação.

Matriz	Técnica utilizada	Parâmetros monitorados	Resultados	Referência
Água bruta com ácidos húmicos	Eletro-oxidação com inversão de polaridade	Cor, pH, consumo de energia e tempo de inversão de polaridade.	Economia de 46,35% de energia elétrica, intervalos pequenos de tempo de inversão de polaridade favoreceram remoções de cor acima de 70%.	MARTINS <i>et al.</i> , 2018.
Efluente têxtil	Eletro-oxidação e eletrocoagulação usando um ânodo inerte e um cátodo de Al.	Carbono orgânico total (COT) e turbidez.	Redução de 57% da turbidez e diminuição de cerca de 30% de COT. O uso de eletrodos de alumínio como cátodo favoreceu a ocorrência do processo de eletrocoagulação devido ao fenômeno de dissolução catódica.	AMAZONAS <i>et al.</i> , 2018.
Água contendo microalgas	Eletrocoagulação	Massa de microalga obtida após a aplicação do processo de eletrocoagulação e melhor eletrodo para a realização do processo eletrolítico.	Após 10 minutos de tratamento, 94,71% da biomassa proveniente das microalgas foi removida do meio aquoso e flutuou. O eletrodo que apresentou menor consumo de energia e maior percentual de remoção foi o alumínio. Assim, a obtenção de biomassa microalgal foi bastante favorecida pela eletrocoagulação usando corrente pulsada.	MAIA, <i>et al.</i> , 2018.
Efluente têxtil	Eletrocoagulação/flotação usando eletrodos nitretados	Cor, carbono orgânico total (COT) e efeito da nitretação dos eletrodos.	Obtiveram-se percentuais de remoção de cor e COT de 87,72% e 86,27%, respectivamente. A nitretação dos eletrodos melhorou a eficiência do tratamento usando corrente pulsada.	OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2018.

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL

Remover os íons metálicos cobre, níquel e ferro de um efluente de galvanoplastia por eletrocoagulação usando corrente pulsada.

3.2 ESPECÍFICOS

- Estudar a influência do pH inicial nos percentuais de remoção de cobre, níquel e ferro;
- Avaliar o uso de diferentes valores de corrente e comparar a remoção de cada processo;
- Relacionar a variação de temperatura durante o processo com a corrente aplicada;
- Observar a influência de ferro na remoção de cobre e níquel, usando eletrodos de Al e Ti/Pt;
- Comparar a eficiência de remoção de cobre e níquel usando diferentes tipos de eletrodos;
- Mensurar a perda de massa do eletrodo de alumínio em diferentes valores de pH inicial;
- Caracterizar qualitativamente a remoção dos metais em estudo pelas técnicas de voltametria de onda quadrada e voltametria de pulso normal e quantitativamente pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS).
- Aplicar a melhor condição experimental no tratamento do efluente real;

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Os sais utilizados foram: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98%, Dinâmica), $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98-102%, Dinâmica), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99%, Dinâmica) e Na_2SO_4 anidro (99%, Dinâmica). Os ajustes de pH foram realizados com NaOH (97%, Dinâmica) e HNO_3 (65%, Dinâmica). A concentração de NaCl (99%, Neon) foi ajustada sempre que necessário.

O efluente sintético foi preparado de acordo à composição do primeiro efluente real coletado (maio de 2017), com concentrações de cobre, níquel e ferro iguais a 55 mg L^{-1} , 7 mg L^{-1} e 85 mg L^{-1} , respectivamente. Os experimentos com a solução do branco foram feitos com a concentração de sulfato ajustada em $240,7 \text{ mg L}^{-1}$. O pH e a concentração de NaCl também foram ajustados de acordo com cada experimento.

4.2 ANÁLISES REALIZADAS

✓ Análises físico-químicas

Realizou-se o monitoramento^{6,7} dos seguintes parâmetros: pH (Tecnal, TEC-7), condutividade (Hanna, HI2003-01), Potencial de Oxirredução (*Oxidation Reduction Potential* – ORP – Hanna, HI2002-02), turbidez (Hanna, HI93703).

✓ Análise cromatográfica de ânions

A análise da concentração de ânions (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) foi realizada por cromatografia de íons (Thermo Scientific Dionex, ICS 1100), com detector de condutividade modelo CD25, coluna AS18 (25 cm x 4,0 mm; tamanho de partícula = $7,5 \mu\text{m}$), pré-coluna AG18 (5 cm x 4,0 mm; tamanho de partícula = $13 \mu\text{m}$), supressora auto-regenerativa ASRS300 4 mm, com fluxo de 1 mL/min e eluente (KOH) em regime de gradiente, com o seguinte programa: 10 mmol L^{-1} entre 0 e 10 min, aumentando para 22 mmol L^{-1} em 13,2 min, aumentando para a 44 mmol L^{-1}

⁶ Todas as análises químicas e físico-químicas seguiram as metodologias propostas pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (BAIRD *et al.*, 2017).

⁷ Todos os procedimentos citados até o tópico 4.6 foram realizados no Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (LabPOA) e no Laboratório de Análise de Traços (LAT). As análises contidas no ponto 4.7 foram realizadas na Central Analítica e os experimentos realizados no ponto 4.8 foram executados no Laboratório de Bioinorgânica – DQOI. Todos esses lugares são localizados no campus do Pici – Universidade Federal do Ceará.

em 13,44 min e mantendo até 15 min e depois diminuindo para 10 mmol L⁻¹ até 17 min. O volume de injeção consistiu em 25 µL e o tempo de corrida foi de 17 minutos e 10 segundos. Determinou-se ainda, qualitativamente, CN⁻, segundo o ensaio do tiocianato de ferro (III) (VOGEL, 1981).

✓ **Análise de carbono orgânico e inorgânico**

A análise de Carbono Orgânico Total (*Total Organic Carbon*– TOC), de Carbono Inorgânico (*Inorganic Carbon*– IC) e Carbono Total (*Total Carbon* – TC) foi realizada pelo analisador TOC-L (Shimadzu), equipado com auto-amostrador (ASI-L).

✓ **Análise quantitativa de metais**

A concentração de cobre, níquel e ferro foi determinada quantitativamente por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (*Flame Atomic Absorption Spectrometry* – FAAS– SpectrAA Varian 220 FS), usando chama de ar/acetileno.

A concentração de alumínio foi determinada por espectrofotometria usando o método da eriocromocianina-R (UV-Vis, 535 nm – Shimadzu). Esse método tem como princípio a determinação espectrofotométrica de Al por meio da formação de um complexo entre esse metal e o indicador eriocromocianina-R em pH = 6. Para realizar essa análise, foi necessário adicionar os reagentes na sequência correta para garantir que o método funcionasse. A ordem de adição de reagentes na amostra foi: H₂SO₄ 0,02 N (para auxiliar no ajuste de pH); ácido ascórbico 1 mg mL⁻¹ (para eliminar a interferência de ferro e manganês); solução tampão ácido acético/acetato (para fazer o ajuste final de pH, deixando ele em ≅ 6); solução do indicador (0,6 mg mL⁻¹) para que ocorresse a formação do complexo.

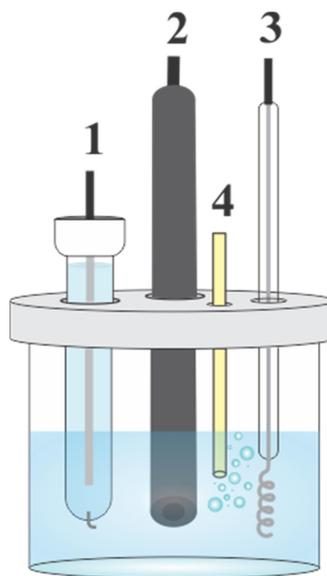
Após a adição dos reagentes, a absorvância da solução foi medida no equipamento de UV-Vis no comprimento de onda de 535 nm. Quanto maior a concentração de alumínio, maior o valor da absorvância da solução. A faixa de concentração mensurada pelo método é de 0,02 mg L⁻¹ a 0,3 mg L⁻¹.

✓ **Análise qualitativa de metais por voltametria**

A determinação qualitativa dos metais foi realizada utilizando um potenciostato (modelo Epsilon-EC-Ver.2.00.71-USB) conectado a uma célula eletroquímica constituída por

três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o carbono vítreo, o eletrodo auxiliar a platina, o eletrodo de referência $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$ e um capilar com fluxo de argônio. A célula encontra-se esquematizada na Figura 13.

Figura 13 – Célula eletroquímica. 1: eletrodo de referência $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{sat})}$; 2: eletrodo de carbono vítreo; 3: eletrodo de Pt; 4: fluxo de Argônio.



Fonte: Elaborada pela autora.

O eletrodo de carbono vítreo foi submetido a um procedimento de limpeza mecânica, fazendo polimento em alumina com granulação $0,05\ \mu\text{m}$ e lavado com água deionizada. Em seguida, foi feita a limpeza eletroquímica que consistiu na varredura cíclica (20 ciclos a $0,5\ \text{V/s}$) em solução alcalina de $\text{KOH}\ 0,5\ \text{mol L}^{-1}$, com potencial inicial de $-0,4\ \text{V}$ até o potencial de reversão de $-1,8\ \text{V}$, garantindo maior limpeza da superfície.

Com o eletrodo de trabalho limpo, foram feitas as medidas de voltametria de onda quadrada na faixa de $0,4\ \text{V}$ à $-1,4\ \text{V}$, com amplitude de $0,025\ \text{V}$ e frequência de $15\ \text{Hz}$. Todas as amostras (provenientes do processo de eletrocoagulação e coletadas nos tempos (min) de 0, 10, 20, 30, 50 e 60) foram previamente borbulhadas com argônio para remover qualquer interferência do oxigênio na medida.

As amostras foram obtidas após o tratamento do efluente sintético por eletrocoagulação usando eletrodos de alumínio, $i = 1,0\ \text{A}$ e $\text{pH}_0 = 4,0$. Antes de serem feitas as medidas voltamétricas, as amostras foram centrifugadas e filtradas (filtro de poro $0,45\ \mu\text{m}$).

✓ **Análise de sólidos**

As propriedades morfológicas dos eletrodos de alumínio e titânio revestido de platina foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV – FEI, Inspec S50) e a composição desses foi mensurada por EDS (*Energy Dispersive System* –FEI, Inspec S50).

✓ **Teste de ecotoxicidade das amostras**

O ensaio de toxicidade das amostras aquosas foi realizado de acordo com o estabelecido pela NBR 12713 (ABNT, 2016). Cada ensaio foi realizado em triplicata com duração total de 48 h para cada amostra. O número total de indivíduos (microcrustáceo *Daphnia magna*) utilizados em cada teste foi 10. Apenas no teste com água natural (torneira) utilizou 20 indivíduos.

Em cada béquer, com aproximadamente 50 mL de amostra, adicionou-se 10 indivíduos. As leituras dos testes foram feitas em dois momentos, a primeira com 24 h e a última com 48 h do início, onde foi verificada a mortalidade ou a imobilidade dos indivíduos.

Juntamente com o teste de toxicidade são realizados outros dois testes, o controle e o teste de sensibilidade. O teste branco (controle) é realizado com água destilada e tanto ele, quanto o teste de sensibilidade são realizados em triplicata, para certificar que apenas a amostra ou a substância testada foi responsável pela morte dos organismos.

O teste de sensibilidade serve para a validação do ensaio de ecotoxicidade. Esse teste utiliza soluções de concentração e toxicidade de KCl conhecidas e a exposição dos organismos a cada uma dessas concentrações deve apresentar mortalidade baixíssima, assim o ensaio é validado. Se poucos indivíduos morrerem no teste de sensibilidade, significa que esses organismos estão saudáveis e aptos a participar do teste de toxicidade. Caso o número de mortes dos indivíduos seja alto, pode haver algum erro na operacionalização do teste ou até mesmo fragilidade nos indivíduos, demonstrando a necessidade de realizar novos testes.

Esses testes foram realizados no Laboratório de microbiologia e limnologia (Lamili), localizado no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), campus Quixadá-CE.

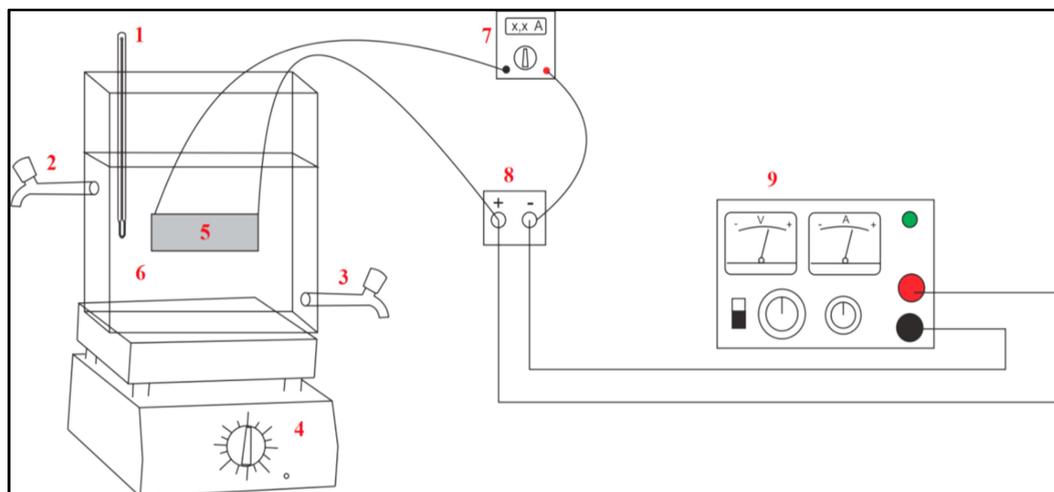
4.3 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE REAL

O efluente real foi coletado em uma indústria de revestimento de bijuterias com ouro, localizada em Juazeiro do Norte – CE. Foram realizadas três coletas de 2 L de efluente, em maio de 2017, março e maio de 2018. O efluente escolhido para realizar o estudo foi de água de lavagem das peças, onde estas, depois de submetidas a cada processo industrial, eram lavadas. Foram realizadas análises de pH, condutividade, ORP, turbidez, concentração de ânions, TOC, IC, TC e concentração de cobre, níquel e ferro.

4.4 SISTEMA ELETROQUÍMICO

Trabalhou-se com um arranjo de duas placas, cujas dimensões eram 50 mm x 140 mm x 2 mm e 6 mm de espaçamento. A natureza das placas variou entre alumínio e titânio com revestimento de 0,5 mm de platina. Um experimento foi realizado usando arranjo misto de placas (cátodo: platina e ânodo: alumínio). A fonte de alimentação foi operada em modo galvanostático (Minipa, MPL-3305M) usando corrente pulsada. Um circuito *home-made* foi utilizado para modular a corrente contínua para pulsada, com duty cycle (fração de tempo ao qual o sistema passa ativo) de 50%. Usou-se um reator retangular, os experimentos foram realizados em batelada e duplicata, com volume de efluente sintético igual a 1,5 L, volume da amostra coletada de 30 mL e agitação de 600 rpm. Em alguns experimentos utilizou-se NaCl como eletrólito suporte na concentração de 666,7 mg L⁻¹. Para determinação do custo, utilizou-se um wattímetro digital (Intertec). O esquema do *set-up* utilizado encontra-se na Figura 14.

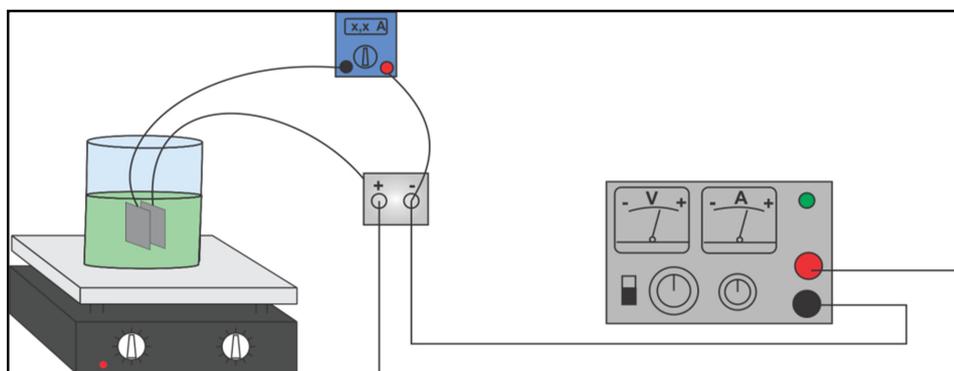
Figura 14 – Esquema do set-up usado nos experimentos. 1 – Termômetro (Incoterm); 2 – Ponto de coleta de amostra; 3 – Dreno; 4 – Mesa agitadora (KASVI); 5 – Eletrodos; 6 – Efluente; 7 – Amperímetro; 8 – Circuito home-made; 9 – Fonte de alimentação.



Fonte: Elaborada pela autora.

Nos experimentos de eletrocoagulação para análise da perda de massa dos eletrodos, para mensurar a massa das placas com maior precisão e exatidão, a célula eletroquímica utilizada foi menor, incluindo o tamanho dos eletrodos. Utilizou-se um béquer com capacidade para 500 mL, contendo 250 mL de solução sintética de cobre (55 mg L^{-1}) e níquel (7 mg L^{-1}) e duas amostras de 30 mL foram coletadas, uma no início e outra no final do processo. Foram utilizadas duas placas de alumínio de dimensão 20 mm x 50 mm x 2 mm e 1 mm de espaçamento (Figura 15). Os experimentos foram realizados em batelada e duplicata. Cada experimento durou 30 minutos e utilizou-se densidade de corrente igual a $7,14 \text{ mA/cm}^2$, que foi a mesma utilizada em alguns experimentos de eletrocoagulação. Os níveis de pH_0 utilizados foram 1, 2, 3, 4 e 5 unidades e a agitação foi mantida constante em 600 rpm. A concentração de NaCl utilizada foi de $666,7 \text{ mg L}^{-1}$.

Figura 15 – Set up usado nos experimentos de eletrocoagulação para análise da perda de massa dos eletrodos. A maior diferença entre esse esquema e o contido na Figura 13 é que nesses experimentos utilizou-se um béquer de 500 mL como reator.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.5 EXPERIMENTO DE PERDA DE MASSA

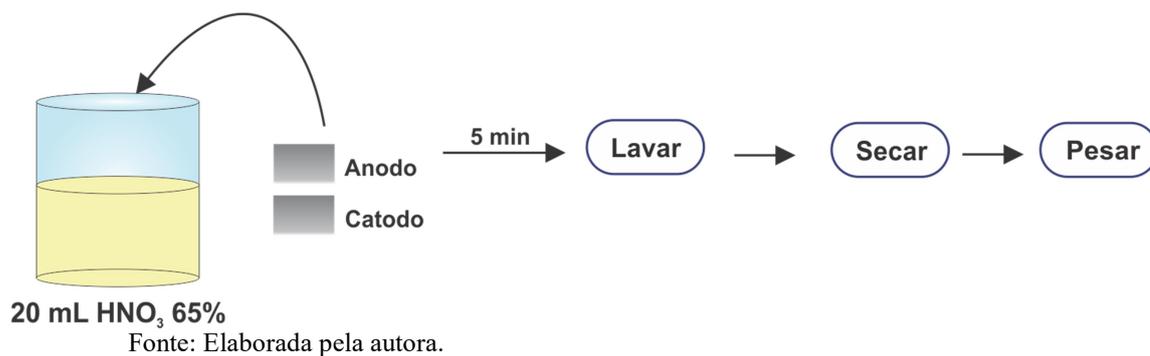
Os experimentos de perda de massa foram realizados de acordo com o proposto pela ASTM (1999). Após os experimentos de eletrocoagulação, as placas de alumínio, ânodo e cátodo, foram lavadas com água destilada e submetidas ao ensaio de perda, conforme demonstrado a seguir (Figura 16).

- Imergir as placas em 20 mL de HNO_3 65% durante 5 minutos (limpeza da peça);
- Lavar as peças com água destilada e secar com papel;
- Pesar as placas em balança analítica.

Foram realizados quatro ciclos de limpeza (para retirar produtos indesejados da superfície metálica, como óxidos e/ou metais na forma reduzida) até que a massa das peças se aproximasse de um valor constante. A perda de massa foi determinada pela subtração da massa do eletrodo antes da realização do processo de eletrocoagulação e após a realização deste.

Para tornar a medida mais precisa e exata, uma peça de alumínio não submetida ao processo de eletrocoagulação também foi limpa utilizando 4 ciclos de limpeza. A perda de massa sofrida por essa placa era a quantidade de alumínio que era retirada da placa apenas devido ao ataque ácido. Essa perda de massa, denominada massa do experimento branco, foi subtraída da perda de massa das amostras utilizadas no processo de eletrocoagulação.

Figura 16 – Experimento de perda de massa realizado para as peças de alumínio (ASTM, 1999).



4.6 LIMPEZA DOS ELETRODOS

Após cada experimento, os eletrodos de alumínio foram submersos durante 5 minutos numa solução de HNO₃ 5% para remoção de materiais presentes na superfície destes (ASTM, 1999). Os eletrodos de Ti/Pt também foram submersos nessa mesma solução, entretanto durante apenas 1 minutos para evitar dissolução da camada de platina. Após isso, apenas os eletrodos de alumínio foram lixados (lixa de ferro, P240).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO

No processo industrial, as peças de latão são submetidas à imersão em dois banhos de cobre (ácido e básico), um banho de níquel e a um banho de ouro, respectivamente. Entre um banho e outro as peças são lavadas e o efluente bruto resultante dessa lavagem possui composição variável. Devido a isso, todo o estudo foi realizado tomando como referência a caracterização da primeira amostra. Os resultados envolvendo os parâmetros químicos e físicos investigados visando à caracterização da amostra coletada em maio de 2017 – primeira amostra – encontram-se na Tabela 6, juntamente com os valores máximos permitidos por lei (BRASIL, 2017).

Tabela 6 – Caracterização do efluente coletado em maio de 2017. LQ = Limite de Quantificação (LQCr=0,17 mg L⁻¹); TOC: Carbono Orgânico Total; IC: Carbono Inorgânico; TC: Carbono Total. Os valores indicados por “–” não foram especificados pela resolução nº 2 do COEMA.

Parâmetro	Valores obtidos	Legislação
pH	1,17	Entre 5,0 e 9,0
ORP (mV)	579	–
Condutividade (mS/cm)	17,6	Até 3
Turbidez (NTU)	1,52	–
TOC (mg L ⁻¹)	18,27	–
IC (mg L ⁻¹)	0,2	–
TC (mg L ⁻¹)	18,5	–
Cobre (mg L ⁻¹)	55,3	1,0
Níquel (mg L ⁻¹)	6,73	2,0
Ferro (mg L ⁻¹)	85,8	15,0
Cromo (mg L ⁻¹)	<LQ	0,1
Zinco (mg L ⁻¹)	3,7	5,0
Cádmio (mg L ⁻¹)	0,15	0,2
Chumbo (mg L ⁻¹)	0,23	0,5
Fluoreto (mg L ⁻¹)	6,95	10
Cloreto (mg L ⁻¹)	347	–
Brometo (mg L ⁻¹)	14	–
Nitrato (mg L ⁻¹)	118	10
Sulfato (mg L ⁻¹)	3084	500

Fonte: BRASIL, 2017.

De acordo com as resoluções COEMA nº 2 de 2017 (Estadual) e CONAMA 430 de 2011 (Nacional), o referido efluente não pôde ser descartado no meio ambiente uma vez que possuía vários parâmetros em discordância com a legislação, incluindo a concentração de Fe, Cu e Ni, que estava acima do valor máximo permitido para descarte, sendo estes valores 15 mg L^{-1} , 1 mg L^{-1} e 2 mg L^{-1} , respectivamente, como é possível notar na Tabela 6.

A determinação da composição real do efluente serviu de base para a elaboração de uma amostra sintética. Assim, decidiu-se trabalhar com um efluente sintético com concentrações conhecidas de Cu^{2+} (55 mg L^{-1}), Ni^{2+} (7 mg L^{-1}), e Fe^{2+} (85 mg L^{-1}).

Duas outras amostras foram coletadas em março e maio de 2018, para monitorar apenas a concentração dos três metais em estudo. A caracterização dessas amostras encontra-se na Tabela 7.

Como é possível notar na Tabela 7, a composição dos efluentes variou de forma inesperada, evidenciando a necessidade de ter sido fixada uma concentração de trabalho para cada metal.

Tabela 7 – Caracterização das amostras coletadas em março e maio de 2018. Análises de pH, condutividade e ORP realizadas a 25°C. Determinação de metais feita por FAAS usando ar/acetileno.

Parâmetro	Amostra – Março 2018	Amostra – Maio 2018
pH	2,5	0,45
Condutividade (mS/cm)	3,37	12,2
ORP (mV)	487	550
Cobre (mg L^{-1})	591	758
Níquel (mg L^{-1})	8,36	3,13
Ferro (mg L^{-1})	0,18	233

Fonte: Elaborada pela autora.

Observando os dados presentes na Tabela 7, é possível notar a discrepância nos valores de concentração de ferro, pH e condutividade. Com destaque para os valores de pH e a condutividade que divergem em cerca de 5,5 e 4 vezes, respectivamente, ao passo que a concentração de ferro drasticamente aumentou cerca de 1294 vezes. Em suma, ocorreu aumento da concentração dos íons metálicos (com exceção do níquel) e condutividade, porém se observou diminuição do pH do efluente coletado em de maio de 2018.

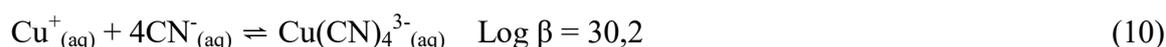
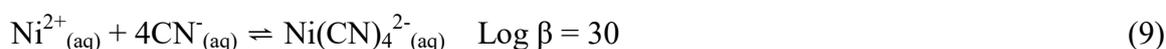
Com relação à concentração de ferro, a água utilizada por toda a empresa é retirada de um poço artesiano e como o solo de Juazeiro do Norte é composto por minerais não metálicos (gipsita e calcário) e metálicos (ferro) (CPRM, 2014), uma das fontes de ferro

do efluente industrial pode ser o solo da região. De acordo com os dados disponibilizados pela FUNCEME, em maio de 2017 e maio de 2018 o volume de chuvas na região sul do estado do Ceará foi muito baixo. Como uma das principais fontes de alimentação das águas subterrâneas dessa região é a precipitação, ocorreu o acúmulo de ferro na água, favorecendo com que a concentração desse metal na água utilizada pela indústria fosse elevada. Já em março de 2018, o número de precipitações aumentou, variando de 0,1 a 5,0 mm por dia. Isso favoreceu a diluição do metal citado, o que foi evidenciado pelo valor da concentração de ferro mensurada – Tabela 7 (FUNCEME, 2019).

Vale ressaltar que as alterações na concentração de ferro também podem ter sido ocasionadas por outros fatores externos que não puderam ser rastreados de forma precisa. Com relação aos demais metais, a variação de concentração deles ocorreu, principalmente, por conta de flutuações na composição dos banhos de cobre e níquel, pois estes não tinham um monitoramento periódico.

À medida que a concentração de ferro aumentou nas amostras, o pH delas diminuiu, provavelmente devido ao fato de as espécies iônicas de ferro possuírem hidrólise ácida, favorecendo o aumento da concentração de íons H^+ no efluente. Além disso, os valores de ORP também foram mais altos na presença de ferro, indicando que o meio estava mais oxidante por conta da maior existência de espécies carregadas positivamente (oxidadas).

Por fim, o uso de cianeto nos banhos de deposição para favorecer a formação de camadas finamente granuladas que deixam a peça mais brilhante é um fator que deve ser levado em conta durante o tratamento da amostra. Isso porque na ausência de cianeto, o foco da eletrocoagulação é remover cátions metálicos (de Cu ou de Ni). Entretanto, a presença de cianeto no meio favorece a formação de complexos aniônicos estáveis, como demonstrados a seguir. Esses complexos podem possuir mecanismos de remoção completamente distintos dos de remoção apenas dos cátions metálicos (CHU & FEDKIW, 1993).



Como o pH das amostras estava muito baixo, era provável que todo o cianeto existente tivesse sido volatilizado. No intuito de identificar se ainda existiriam alguns traços de cianeto complexado com os metais, foi realizado um teste qualitativo para detectar a presença desse ânion nas três amostras coletadas. A sensibilidade do teste é $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de CN^{-} (VOGEL, 1981) e ele não detectou a presença de CN^{-} nas amostras. Dessa forma, todos os estudos foram realizados na ausência de cianeto no meio.

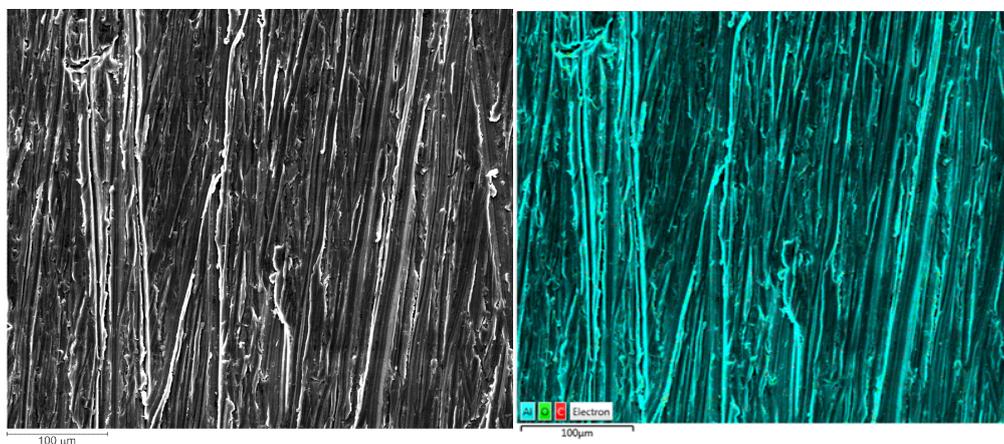
Em linhas gerais, o efluente industrial estudado tratou-se de uma amostra com baixo valor de pH ($\text{pH} < 3$), com condutividade elevada – devido a alta concentração de íons metálicos, de ânions e baixo valor de pH – e de natureza bastante oxidante.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS

A caracterização dos eletrodos de Al e Ti/Pt foi realizada pelas análises de MEV e EDS usando-se placas com dimensões 20 mm x 50 mm x 2 mm. As informações obtidas acerca da morfologia e da composição dos eletrodos são relacionadas apenas as placas antes de serem submetidas ao processo⁸.

A Figura 17a mostra a micrografia do eletrodo de alumínio e a Figura 17b a superfície colorida de acordo com a composição qualitativa dele. Por meio da análise de EDS foi possível determinar que o eletrodo continha alumínio (90,2%) em sua maioria, com pequenos percentuais de carbono (7,7%) e oxigênio (2,1%).

Figura 17 – a) Micrografia do eletrodo de Al, resolução 100 μm ; b) Análise de EDS eletrodo de Al, resolução 100 μm .



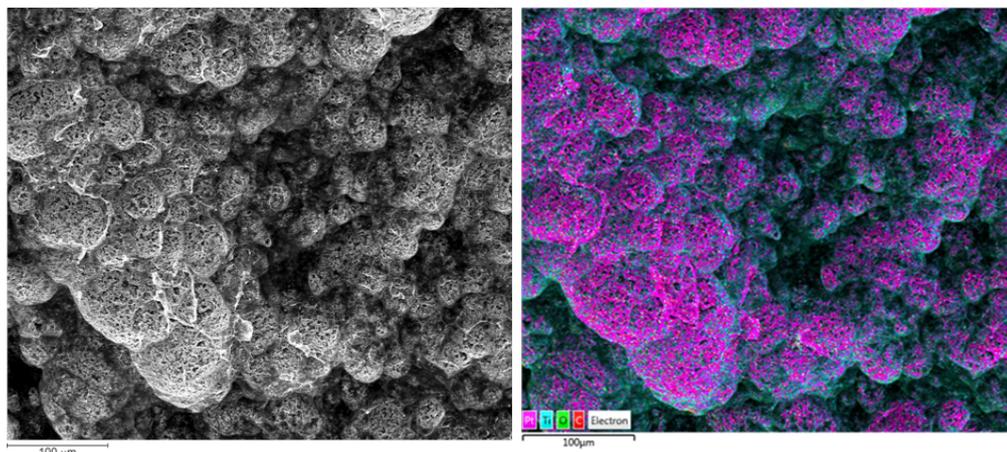
Fonte: Elaborada pela autora.

Para o eletrodo de titânio revestido com platina, essas análises foram de extrema importância uma vez que tornou possível verificar se a camada de platina realmente era consistente. A Figura 18b mostra a imagem obtida por meio da análise de EDS, onde nota-se a camada de platina revestindo o titânio. A composição estimada, em peso, mostrou que grande parte da camada superficial do eletrodo era formada por platina (44,1%) e titânio

⁸ Como a maioria dos experimentos foi realizada com eletrodos maiores, isso inviabilizou a análise superficial destes ao final de cada processo.

(42,2%), sendo uma parte menor composta por oxigênio (9,5%) e carbono (4,3%). A Figura 18a mostra a imagem superficial obtida por meio do MEV.

Figura 18 – a) Micrografia do eletrodo de Ti/Pt, resolução 100 μm ; b) Análise de EDS eletrodo de Ti/Pt, resolução 100 μm .



Fonte: Elaborada pela autora.

5.3 ESTUDO DOS PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM NA ELETROCOAGULAÇÃO

5.3.1 Variação do pH inicial

O pH inicial do processo de eletrocoagulação influencia na carga superficial de poluentes orgânicos e inorgânicos que compõem o efluente a ser tratado (KOBYA, 2017). Como resultado disso, várias espécies podem ser formadas de acordo com a estabilidade dos colóides e hidróxidos presentes no meio aquoso (HEIDMANN, 2008).

Dessa forma, o pH ao qual o processo irá iniciar é um importante fator operacional que exerce forte influência na eficácia, ou não, do processo de tratamento. Geralmente, o pH do meio muda durante o processo de eletrocoagulação e essa variação depende do tipo de eletrodo utilizado e do pH inicial do processo (AL AJI, 2012).

A presença de íons metálicos em solução conduz as reações envolvidas a dependência da disponibilidade de prótons e/ou de elétrons no meio, fazendo com que elas sejam controladas pelo pH e o potencial do eletrodo no sistema estudado. Tem sido bastante reportado na literatura que quando o processo se inicia em valores de pH inicial menores do que 4, durante o processo o pH do efluente tende a aumentar, o que irá favorecer a precipitação dos íons metálicos e a remoção destes da fase aquosa (KABDASLI, 2012).

Como visto na seção 5.1, o pH inicial do efluente era bastante baixo ($\text{pH} < 3$), favorecendo a solubilização dos íons metálicos. Assim, os estudos de pH foram realizados em baixos valores de pH para que as condições do efluente sintético fossem similares ao do efluente real.

✓ Experimentos efetuados com a solução do branco

Inicialmente, desejava-se analisar o comportamento dos parâmetros monitorados (condutividade, temperatura, ORP etc) em função dos diferentes níveis de pH adotados durante o processo de eletrocoagulação sem que o efluente sintético exercesse qualquer influência sobre eles. Para isso, foram realizados alguns experimentos com soluções denominadas “brancas”, em diferentes valores de pH inicial. A Tabela 8 mostra os valores iniciais e finais de alguns parâmetros estudados para estes experimentos.

Tabela 8 – Dados experimentais obtidos para os 4 experimentos utilizando soluções do branco. Agitação 600 rpm, aos experimentos $\text{pH}_0=3,0$ e $4,0$ a concentração de NaCl foi de $666,7 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$, área do eletrodo = 140 cm^2 , tempo de experimento= 2 h. Cond=condutividade, Temp=temperatura.

	Valores de pH inicial			
	1,0	2,0	3,0	4,0
pH_f	1,6	5,2	9,4	9,6
Cond.₀ (mS/cm)	45,8	4,17	1,67	1,33
Cond._f (mS/cm)	12,5	0,57	1,52	1,44
ΔTemp. (°C)	5	18	10	13
ORP₀ (mV)	593	409	352	306
ORP_f (mV)	585	192	-239	-270
Al³⁺_{final} (mg L⁻¹)	830	415	275	225

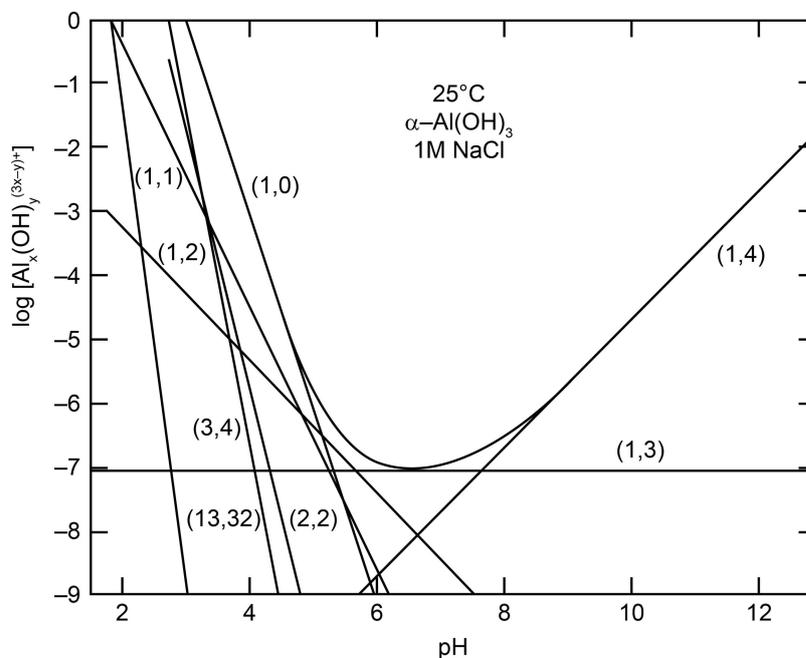
Fonte: Elaborada pela autora.

Em linhas gerais, após esses experimentos, observou-se que a variação do pH inicial apresentou influência em todos os parâmetros monitorados. Para o menor valor de pH inicial (1,0), a menor variação de temperatura foi observada (apenas $5 \text{ }^\circ\text{C}$), o que é explicado pela passivação dos eletrodos, a qual impediu que muitas reações se processassem na superfície do eletrodo. Isso pode ser evidenciado pela pequena variação no valor do potencial de oxirredução (ORP) e do próprio pH durante o experimento.

À medida que o pH inicial aumentou, a variação de temperatura também aumentou. Vale a pena ressaltar que o experimento em $\text{pH}_0 = 2$ apresentou a maior variação de temperatura ($18\text{ }^\circ\text{C}$), pois, como a condutividade do meio estava muito baixa ($0,57\text{ mS/cm}$), foi necessário aplicar uma diferença de potencial muito alta (30 V) para que a densidade de corrente de $7,14\text{ mA/cm}^2$ fosse alcançada. Isso causou maior efeito Joule nos eletrodos, convergindo para uma maior conversão de energia elétrica em calor (PICARD, 2000).

Pode-se notar que, à medida que o pH inicial aumentou, o pH também aumentou. Em $\text{pH} = 1,00$, usando $j = 7,14\text{ mA/cm}^2$, a formação de espécies monoméricas e poliméricas solúveis de alumínio impediu a formação de Al(OH)_3 , como é possível evidenciar pelo diagrama de especiação do Al (Figura 20). As espécies que podem ser formadas nesse valor de pH são: (1,1): Al(OH)^{2+} ; (1,2): Al(OH)_2^+ ; (3,4): $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$; (13,32): $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$; e (2,2): $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, que são solúveis (HITCH *et al.*, 1980).

Figura 19 – Concentração molar de espécies de alumínio aquosas em equilíbrio com $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ (gibbsita) em solução de NaCl 1 Molal, a 25°C e 1 bar. As linhas representam a concentração de espécies individuais (x,y) e a indicação estequiométrica das espécies é do tipo $\text{Al}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)+}$. (1,0): Al^{3+} ; (1,1): Al(OH)^{2+} ; (1,2): Al(OH)_2^+ ; (3,4): $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$; (13,32): $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$; (2,2): $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$; (1,4): Al(OH)_4^- ; (1,3): Al(OH)_3 .



Fonte: HITCH *et al.*, 1980.

Contrastando com o diagrama de Pourbaix do alumínio (Figura 25a), é possível notar que em pH baixo o alumínio está na sua região de corrosão, em que a maioria das espécies desse metal estão na forma solúvel.

Em $\text{pH}_0 = 1$, além de a hidroxila estar reagindo com os íons Al^{3+} , os íons H_3O^+ também estão sendo consumidos, causando um leve aumento de pH ao final do processo. Observou-se, também, pouca formação de bolhas no cátodo, que, possivelmente, estava passivado devido à formação de óxido de alumínio (Al_2O_3). As análises de EDS (Anexos I e II) obtidas dos eletrodos utilizados nos experimentos de perda de massa demonstram a formação dessa camada de óxido.

Em processos eletrolíticos a variação da concentração de eletrólitos e a formação de produtos de eletrólise nos eletrodos mudam a resistência da solução, mudando, assim, a condutividade dela. O número de transportadores de carga por unidade de volume geralmente diminui com a diminuição da concentração. Como os íons H^+ possuem alta mobilidade iônica, o consumo deles fez com que a condutividade diminuísse. Acréscimos de temperatura fazem com que a condutividade aumente uma vez que isso diminui a viscosidade do meio, aumentando a mobilidade iônica das espécies (LEVINE, 2011), entretanto, o efeito da diminuição da concentração dessas espécies na condutividade se sobrepôs ao da temperatura.

Nos experimentos em pH_0 1,0 e 2,0 não foi necessária a adição de NaCl, uma vez que o meio já estava condutivo o suficiente para permitir o transporte de carga e o fornecimento da corrente necessária para que o processo ocorresse. Para os experimentos em pH_0 3,0 e 4,0 foi necessário adicionar NaCl na concentração de $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ para que a corrente fosse ajustada ao valor desejado, pois a ausência de cloreto de sódio nesses experimentos fazia com que a tensão aplicada pela fonte fosse muito alta, ultrapassando 30 V, o que tornava o experimento inviável, principalmente do ponto de vista do consumo de energia e o possível favorecimento de reações secundárias indesejadas. Todos os experimentos com a solução sintética foram realizados dessa forma.

É importante ressaltar que a concentração final de Al^{3+} após o processo aumentou à medida que o pH_0 diminuiu. Isso é explicado devido aos valores de pH_f . À medida que o pH_f aumentou, a quantidade de alumínio solúvel decresceu, favorecendo a formação de hidróxido de alumínio. Para maiores valores de pH_0 , tem-se menores valores de ORP, indicando que o meio está ficando mais redutor à medida que o pH aumenta.

Como a fonte de cobre, níquel e ferro da solução sintética foram os sais de sulfato desses metais, foram realizados alguns experimentos brancos com concentração de sulfato ajustada de acordo com o valor teórico ($240,7 \text{ mg L}^{-1}$) para verificar se esse ânion iria

influenciar nos parâmetros analisados. Entretanto, não se observou uma divergência considerável entre os valores monitorados.

✓ Experimentos realizados com a solução sintética do efluente

Após análise do comportamento dos parâmetros da solução do branco, foi possível ter ideia de como o pH inicial iria intervir no tratamento da solução sintética do efluente. Devido a densidade de corrente igual a 7,14 mA/cm² não ter sido eficiente para a ocorrência de uma reação expressiva no experimento com a solução do branco em pH₀=1,0, decidiu-se realizar apenas os experimentos nesse pH com densidade de corrente de 20 mA/cm², que, segundo DERMENTZIS (2011), é um bom valor de corrente para remoção de cobre e níquel por eletrocoagulação.

O estudo da remoção dos íons metálicos em valores variados de pH é importante, uma vez que é necessário descobrir se o efluente pode ser tratado diretamente após a coleta, ou se será preciso fazer algum ajuste nele para que ele possa ser submetido ao processo de eletrocoagulação para posteriormente ser descartado em algum corpo hídrico.

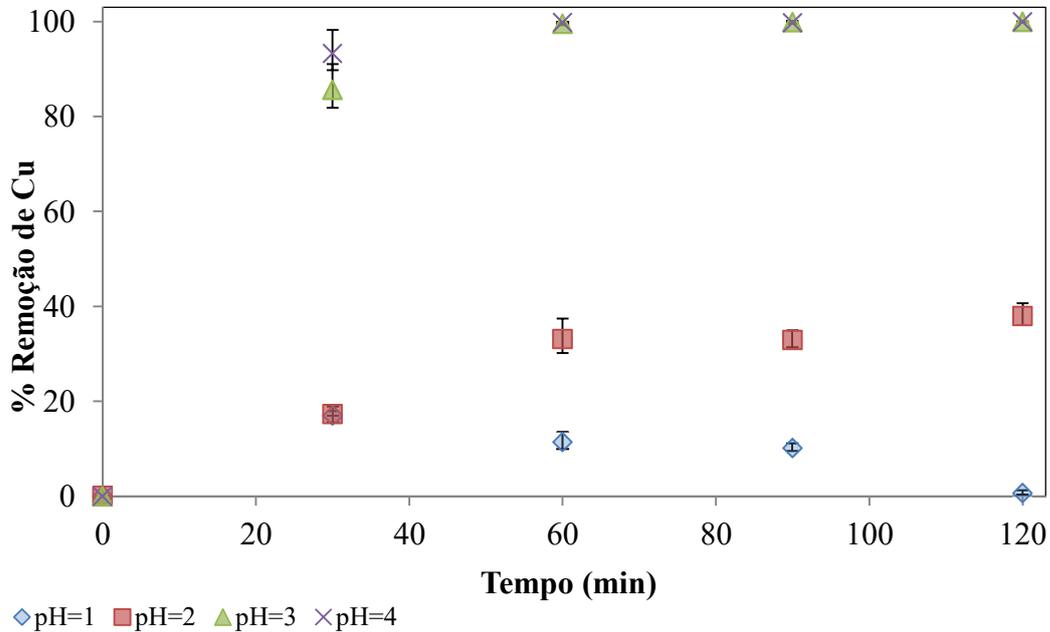
O controle do pH inicial é um parâmetro amplamente estudado nos processos de eletrocoagulação, pois as variações de pH refletem o efeito da eficiência da corrente aplicada e da solubilidade dos hidróxidos metálicos formados (LU, 2015; TRAN, 2017).

As Figuras 21-23 mostram os percentuais de remoção para cobre, níquel e ferro obtidos em experimentos realizados em quatro diferentes valores de pH inicial. Os percentuais de remoção foram calculados segundo a Equação 11. Os percentuais de 100% de remoção são considerando a concentração final abaixo do limite de quantificação do método. O uso de $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$ para os outros experimentos (pH 2,0, 3,0 e 4,0) foi decidido de acordo com os experimentos que serão abordados no próximo tópico (5.4).

$$\% \text{ Remoção} = \left(\frac{C_t}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (11)$$

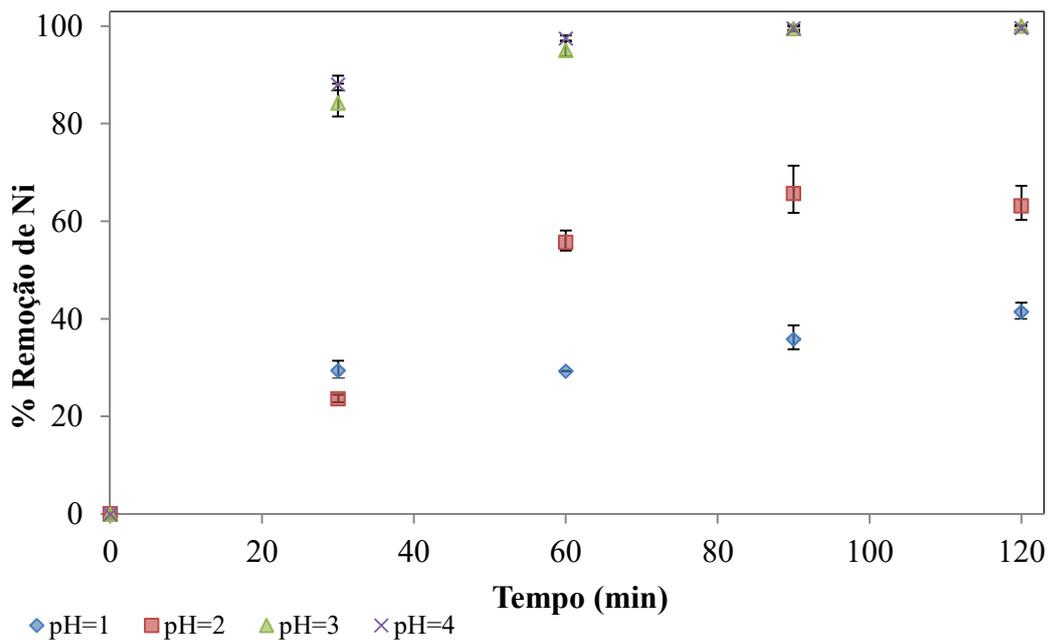
Em que: C_t = Concentração no tempo t; C_0 = Concentração inicial.

Figura 20 – Percentual de remoção de cobre para experimentos iniciando em diferentes valores de pH. Experimentos realizados em duplicata. Para os experimentos onde $\text{pH}_0=2,0; 3,0; 4,0$ a $j=7,14 \text{ mA/cm}^2$ e para $\text{pH}_0=1,0$ a $j=20 \text{ mA/cm}^2$. $\text{LQ}_{\text{Cu}}=0,04 \text{ mg L}^{-1}$.



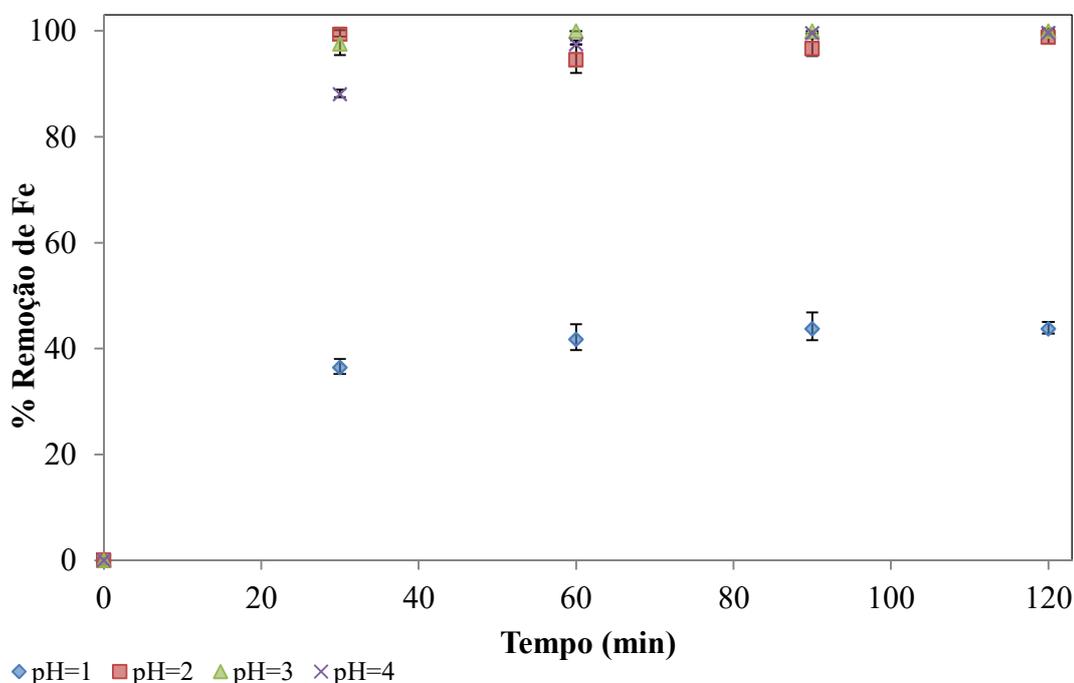
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 21 – Percentual de remoção de níquel para experimentos iniciando em diferentes valores de pH. Experimentos realizados em duplicata. Para os experimentos onde $\text{pH}_0=2,0; 3,0; 4,0$ a $j=7,14 \text{ mA/cm}^2$ e para $\text{pH}_0=1,0$ a $j=20 \text{ mA/cm}^2$. $\text{LQ}_{\text{Ni}}=0,19 \text{ mg L}^{-1}$.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 22 – Percentual de remoção de ferro para experimentos iniciando em diferentes valores de pH. Experimentos realizados em duplicata. Para os experimentos onde $pH_0=2,0$; 3,0; 4,0 a $j=7,14$ mA/cm² e para $pH_0=1,0$ a $j=20$ mA/cm². Os percentuais de 100% de remoção são considerando a concentração final abaixo do limite de quantificação do método. $LQ_{Fe}=1,45$ mg L⁻¹.



Fonte: Elaborada pela autora.

Em 30 minutos de tratamento, o percentual de remoção de cobre e níquel em pH_0 igual a 3 e 4 é acima de 80% e esses valores são próximos entre si, para cada metal. O que indica que, nesse tempo, esses valores de pH inicial são suficientes para uma alta remoção dos metais em estudo. Em valores de pH mais baixos (1,0 e 2,0), o percentual de remoção desses metais é menor que 40%, inviabilizando o processo de tratamento. Já para o ferro, no tempo de 30 minutos, apenas o experimento iniciado em $pH_0 = 1$ não obteve êxito na remoção. Indicando que, para este metal, o ajuste do pH do efluente para 2 já favoreceria a obtenção de bons resultados de tratamento.

Entretanto, como a remoção precisa ser de todos os metais, é importante definir qual o melhor pH para início do processo de eletrocoagulação para que seja feito o ajuste no efluente real, no momento em que ele for submetido ao tratamento eletroquímico.

Um dos principais fatores responsáveis pela remoção dos metais é o acréscimo de pH e o valor que este se encontra ao final do processo. É comum, e desejável – quando se trabalha com metais – que o pH mude durante o processo de eletrocoagulação devido as reações que ocorrem no meio aquoso. Iniciando em baixos valores de pH (menores do que 4),

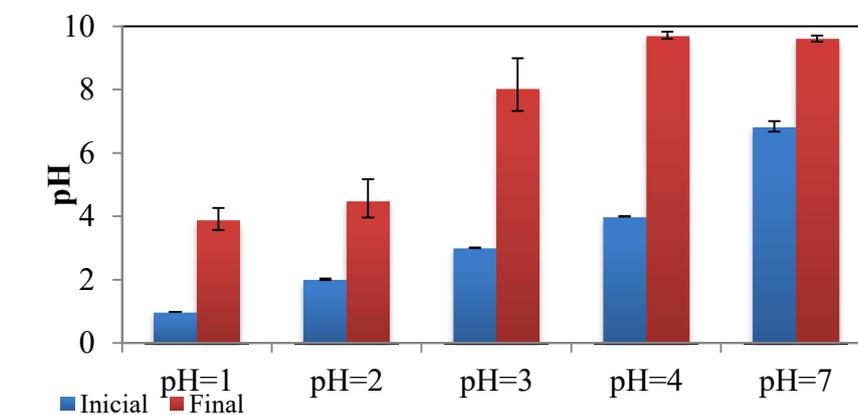
o pH do efluente costuma aumentar bastante e quando o pH inicia em uma faixa neutra (entre 6 e 8), ele não apresenta uma variação muito acentuada. Isso indica uma espécie de efeito tamponante durante a aplicação da técnica de eletrocoagulação, que é diferente da coagulação química tradicional (KABDASLI, 2012).

Esse efeito tamponante (pH se mantém quase fixo quando o meio já está alcalino) pode ser evidenciado na Figura 23, que mostra o pH final do processo de eletrocoagulação partindo de experimentos realizados em diferentes valores de pH inicial. Vale a pena ressaltar que os experimentos iniciados em pH_0 igual a 3, 4 e 7 terminam na faixa de pH de 8-10 unidades, corroborando com a existência de um efeito tampão no meio.

Essa capacidade tamponante pode ser atribuída ao balanço entre a produção e o consumo de íons hidroxila durante a eletrocoagulação e a necessidade de neutralização de carga antes da transformação final das espécies solúveis de alumínio em flocos de hidróxido de alumínio. É necessário que pelo menos 50 minutos de experimento ocorra até que o tamponamento do meio seja pronunciado. Além disso, a formação de íons $Al(OH)_4^-$, em condições alcalinas, também contribui para a diminuição e, conseqüentemente, o controle do pH (KABDASLI, 2012). Assim, com a variação do pH, a remoção dos poluentes ocorre, pois os flocos de hidróxido de alumínio formados possuem grande área superficial, beneficiando a rápida adsorção de metais, também servindo de armadilha para partículas coloidais (KOBAYA, 2003).

Além disso, os metais estudados também formam hidróxidos insolúveis, de forma que, sinergeticamente, os dois processos contribuem para a diminuição dos íons metálicos em solução. A redução direta desses metais no cátodo também os remove do meio, sendo algo observado nos experimentos realizados.

Figura 23 – pH inicial e final do processo em cada experimento quando o pH inicial foi: 1; 2; 3; 4; 7. Tempo total do experimento = 1 h.



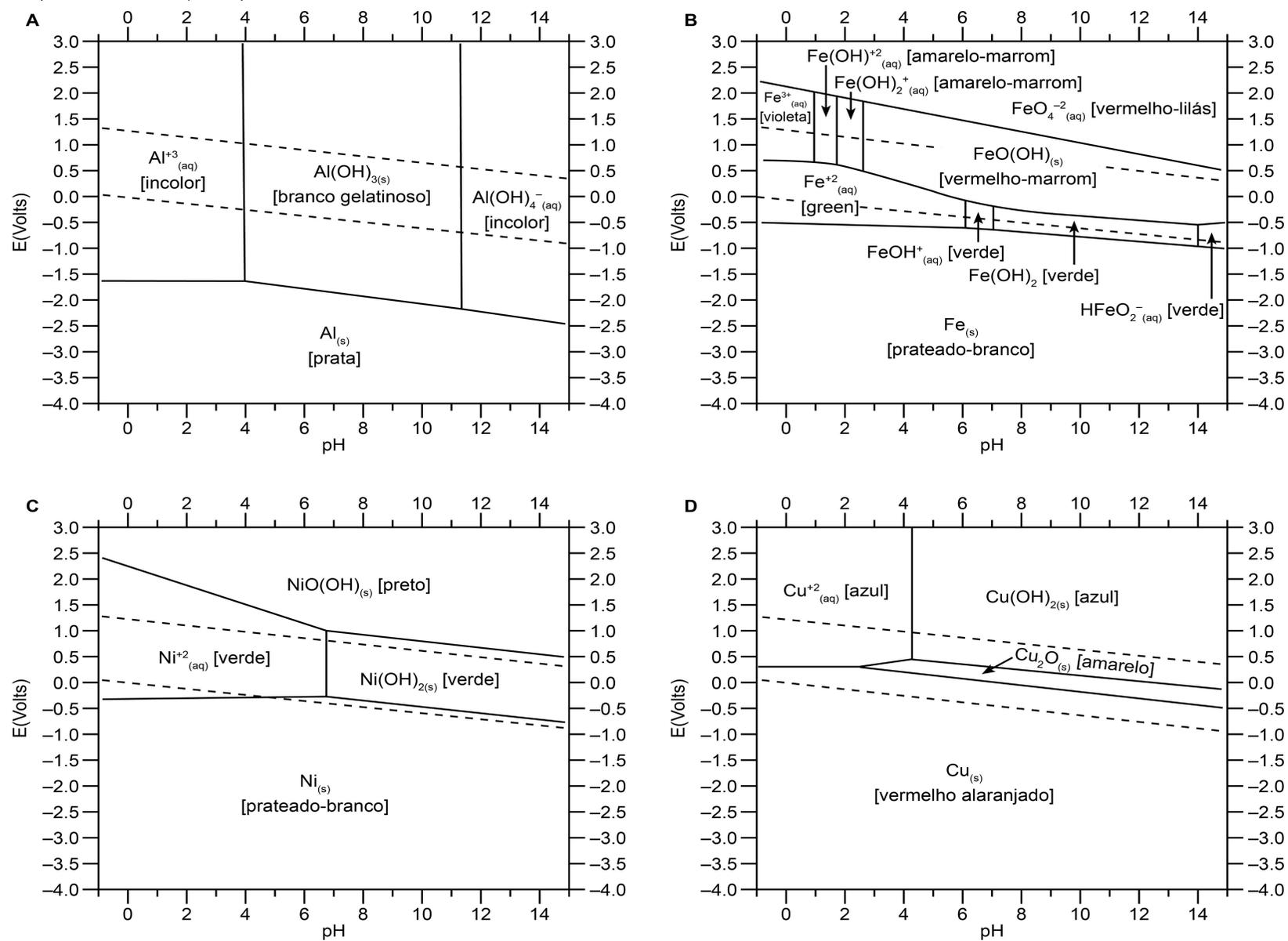
Fonte: Elaborada pela autora.

Segundo os diagramas de Pourbaix de cada metal (Figura 24 A-D), na faixa ao qual os experimentos em pH=3,0 e 4,0 acabaram, independente do potencial, todos os metais estavam em suas formas insolúveis – na forma de hidróxidos ou óxidos –, justificando o rendimento de remoção obtido.

A análise dos diagramas de Pourbaix também explica o porquê de os experimentos que iniciaram em pH inicial igual a 1 e 2 não terem removido bem cobre e níquel. Esses experimentos finalizaram na faixa de pH de 4-5 unidades, que é favorável a presença dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} em solução, dependendo do potencial. Com relação ao ferro, ao observar a Figura 24B, ele podia estar na forma de FeO(OH) , que é insolúvel, justificando a maior remoção desse metal do meio aquoso em detrimento dos demais.

Em 30 minutos, o $\text{pH}_0 = 4$ favoreceu a remoção de quase 100% de cobre, além de boa remoção para níquel e ferro, esse foi o melhor pH_0 para se trabalhar. Assim, todas as soluções utilizadas posteriormente tiveram o pH ajustado para 4 antes de serem submetidas ao tratamento usando eletrocoagulação.

Figura 24 – Diagrama de Pourbaix para: A) Alumínio; B) Ferro; C) Níquel; D) Cobre. Concentração das espécies solúveis 0,1 M (SCHLESINGER, 2010).



5.3.2 Efeito da corrente aplicada

A corrente aplicada é um parâmetro operacional de grande importância na eletrólise, uma vez que ela controla a quantidade de metal que será eletro-oxidado, segundo a Lei de Faraday (Equação 12). A corrente, além de determinar a dosagem de coagulante durante o processo de eletrocoagulação, também controla a quantidade de bolhas produzidas e o tamanho delas (DERMENTZIS, 2011; KABDASLI, 2012).

$$m_{\text{metal}} = \frac{i \cdot t \cdot MM_{\text{metal}}}{Z_{\text{metal}} \cdot F} \quad (12)$$

Em que: i = corrente aplicada; t = tempo do experimento; MM_{metal} = massa molar do metal oxidado; Z_{metal} = número de mols de elétrons transferidos na reação de oxidação do metal; F = constante de Faraday.

Assim, é de conhecimento prévio que a quantidade de material sedimentado irá depender da corrente aplicada ao sistema (Esquema 1). Dessa forma, espera-se que o uso de maiores correntes implique em maiores taxas de remoção dos metais em estudo (ADHOUM, 2004).

Esquema 1 – Relação entre a corrente aplicada e a quantidade de reagentes e produtos em uma reação de eletrólise.



Fonte: BROWN, 2012.

✓ Experimentos efetuados com a solução do branco

Assim como foi feito para os experimentos variando o valor do pH inicial, alguns estudos foram realizados inicialmente em amostras de solução do branco para observar a variação dos parâmetros estudados a medida que a corrente aplicada no processo foi alterada.

A Tabela 9 mostra os valores mensurados dos parâmetros em estudo para os experimentos com solução do branco. É possível observar padrões similares aos apresentados no tópico anterior. A concentração final de alumínio solúvel diminuiu a medida que o pH final aumentou, dados justificados anteriormente pelo diagrama de espécies do alumínio e seus hidróxidos.

Tabela 9 – Valores dos parâmetros para os experimentos brancos. Tempo de experimento = 1 h; $\text{pH}_0 = 4,00$; eletrodos = Al; área do eletrodo = 140 cm^2 ; concentração de NaCl = $666,7 \text{ mg L}^{-1}$, agitação = 600 rpm; Cond.= condutividade; Temp.=temperatura.

	$j=7,14 \text{ mA/cm}^2$	$j=10,7 \text{ mA/cm}^2$	$j=17,9 \text{ mA/cm}^2$
pH₀	4,1	4,0	4,0
pH_f	9,3	9,5	9,6
Cond.₀ (mS/cm)	1,33	1,44	1,98
Cond._f (mS/cm)	1,45	1,47	2,19
$\Delta\text{Temp. (}^\circ\text{C)}$	8,5	15	19
ORP₀ (mV)	307	291	281
ORP_f (mV)	-171	-254	101
(Al³⁺)_f (mg L⁻¹)	225	198	160

Fonte: Elaborada pela autora.

É possível notar, nesses experimentos, que a variação da densidade de corrente não alterou substancialmente o pH final processo, demonstrando certa independência entre esses dois fatores e evidenciando que a variação total de pH do processo está mais associada ao pH ao qual o efluente se encontra inicialmente e a composição química deste. Como nenhum desses parâmetros foi alterado, a variação de pH se manteve muito parecida, independente da corrente aplicada.

A condutividade de cada experimento também não apresentou muita variação. Percebeu-se que ela aumentou um pouco em todos os experimentos, o que pode ter sido influência pelo aumento da concentração de alumínio no meio e do aumento de temperatura da solução. Ainda assim, o aumento da densidade de corrente não influenciou de forma efetiva nesse parâmetro.

A temperatura foi um parâmetro que mostrou grande dependência com a densidade corrente aplicada e a causa disso será mais discutida adiante. Outro parâmetro que foi bastante afetado pela densidade de corrente aplicada foi o potencial de oxirredução (ORP). Nos experimentos com j igual a $7,14 \text{ mA/cm}^2$ e $10,7 \text{ mA/cm}^2$, as soluções apresentaram condições bastante redutoras ($\text{ORP} < 0$), diferente das amostras coletadas após os experimentos em que j foi igual a $17,9 \text{ mA/cm}^2$. Dessa forma, as variações de ORP não mostraram seguir um padrão, só sendo possível afirmar que este parâmetro variou com a mudança da corrente aplicada.

✓ Experimentos realizados com a solução sintética do efluente

Após os testes realizados com as soluções do branco para verificar como os parâmetros iriam se comportar sem a influência do efluente sintético, foram realizados os experimentos com o efluente sintético contendo os íons metálicos. O pH_0 da solução sintética foi ajustado para 4, uma vez que esse pH foi o melhor para a remoção de todos os metais em estudo em um curto período de tempo, de acordo com os estudos realizados no tópico 5.3.1.

Os valores mensurados, em cada valor de corrente, para os parâmetros monitorados encontram-se na Tabela 8. Assim como observado nos experimentos carreados com as soluções do branco, observou-se que o pH final do processo praticamente independeu do valor de corrente aplicada. Com relação à condutividade, em todos os experimentos houve a redução desse parâmetro, provavelmente em virtude da passagem dos íons metálicos do meio aquoso para o precipitado.

Tabela 10 – Resultados dos parâmetros obtidos para os experimentos realizados em diferentes correntes. Tempo de experimento = 1h; $\text{pH}_0 = 4,0$; eletrodos = Al; concentração de NaCl = $666,7 \text{ mg L}^{-1}$; agitação = 600 rpm; Cond.=condutividade; Temp.=temperatura.

	$j=7,14 \text{ mA/cm}^2$	$j=10,7 \text{ mA/cm}^2$	$j=17,9 \text{ mA/cm}^2$
pH₀	4,0	4,0	4,1
pH_f	8,3 ($\pm 0,2$)	8,1 ($\pm 0,8$)	8,2 ($\pm 0,1$)
Cond.₀ (mS/cm)	1,73 ($\pm 0,16$)	2,14 ($\pm 0,04$)	2,23 ($\pm 0,02$)
Cond._f (mS/cm)	1,57 ($\pm 0,08$)	1,87 ($\pm 0,06$)	1,95 ($\pm 0,05$)
$\Delta\text{Temp. (}^\circ\text{C)}$	6,1 ($\pm 1,1$)	10,3 ($\pm 0,8$)	22,5 ($\pm 0,7$)

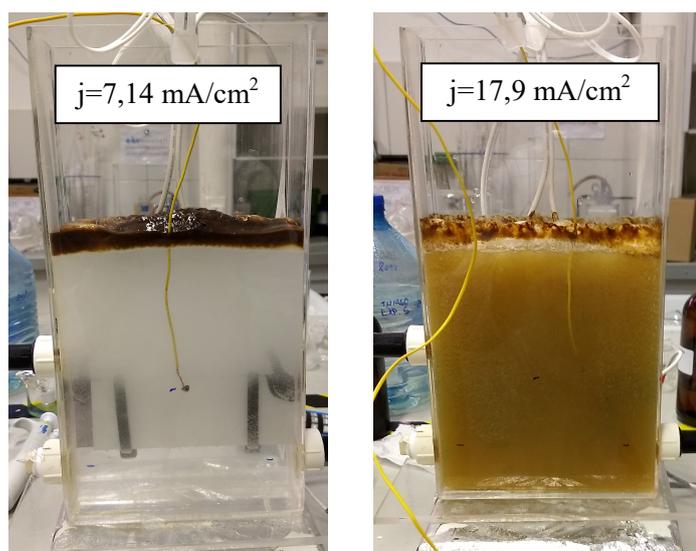
Fonte: Elaborada pela autora.

Observou-se também que, à medida que a densidade de corrente aumentou, a variação de temperatura do processo tornou-se mais acentuada, sendo esses valores, após todos os experimentos, iguais a $6,1 \text{ }^\circ\text{C}$, $10,3 \text{ }^\circ\text{C}$ e $22,5 \text{ }^\circ\text{C}$ para cada valor de densidade de corrente, respectivamente. Segundo PICARD (2000), as variações de temperatura observadas são atribuídas ao efeito Joule, uma vez que as placas de alumínio são condutores que estão sendo percorridos por uma corrente elétrica. O aquecimento das placas leva ao aquecimento da solução.

Um dos principais efeitos observados decorrente do aumento da temperatura da solução foi a maior turvação do meio e menor estabilização do flotado, que acabou se misturando a fase aquosa e adquirindo um aspecto coloidal, como é possível observar na

Figura 25, que mostra o aspecto físico da solução ao final do processo após a aplicação de diferentes correntes. Dessa forma, o uso da densidade de corrente $17,9 \text{ mA/cm}^2$ dificultou o descarte da solução sobrenadante, pois era necessário esperar por mais tempo para que o precipitado decantasse.

Figura 25 – Aspecto físico da solução sintética contendo metais após ser submetida à 1h de tratamento em diferentes valores de corrente.



Fonte: Elaborada pela autora.

Com relação à remoção dos íons metálicos, a Tabela 11 mostra os percentuais de remoção de cobre, níquel e ferro obtidos após 20 e 30 minutos de experimento. Todos os experimentos tiveram duração total de 1h, entretanto, altos valores de remoção ($>89\%$) foram obtidos para todos os metais após 20 minutos de tratamento usando densidade de corrente de $10,7 \text{ mA/cm}^2$ e $17,9 \text{ mA/cm}^2$. Na densidade de corrente de $7,14 \text{ mA/cm}^2$, em 20 minutos, apenas ferro – $95,6 (\pm 1,0)$ – e níquel – $74,6 (\pm 1,0)$ – apresentaram elevados percentuais de remoção.

Após 30 minutos de experimento, todas as densidades de corrente apresentam percentual de remoção superior a 90%, tornando viável o uso de qualquer uma delas no processo, nesse período de tempo. Isso evidencia que, para esse efluente, não é necessário aplicar correntes elevadas para remover os íons metálicos da solução. Alguns pesquisadores também reportaram um comportamento similar, entretanto o efluente utilizado por eles continha outros metais, como zinco e cromo, além de cobre e níquel (AKBAL, 2012; DERMENTIZIS, 2011; KOBYA, 2017).

Tabela 11 – Dados de rendimento de remoção dos íons metálicos obtidos após 20 min e 30 min de experimento em diferentes valores de densidade de corrente. $pH_0=4,00$; eletrodos = Al; concentração de NaCl = $666,7 \text{ mg L}^{-1}$; agitação = 600 rpm.

$j=7,14 \text{ mA/cm}^2$	20 minutos		$j=10,7 \text{ mA/cm}^2$	20 minutos		$J=17,9 \text{ mA/cm}^2$	20 minutos	
	Média	Desvio		Média	Desvio		Média	Desvio
% Cu	53,6	3,0	% Cu	96,7	2,7	% Cu	99,5	0,1
% Ni	74,6	1,0	% Ni	89,9	5,2	% Ni	92,1	0,6
% Fe	95,6	1,0	% Fe	100	–	% Fe	100	–
	30 minutos			30 minutos			30 minutos	
% Cu	98,3	0,7	% Cu	99,13	0,30	% Cu	99,9	0,4
% Ni	94,7	1,1	% Ni	93,10	1,58	% Ni	97,5	1,8
% Fe	100	–	% Fe	100	–	% Fe	100	–

Fonte: Elaborada pela autora.

Dessa forma, o fator determinante para a escolha da melhor densidade de corrente a ser aplicada no processo de eletrocoagulação será o consumo de energia do processo e a quantidade de alumínio que permaneceu solúvel após o final do processo.

Consumo de energia elétrica

A Figura 26 mostra o consumo de energia, em kWh, mensurado após os experimentos realizados em diferentes valores de densidade de corrente. É possível notar que o uso de $j = 17,9 \text{ mA/cm}^2$ possui maior gasto de energia elétrica, logo usar esse valor de corrente não é interessante, pois, para aplicação industrial, não é viável economicamente.

Aplicar o processo de eletrocoagulação usando $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$ durante 30 minutos possui menor consumo de energia do que aplicar o processo durante 20 minutos usando os demais valores de densidade de corrente.

De acordo com a Enel Brasil (ENEL, 2019), o valor do kWh no Estado do Ceará em dezembro de 2019 estava custando R\$ 0,81. Para calcular o custo apenas da energia consumida pelo processo, é necessário utilizar a Equação 13.

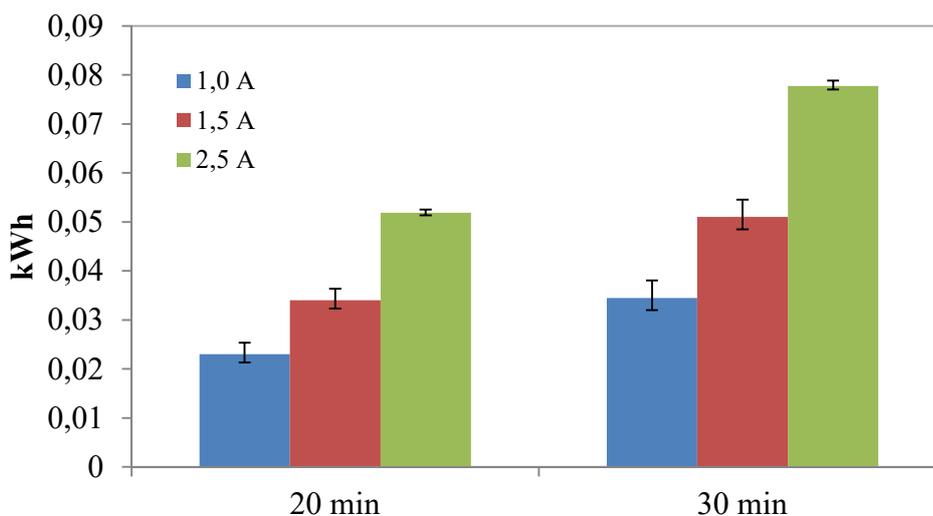
$$\text{Custo elétrico (em real, R\$)} = \text{kWh/m}^3 \cdot 0,81 \quad (13)$$

Em que: kWh/m^3 = consumo em kWh necessário para tratar 1 m^3 de efluente em 1h de tratamento.

Então, o custo elétrico dos processos foi: $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$ – R\$ 37,26; $j = 10,7 \text{ mA/cm}^2$ – R\$ 55,08; $j = 17,9 \text{ mA/cm}^2$ – R\$ 83,97. Dessa forma, no que concerne a escolha do

melhor valor de densidade de corrente para o processo, do ponto de vista de economia de energia, aplicar $j=7,14 \text{ mA/cm}^2$ durante 30 minutos economiza mais energia elétrica e obtém o mesmo resultado do que uso dos demais valores de densidade de corrente.

Figura 26 – Consumo de energia após 20 min e 30 min para cada experimento, usando diferentes valores de corrente. $\text{pH}_0 = 4,0$; eletrodos = Al; concentração de NaCl = $666,7 \text{ mg L}^{-1}$; agitação = 600 rpm. Para $i=1\text{A}$, $j=7,14 \text{ mA/cm}^2$; $i=1,5\text{A}$, $j=10,7 \text{ mA/cm}^2$; $i=2,5\text{A}$, $j=17,9 \text{ mA/cm}^2$.



Fonte: Elaborada pela autora.

Concentração final de alumínio no efluente

O aumento das concentrações das espécies monoméricas e poliméricas de alumínio nas águas superficiais tem como consequências a perda de numerosas espécies de peixes e invertebrados, diminuindo a diversidade de espécies presentes nesses ecossistemas aquáticos, uma vez que essas espécies de alumínio são capazes de atravessar as membranas biológicas e causar intoxicação nesses seres vivos (WARBY *et al.*, 2008). Além disso, elevadas concentrações de alumínio influenciam no ciclo do fósforo presente na água, limitando a disponibilidade desse nutriente para os microrganismos produtores (ROSALINO, 2011).

Dessa forma, a concentração de alumínio em águas residuais precisa ser limitada, para evitar danos ao ecossistema receptor. Segundo a COEMA, o valor máximo permitido de alumínio solúvel em efluentes para descarte precisa ser 10 mg L^{-1} , devido a toxicidade desse elemento. Assim, é extremamente importante mensurar a concentração desse metal que

permaneceu solúvel ao final do processo, uma vez que durante a eletrocoagulação o alumínio é lançado ao meio para que sejam formados os hidróxidos.

A concentração final de alumínio para os experimentos realizados em diferentes valores de densidade de corrente encontra-se na Tabela 12. Todos os valores medidos encontram-se dentro do limite para descarte.

Tabela 12 – Concentração de alumínio solúvel ao final do processo de eletrocoagulação para os experimentos em diferentes valores de densidade de corrente. $pH_0=4,0$; eletrodos = Al; concentração de NaCl = $666,7 \text{ mg L}^{-1}$; agitação = 600 rpm.

$j \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	Concentração de Al (mg L^{-1})
7,14	0,21
10,7	0,98 ($\pm 0,2$)
17,9	1,59 ($\pm 0,4$)

Fonte: Elaborada pela autora.

A análise dos dados apresentados permitiu a escolha da melhor corrente para desenvolver os outros experimentos. Os experimentos realizados em $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$ foram os que apresentaram menor concentração de alumínio solúvel ao final do processo. Como esse valor de densidade de corrente foi o que consumiu menos energia, o que favoreceu a menor variação de temperatura e o que apresentou menor concentração de alumínio solúvel ao final do processo, além de remover de forma efetiva os metais em estudo, essa corrente foi utilizada nos demais experimentos e foi escolhida como a melhor para o processo de eletrocoagulação utilizado.

5.3.3 Efeito da presença e ausência de ferro na solução

Como o pH_0 e corrente foram estabelecidos nos experimentos anteriores, todos os experimentos desta seção foram realizados com os melhores valores para pH e i encontrados, no caso $pH=4,0$ e $j=7,14 \text{ mA/cm}^2$.

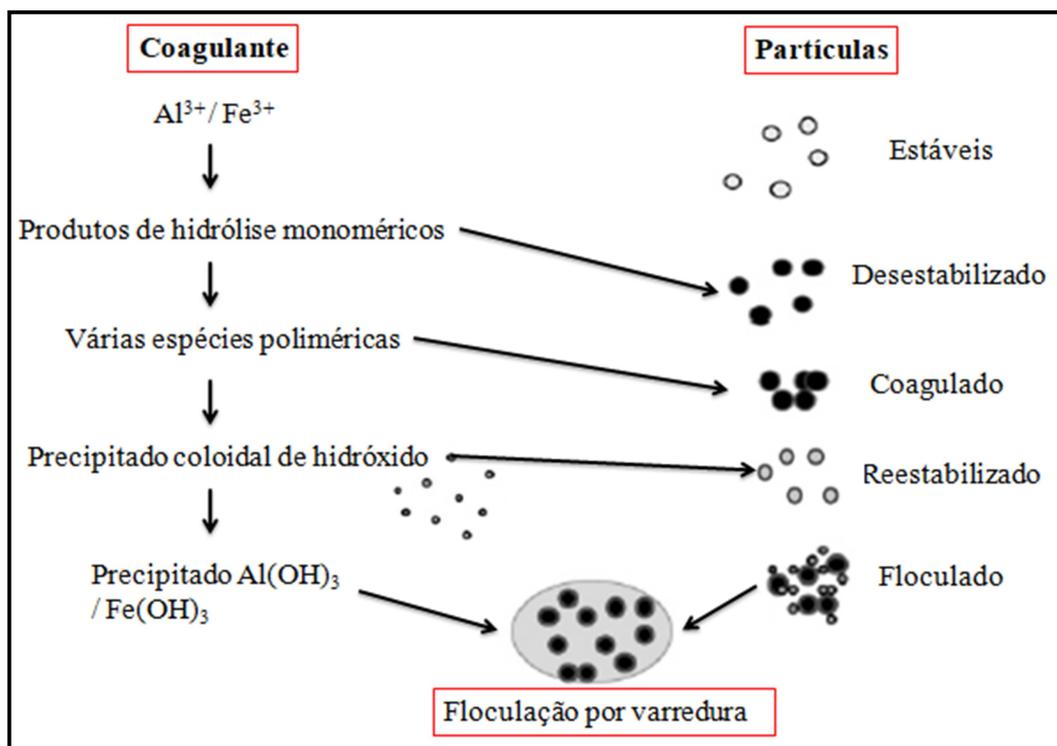
É comum na aplicação da técnica de eletrocoagulação o uso de eletrodos de ferro para remoção de metais pesados de diferentes matrizes, entretanto, não é comum o ferrosar um contaminante desses efluentes (VASUDEVAN, 2009; GHOSH, 2008). AKBAL (2012) estudou a influência do uso de ânodos de Al e Fe na remoção de cobre e níquel e observou maiores percentuais de remoção desses metais quando foram usados ânodos de ferro. Ele

atribuiu isso à maior capacidade que os óxidos de ferro possuem em adsorver metais quando comparados aos óxidos de alumínio.

O fenômeno mais comum na eletrocoagulação é a formação de hidróxidos metálicos que possuem baixa solubilidade e precipitam, levando consigo outros metais adsorvidos fisicamente ou quimicamente. Estes últimos são mecanismos de remoção secundários que podem ocorrer e corroboram para o tratamento do efluente (HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

A precipitação com hidróxidos de ferro e alumínio possibilita a floculação por varredura, em que os poluentes ficam emaranhados no precipitado em crescimento e são removidos efetivamente (Figura 27) (DUAN, 2003).

Figura 27 – Esquema mostrando a interação entre as espécies iônicas e as partículas (poluentes) presentes no meio.



Fonte: DUAN, 2003. (adaptado)

A motivação para o estudo da influência do ferro na remoção de níquel e cobre por eletrocoagulação foi o fato de que, de acordo com os processos industriais envolvidos na obtenção das semijoias, não era esperada a presença de ferro no meio reacional, como introduzido no tópico 5.1. Como a presença desse metal foi identificada na matriz, era importante verificar a influência dele na remoção dos outros metais em estudo.

Dessa forma, realizaram-se experimentos, em duplicata, na presença – Fe^{2+} (85 mg L^{-1}) – e ausência de ferro no meio reacional para observar se a presença desse metal potencializaria a remoção de cobre e níquel, ou não.

Os dados de remoção de Cu^{2+} e Ni^{2+} , após 20 minutos de tratamento, usando eletrodos de alumínio na presença e ausência de ferro encontram-se na Tabela 13. Ao contrário do esperado, a presença de ferro no meio diminuiu a porcentagem de remoção dos íons metálicos.

Tabela 13 – Percentual de remoção de Cu e Ni após 20 minutos de tratamento, usando $j = 7,15 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH}_0=4,0$, $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl sob presença e ausência de ferro (II). pH_f (com ferro) = $5,04 (\pm 0,03)$; pH_f (sem ferro) = $7,82 (\pm 0,04)$.

Remoção (%) – Com Ferro		Remoção (%) – Sem Ferro	
Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
53,6 ($\pm 3,0$)	74,6 ($\pm 1,0$)	99,9	98,5 ($\pm 1,0$)

Fonte: Elaborada pela autora.

A maior remoção de Cu^{2+} e Ni^{2+} na ausência de ferro está relacionada aos equilíbrios de precipitação, bem como com o efeito de competição entre os íons no meio. Na presença de ferro, várias espécies monoméricas e poliméricas solúveis podem ser formadas, entre as quais se podem citar: FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{2+}$, as quais, finalmente, são transformadas na espécie $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que é insolúvel (KOBAYASHI, 2003).

As constantes de solubilidade dos hidróxidos de todos os íons metálicos presentes na solução sintética encontram-se na Tabela 14. A espécie $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é mais insolúvel do que $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$, fazendo com que o ferro fosse removido do meio primeiro, antes que o cobre e o níquel. Dessa forma, a presença de ferro diminuiu a eficiência do processo de remoção dos íons metálicos estudados, até 20 minutos de tratamento. Como o hidróxido de alumínio também é bastante insolúvel, continuou-se observando a formação e flotação desse precipitado.

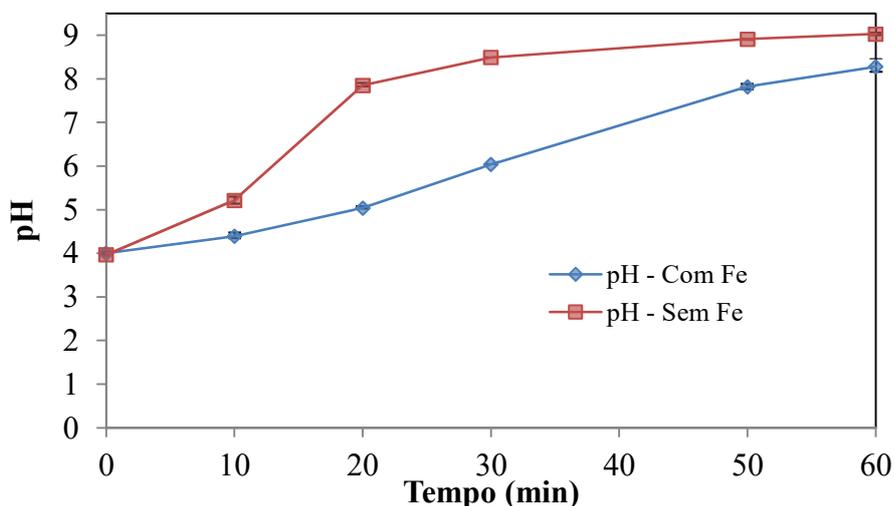
Tabela 14 – Constantes de produto de solubilidade (à 25°C) para os hidróxidos dos metais estudados (HARRIS, 2010).

Hidróxido	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$
K_s	$7,9 \cdot 10^{-16}$	$1,6 \cdot 10^{-39}$	$4,8 \cdot 10^{-20}$	$6,0 \cdot 10^{-16}$	$3,0 \cdot 10^{-34}$

Após 30 minutos de tratamento, os percentuais de remoção atingidos foram acima de 94%. Na presença de ferro os percentuais de remoção foram: Cu = $98,3 \pm 0,7$ % e Ni = $94,7 \pm 1,1$ %; na ausência de ferro os percentuais de remoção foram: Cu = $98,3 \pm 0,7$ % e Ni = $94,7 \pm 1,1$ %. Dessa forma, a presença de ferro diminui os percentuais de remoção dos íons metálicos apenas em um curto período de tempo, não apresentando um efeito negativo a longo prazo. Isso é interessante uma vez que mostra que a presença de ferro não inibe a remoção dos demais metais e, muito menos, a formação dos hidróxidos metálicos.

O pH foi um parâmetro bastante afetado pela presença de ferro no efluente sintético, uma vez que o aumento desse parâmetro foi mais acentuado quando o meio não continha esse metal. Nos primeiros 20 minutos de experimento, a variação de pH foi de, aproximadamente, 4 unidades na ausência de ferro e de apenas 1 unidade na presença desse metal. A Figura 28 mostra a variação de pH durante aplicação da eletrocoagulação por 1 hora e evidencia a influência do ferro nessa variação. Isso ocorreu, porque, o íon hidroxila foi sendo consumida pelos íons de ferro presentes no efluente, fazendo com que o pH não se elevasse muito.

Figura 28 – Variação do pH nos experimentos com presença e ausência de ferro. $pH_0=4,0$, $j=7,14$ mA/cm², $666,7$ mg L⁻¹ de NaCl.

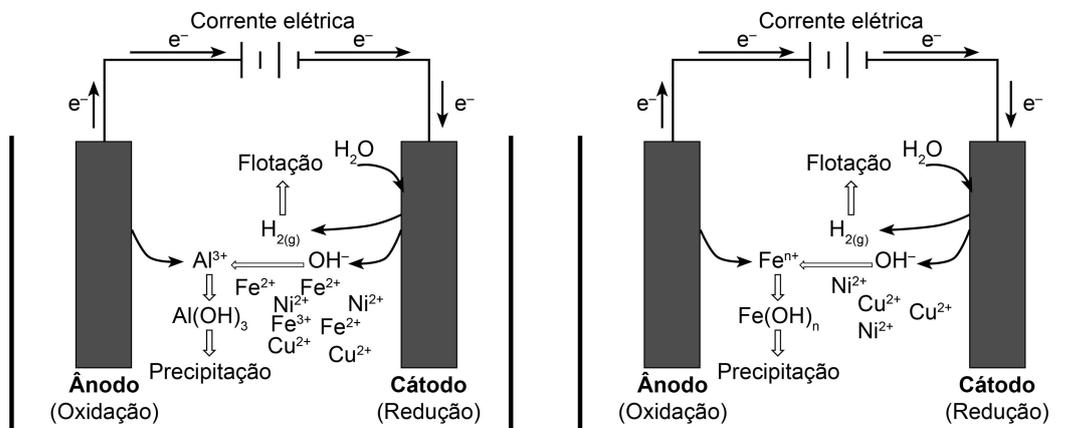


Fonte: Elaborada pela autora.

Por meio desses experimentos, foi possível comprovar que há uma diferença significativa entre o ferro proveniente dos eletrodos e o contido na própria matriz. Quando o ferro já está em solução, ele migra mais facilmente do seio da solução para a superfície do

cátodo, reagindo, assim, com o íon hidroxila produzida após a redução das moléculas de água. Quando o ferro é eletro-oxidado, os íons formados precisam migrar através da camada de difusão até se aproximarem do cátodo para, assim, reagirem com o íon hidroxila, como é possível visualizar na Figura 29. Isso acaba favorecendo uma maior interação entre os íons presentes no meio (íons de ferro e outros cátions metálicos), podendo influenciar na remoção dos poluentes por adsorção aos flocos de hidróxido de ferro.

Figura 29 – Esquerda: Processo de eletrocoagulação com eletrodo de alumínio e ferro no meio. Direita: Processo realizado com eletrodos de ferro.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os diagramas de Pourbaix para cada metal levando em conta a presença dos outros metais no meio encontram-se na Figura 30. Todos os diagramas das misturas apresentam diferenças quando comparados aos diagramas dos metais isolados. É observada a formação de alguns minerais, como hercynita e ferrita, indicando que os metais, além de serem removidos da fase aquosa por todos os mecanismos descritos anteriormente, eles ainda formam alguns minerais entre si. Isso ressalta que os metais acabam influenciando na remoção dos outros e causam uma remoção sinérgica dos outros.

Observando os diagramas de Pourbaix, o pH, o potencial e a presença de outros íons no meio são de extrema influência no processo e bons rendimentos de remoção somente são obtidos em faixas específicas de pH e potencial. É importante que a faixa de pH final do experimento coincida com os valores em que os metais em solução formam compostos insolúveis no meio, pois assim o processo de remoção dos poluentes será favorecido.

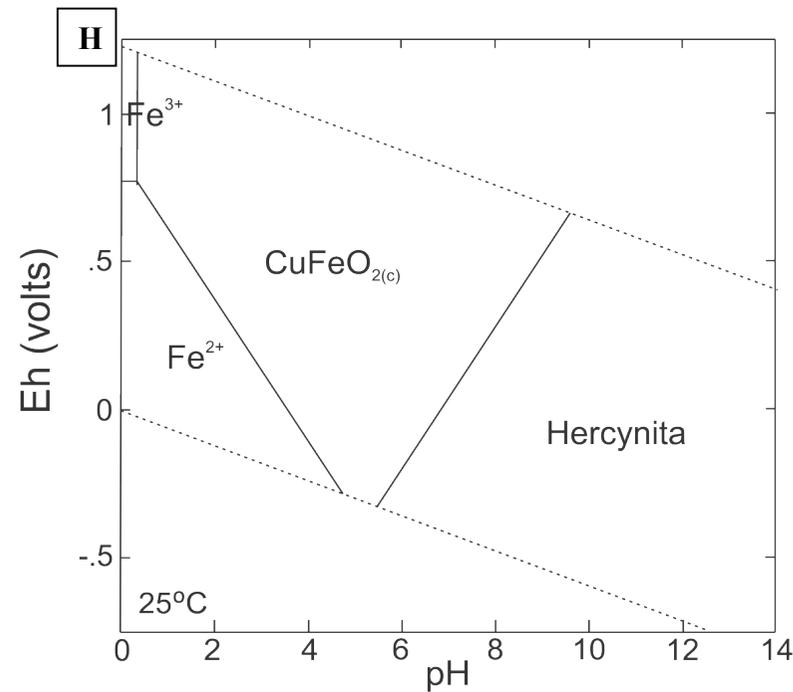
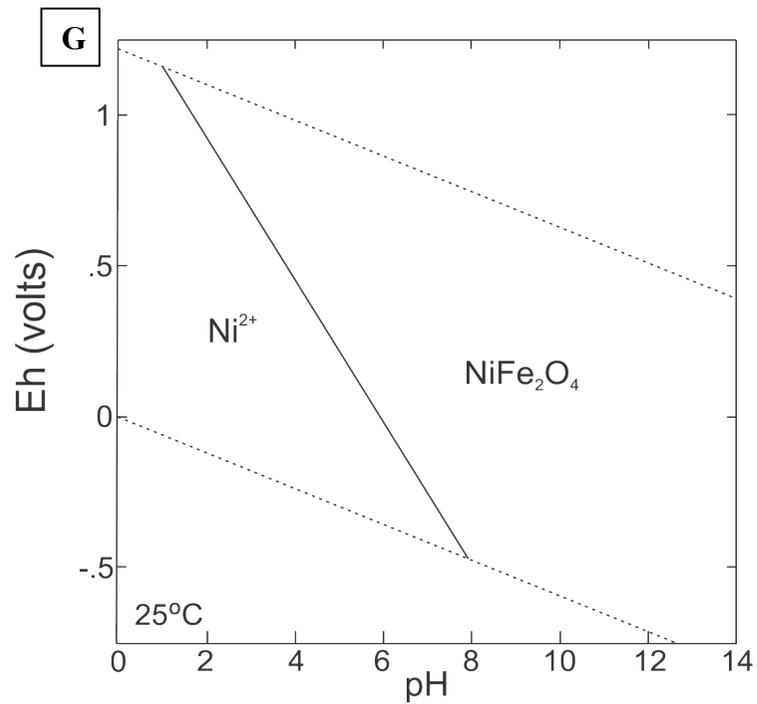
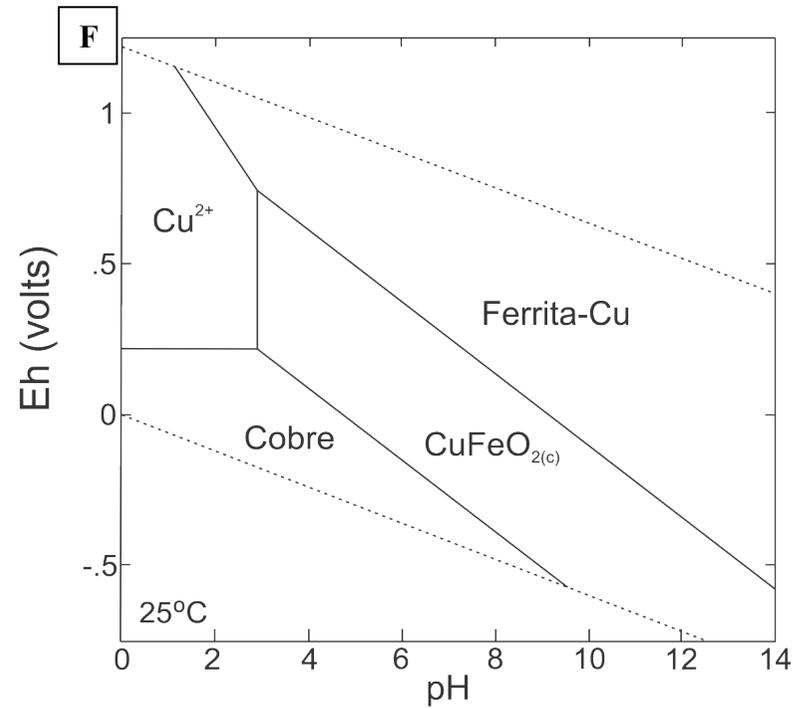
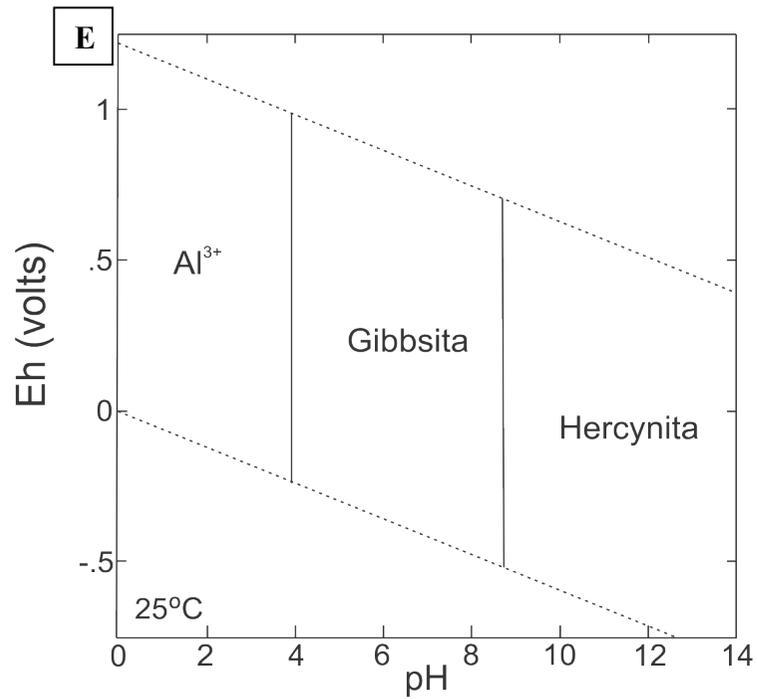


Figura 30 – Diagramas de Pourbaix para: E) Al; F) Cu; G) Ni; H) Fe. Os diagramas estão levando em conta a presença de cada um dos outros metais no meio. Concentração das espécies solúveis 10⁻⁴ M. Gibbsita: Al(OH)₃, Hercynita: FeAl₂O₄, Ferrita: Fe₂O₃. Pressão 1 atm, faixa de Eh -0,75 V, 25 V.

5.3.4 Eletrodos de Ti/Pt

O uso de eletrodos inertes é voltado, principalmente, para o processo de eletro-oxidação. É comum a aplicação deles na degradação de matéria orgânica uma vez que são produzidos radicais hidroxila que são capazes de mineralizar os poluentes (JARDIM, 2004). As reações que ocorrem quando é feito o uso desses eletrodos são similares ao uso de eletrodos ativos (que sofrem desgaste), diferindo apenas no fato de que o ânodo não será eletro-oxidado. Também há a formação de hidroxila e hidrogênio, uma vez que ocorre a reação de redução da água, entre outras reações.

Aplicou-se os eletrodos de titânio revestido com platina (Ti/Pt) no tratamento do efluente para verificar se apenas a formação do íon hidroxila seria suficiente para remover cobre, níquel e ferro do meio. Vale a pena ressaltar que se utilizou, em todos os experimentos, $\text{pH}_0 = 4,0$ e $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$.

✓ Experimentos efetuados com a solução do branco

Foram realizados experimentos utilizando soluções do branco para observar como os parâmetros analisados iriam se comportar sem a interferência do efluente sintético. A Tabela 15 mostra os valores mensurados para os parâmetros monitorados nos experimentos utilizando a solução do branco.

Tabela 15 – Resultados dos parâmetros obtidos para o experimento com solução do branco em $\text{pH}_0=4,0$, $j=7,14 \text{ mA/cm}^2$ e eletrodos de Ti/Pt. $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl e agitação: 600 rpm.

pH₀	4,1
pH_f	7,6
Cond.₀ (mS/cm)	1,49
Cond._f (mS/cm)	1,47
ΔTemp. (°C)	5,5
ORP₀ (mV)	607
ORP_f(mV)	738

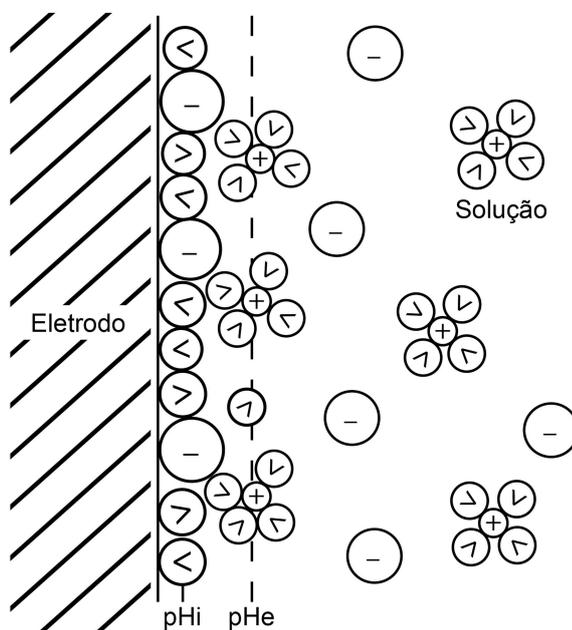
Fonte: Elaborada pela autora.

A condutividade praticamente não sofreu alteração após o processo, mas o ORP, diferentemente dos experimentos utilizando eletrodos de alumínio (Tabela 8), apresentou um comportamento diferente, uma vez que a solução, ao final do processo, encontrou-se em uma condição mais oxidante ($\text{ORP}>0$).

Comparando com os experimentos realizados com soluções do branco usando eletrodos de alumínio (Tabela 8), a variação de pH nesse experimento foi menor (3,50 unidades) frente aos outros (5,53 unidades). Na superfície de cada eletrodo, como elas são diferentes, a estrutura da dupla camada elétrica formada também é diferente.

Na interface eletrodo-solução alguns íons, especialmente alguns fracamente hidratados, apresentam interações fortes com a superfície eletródica de forma que podem deslocar as moléculas de água que recobrem a superfície e entrar em contato direto com o eletrodo, ocorrendo um fenômeno denominado de adsorção específica, onde a máxima aproximação corresponde, nesse caso, ao raio do próprio íon. Essa camada é denominada plano de Helmholtz interno (PHI), e se assemelhando a um capacitor, em que o potencial decresce linearmente a medida que se afasta do eletrodo. Já o plano de Helmholtz externo (PHE) corresponde a camada difusa, que contém moléculas de água, ânions e cátions presentes no meio (BRETT, 1994; TICIANELLI, 2013) (Figura 31).

Figura 31 – Estrutura da dupla camada elétrica de acordo com o modelo de Bockris, Devanathan e Muller. <: molécula de água; -: ânion; +: cátion; PHI: plano de Helmholtz interno; PHE: plano de Helmholtz externo.



Fonte: BRETT, 1994.

Como se usou NaCl como eletrólito suporte, observou-se o cheiro de hipoclorito, entretanto, o mesmo não foi observado quando foi feito o uso de eletrodos de alumínio. Como foi dito anteriormente, a aplicação de um potencial anódico muito elevado, favorece a

oxidação do cloreto a cloro aquoso. Em baixos valores de pH (3-4), o cloro sofre desproporcionamento, numa reação que produz prótons (KOBAYASHI 2003; HARRIS, 2010) (Equações 6-8). É provável que essa seja uma das razões de porque não houve o mesmo acréscimo de pH, pois moléculas diferentes no meio levaram a arranjos diferentes da dupla camada elétrica formada na superfície do eletrodo. Além disso, a formação do ânion hipoclorito tornou o meio mais oxidante, fenômeno evidenciado pelo elevado valor de ORP da solução do branco ao final do processo.

✓ Experimentos realizados com a solução sintética do efluente

Os experimentos desenvolvidos com a solução sintética do efluente também foram realizados na ausência e presença de ferro para verificar se a influência desse metal no meio era similar ao observado nos experimentos do tópico 5.3.3.

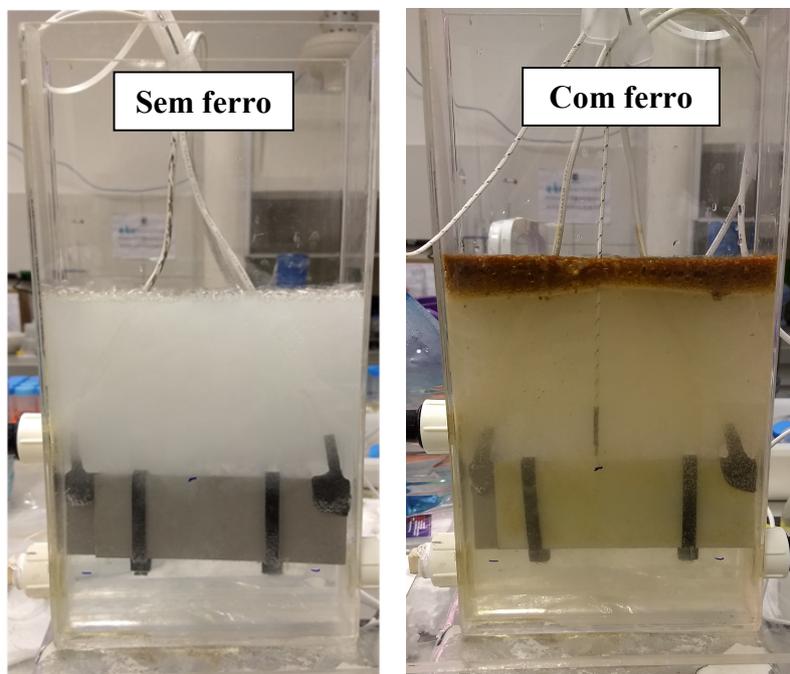
O uso dos eletrodos inertes também favoreceu a formação de hidróxido de ferro, como evidenciado na Figura 32. Foi possível notar que houve a formação de flotado nos experimentos que continham ferro, mas o mesmo não foi observado para as soluções que continham apenas cobre e níquel. Dessa forma, esperava-se que isso propiciasse certa eficiência na remoção dos íons metálicos por adsorção aos flocos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Entretanto, a presença de ferro na solução sintética do efluente influenciou negativamente o pH e a remoção de cobre e níquel. Os dados obtidos após 60 minutos de tratamento encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16 – Percentuais de remoção dos íons metálicos (Cu e Ni) obtidos ao usar eletrodos inertes de Ti/Pt sob presença e ausência de Fe. Tempo= 60 min; $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$; $\text{pH}_0=4,0$; $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl.

Parâmetro	Com Ferro	Sem Ferro
pH	3,1	5,9
% Remoção Cu	1,21	34,2
% Remoção Ni	11,3	3,47
% Remoção Fe	93,8	–

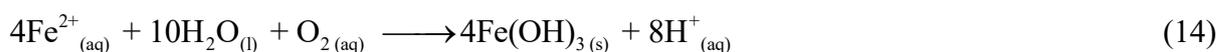
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 32 – Aspecto físico das soluções sintéticas submetidas ao processo de tratamento por eletrocoagulação usando eletrodos inertes de Ti/Pt. Esquerda: solução contendo apenas cobre e níquel; Direita: solução contendo cobre, níquel e 85 mg L⁻¹ de ferro.



Fonte: Elaborada pela autora.

A presença de ferro diminuiu o pH do meio, diminuindo, assim, a remoção de cobre e níquel. O uso do eletrodo inerte pode favorecer a oxidação e redução simultânea da água no meio, além da geração de radical hidroxila (JARDIM, 2004). A oxidação da água produz O₂, dessa forma a seguinte reação pode ter ocorrido (AKBAL 2012):



Sabe-se que essa não é a única reação que pode causar a acidificação no meio. A formação do radical hidroxila, que tem potencial de oxidação igual a 2,80 V (JARDIM, 2004), pode favorecer as duas Equações (15 e 16), mesmo que em pequena extensão (HARRIS, 2010):



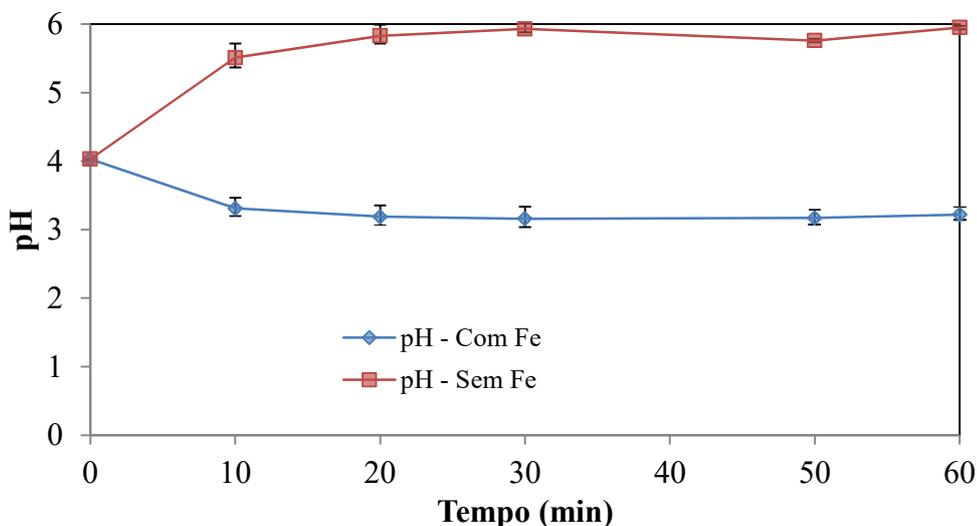
O decréscimo do pH pode ser explicado por meio das reações 12-14. Para corroborar com tal informação, obteve-se remoção de 93,8 ± 1,8 % de ferro ao final do processo. Houve maior remoção de níquel na presença de ferro e isso pode ser atribuído,

possivelmente, aos equilíbrios de oxirredução e/ou adsorção, os quais devem ter favorecido a remoção de níquel na presença de ferro, em vez de na ausência desse metal.

Já para o cobre, verificou-se que a presença de ferro no meio afetou a sua remoção. À medida que o pH diminuiu, o equilíbrio de precipitação do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ foi afetado, diminuindo a eficiência de remoção dele. O mesmo aconteceu com o níquel, por isso foram observados percentuais de remoção de Ni abaixo de 12%.

A Figura 33 mostra a variação de pH com o tempo para os experimentos. É bastante notável a influência exercida pela presença de ferro na solução no processo eletroquímico utilizando eletrodos inertes. É mais notável ainda que, mesmo o pH da solução diminuindo, ainda assim se obteve um percentual de remoção de ferro acima de 90%, evidenciando a facilidade em remover este metal por precipitação, seja pela formação de hidróxidos ou oxi-hidróxidos de ferro.

Figura 33 – Variação de pH em experimentos na presença e ausência de ferro, usando eletrodos de Ti/Pt, $j=7,14 \text{ mA/cm}^2$ e $\text{pH}_0=4,0$.



Fonte: Elaborada pela autora.

A variação de temperatura após o processo para os experimentos com e sem ferro foi de $4,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 0,6$) e $4,8 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 0,8$), respectivamente. Estes valores são pouco inferiores aos observados quando se fez uso de eletrodos de alumínio. Como o eletrodo de titânio é um condutor diferente, diferenciando-se nas características morfológicas e químicas, o efeito da passagem de corrente nele não teve o mesmo comportamento, quando comparado ao alumínio. Assim, o uso de eletrodos de Ti/Pt favoreceu a remoção de ferro no meio, se

tornando um tratamento viável uma vez que o eletrodo não é consumido, entretanto sua aplicação é inviabilizada em matrizes que possuem cobre e níquel na forma iônica.

Experimentos usando arranjo misto de eletrodos

Alguns experimentos foram realizados com uma solução contendo apenas cobre e níquel, sem ferro, para verificar se o uso de um cátodo de Ti/Pt e um ânodo de alumínio iriam favorecer maior remoção de cobre e níquel. A Tabela 17 mostra que em 20 minutos, os percentuais de remoção dos íons metálicos foram maiores quando se fez uso do cátodo de alumínio, mas em 30 minutos, como mostra a Figura 34, os percentuais de remoção de todos os metais foram acima de 98%, mostrando que o uso de um cátodo inerte somente faz diferença em um curto período de tempo.

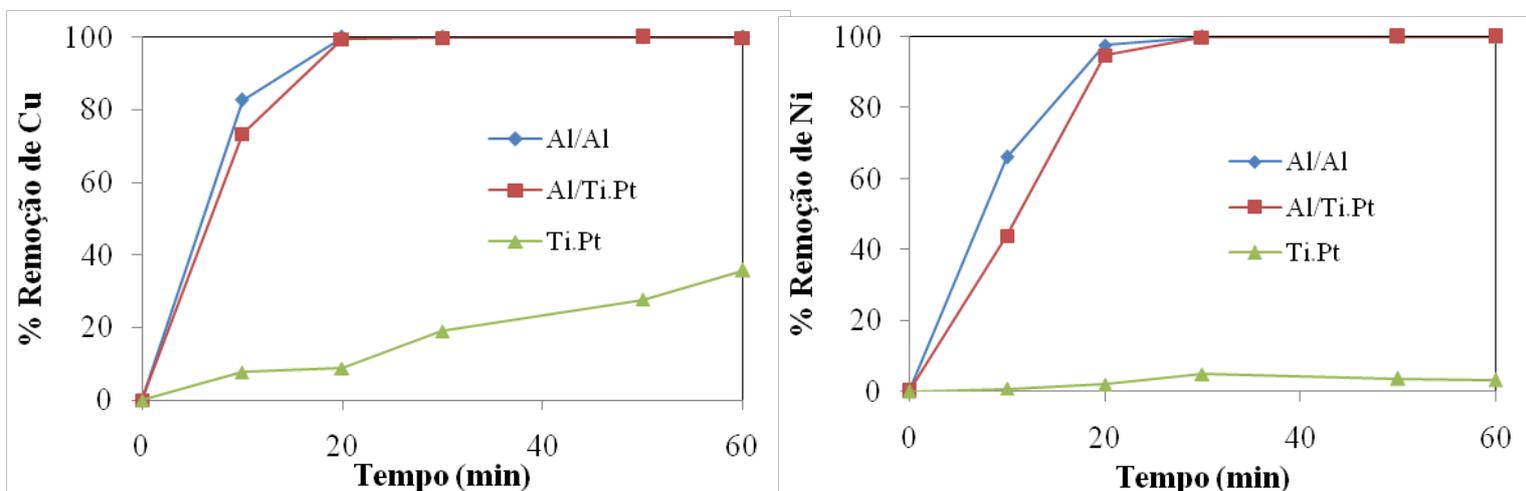
Tabela 17 – Percentual de remoção de Cu e Ni após 20 min de tratamento, usando diferentes cátodos, $j = 7,14$ mA/cm², pH₀=4,0, 666,7 mg L⁻¹ de NaCl.

Remoção (%) – Cátodo Al		Remoção (%) – Cátodo Ti/Pt	
Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
99,9	98,5 (±1,1)	99,1 (±0,5)	90,7 (±5,8)

Fonte: Elaborada pela autora.

Os estudos de perda de massa, que serão introduzidos no tópico 5.4.1, mostrarão que os cátodos de alumínio tendem a sofrer corrosão durante o processo de eletrocoagulação. Por conta disso, provavelmente, em um curto período de tempo os eletrodos de alumínio alcançaram maiores percentuais de remoção, pois além dos ânodos, os cátodos também atuaram como fonte de alumínio para o meio. Mesmo assim, o uso de um ânodo de alumínio e um cátodo inerte também favoreceu o processo de tratamento do efluente. Dessa forma, o uso de cátodos inertes pode ser bastante viável economicamente, uma vez que esses eletrodos não sofrem desgaste durante o processo de tratamento, não sendo necessária a substituição periódica deles.

Figura 34 – Percentual de remoção de cobre e níquel usando diferentes arranjos de eletrodos. O arranjo é ânodo/cátodo. $\text{pH}_0=4,0$, $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$ e $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl.



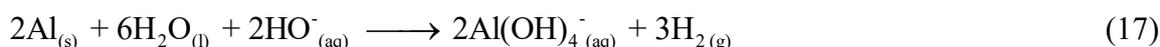
Fonte: Elaborada pela autora.

5.4 EXPERIMENTOS ADICIONAIS

5.4.1 Perda de massa

Muitos autores que trabalham com eletrodos de alumínio observam que a massa de alumínio liberada do ânodo (insolúvel + solúvel) é maior do que o valor teórico esperado (DERMENTZIS, 2011). Essa observação pode ser explicada em termos das reações de dissolução química (ou corrosão) dos eletrodos de alumínio, tanto ânodo, quanto cátodo. Existem dois processos que favorecem a dissolução química do alumínio: a produção de prótons durante a oxidação anódica da água (Equação 5), que reduz o pH na proximidade da superfície do ânodo; a produção de íons hidroxila durante a redução catódica da água, que aumenta o pH na proximidade da superfície do cátodo (Equação 2) (CAÑIZARES, 2008).

De acordo com a Equação 17, o cátodo de alumínio é atacado pelos íons hidroxila que são gerados durante a redução da água, fazendo com que esse eletrodo perca massa (PICARD, 1999).



Além disso, metais que sofrem corrosão acompanhada de desprendimento de hidrogênio são mais rapidamente atacados com o aumento da temperatura no meio. Como é comum o aumento da temperatura da solução durante o processo de eletrocoagulação, espera-

se que o ataque aos eletrodos de alumínio seja mais intenso do que seria caso a temperatura não variasse. A aspereza da superfície metálica também é um dos fatores que facilitam a corrosão dos eletrodos metálicos (GENTIL, 2012).

Para mensurar a verdadeira quantidade de alumínio lançada ao meio e a influência do pH inicial do efluente na corrosão dos eletrodos durante o processo de eletrocoagulação, foi analisada a perda de massa dos ânodos e cátodos de alumínio usados durante o processo de tratamento do efluente sintético. Para isso, foi preciso remover somente os produtos de corrosão formados, sem remover parte do metal, pois a adsorção de espécies químicas na superfície do eletrodo aumentava a massa da peça metálica.

Antes de tratar sobre os resultados referentes a esses experimentos, é importante ressaltar que os eletrodos de alumínio utilizados durante todo o trabalho (tópico 5.3) eram de dimensões superiores aos dos eletrodos usados nos ensaios do presente tópico. Foi necessário miniaturizar o reator, pois os eletrodos de dimensão 40x140x2 mm não cabiam na balança utilizada para medir a massa das placas. Além disso, como não era comum que o efluente real apresentasse ferro, principalmente por conta da natureza dos processos de revestimento das peças, os experimentos de eletrocoagulação dessa seção utilizaram uma solução sintética apenas com cobre e níquel.

Como é impossível garantir que o processo de limpeza dos eletrodos não remova partes do metal, foi realizado um experimento de limpeza de uma peça metálica que não foi submetida ao processo de eletrocoagulação e a perda de massa dessa peça foi, teoricamente, relativa somente ao ataque do ácido nítrico concentrado a peça metálica (ASTM, 1999).

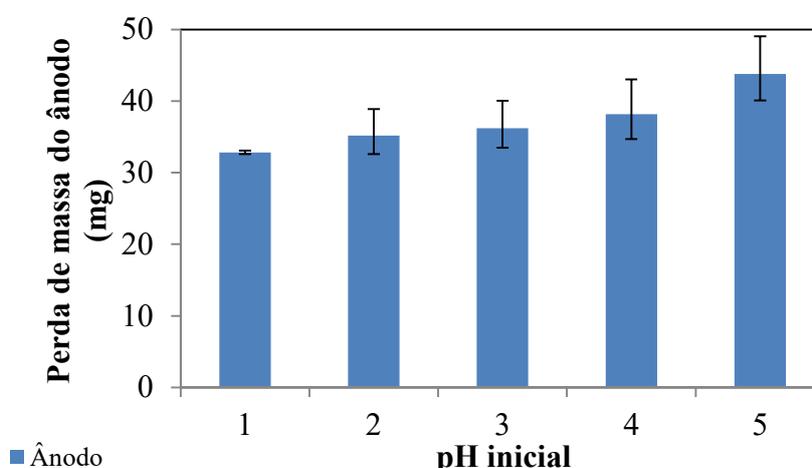
A perda de massa (Δm) dos eletrodos foi mensurada de acordo com a Equação 18, em que: m_i = massa inicial do eletrodo antes do processo de eletrocoagulação; m_f = massa final do eletrodo após o processo de eletrocoagulação e após 4 ciclos de limpeza; m_b = massa do eletrodo submetido ao processo de limpeza, mas que não foi usado na eletrocoagulação – branco.

$$\Delta m = m_i - m_f - m_b \quad (18)$$

Os valores de perda de massa, em cada pH_0 , para os ânodos utilizados encontram-se na Figura 35. Observou-se que o aumento do pH_0 do processo de eletrocoagulação causou aumento na quantidade de massa despreendida dos eletrodos. Teoricamente, apenas o ânodo deveria perder massa, pois ele está sendo eletro-oxidado. Como a corrente e o tempo aplicados no processo de eletrocoagulação foram os mesmos para todos os experimentos,

usando a expressão da Lei de Faraday (Equação 12) é possível calcular a massa teórica de alumínio oxidada no ânodo, sendo esse valor igual a 23,49 mg. Como é possível notar no gráfico contido na Figura 35, em todos os experimentos a massa de alumínio despreendida do ânodo foi superior ao valor teórico obtido a partir da Lei de Faraday, confirmando que, além de estar sofrendo eletro-oxidação, o alumínio também estava sofrendo uma reação de dissolução.

Figura 35 – Perda de massa dos ânodos de alumínio após o processo de eletrocoagulação usando uma solução sintética de Cu (55 mg L^{-1}) e Ni (7 mg L^{-1}). Tempo de experimento de 30 min, $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$ e $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl.

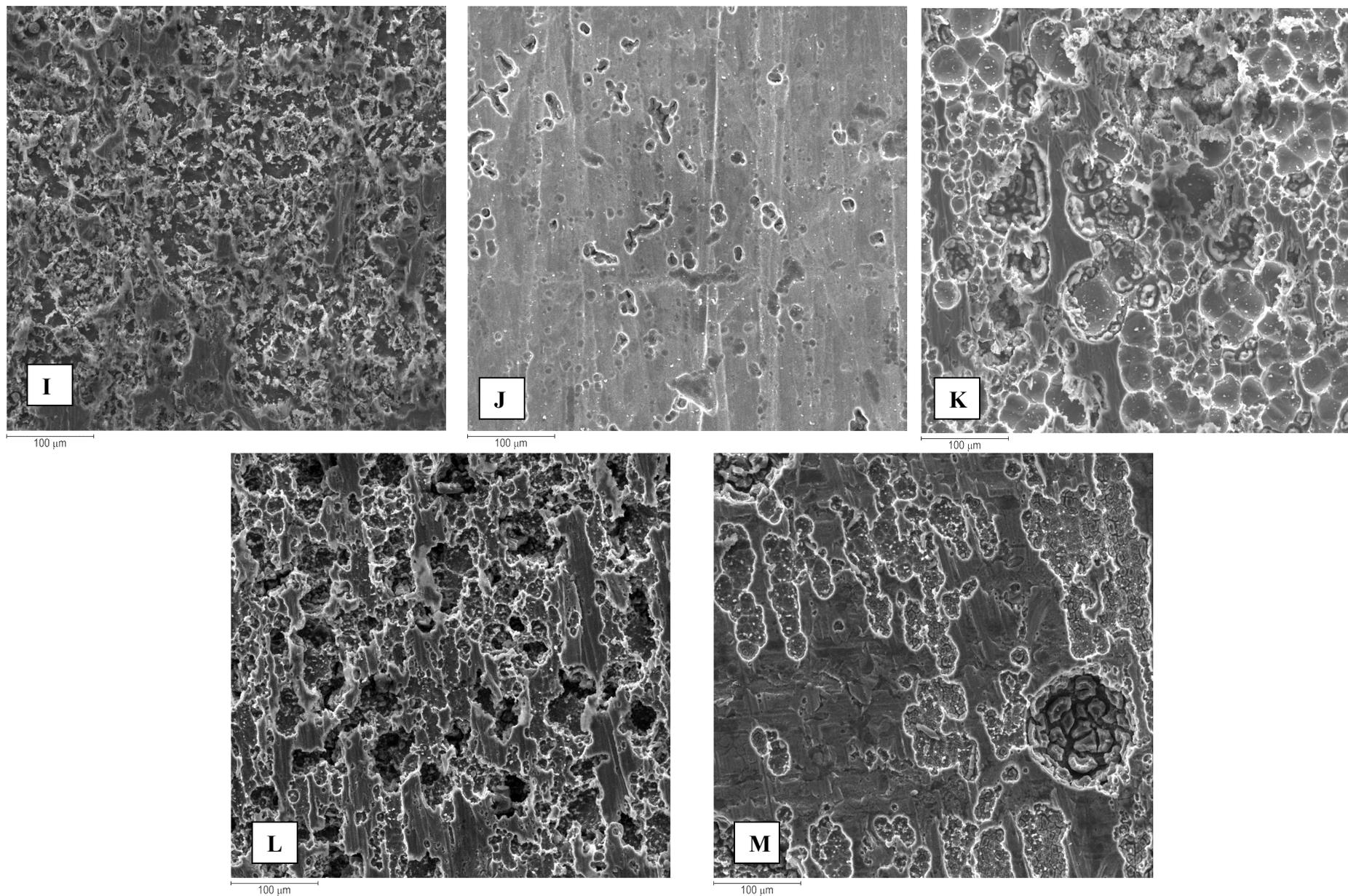


Fonte: Elaborada pela autora.

As micrografias dos ânodos utilizados nas duplicatas dos experimentos (Figura 36) nos fornecem insumos necessários para caracterizar, de acordo com a morfologia, o tipo de corrosão sofrido pelas placas.

Pode-se perceber que em $\text{pH}_0 = 1$ (Figura 36I) a corrosão foi uniforme, se procedendo em toda a extensão da superfície metálica, e alveolar, pois observou-se a presença de sulcos e escavações semelhantes a alvéolos. A corrosão alveolar também foi observada nas micrografias K ($\text{pH}_0 = 3$), L ($\text{pH}_0 = 4$) e M ($\text{pH}_0 = 5$), e a principal característica desse tipo de desgaste da peça é a presença de buracos cujos fundos são arredondados e a profundidade deles, geralmente, é menor do que o seu diâmetro. A micrografia J ($\text{pH}_0 = 2$) apresentou características morfológicas que permitiram classificar o tipo de corrosão como pite, pois observou-se desgaste em apenas alguns pontos da peça metálica e as cavidades formadas apresentaram profundidade maior do que seu diâmetro (GENTIL, 2012). As análises de EDS desses eletrodos, contendo a composição qualitativa dessa superfície encontram-se no Anexo I.

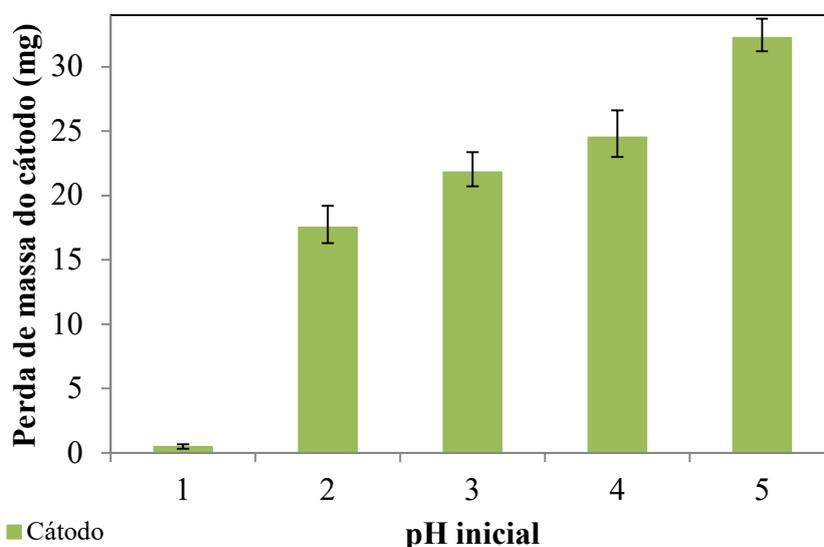
Figura 36 – Micrografias dos ânodos submetidos ao processo de eletrocoagulação antes do ensaio de perda de massa. Condições: tempo de experimento de 30 min, $j = 7,14$ mA/cm², 666,7 mg L⁻¹ NaCl e agitação 600 rpm. I: pH₀ = 1; J: pH₀ = 2; K: pH₀ = 3; L: pH₀ = 4; M: pH₀ = 5.



Fonte: Elaborada pela autora.

Com relação à perda de massa do cátodo (Figura 37), existe uma discrepância dos valores obtidos em $\text{pH}_0 = 1$ com relação aos demais experimentos que ocorreram em valores maiores de pH_0 . Em $\text{pH}_0 = 1$, o eletrodo perdeu pouca massa principalmente porque ele estava passivado devido à formação de óxidos metálicos (alumínio e demais metais).

Figura 37 – Perda de massa dos cátodos de alumínio após o processo de eletrocoagulação usando uma solução sintética de Cu (55 mg L^{-1}) e Ni (7 mg L^{-1}). Tempo de experimento de 30 min, $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$ e $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl.

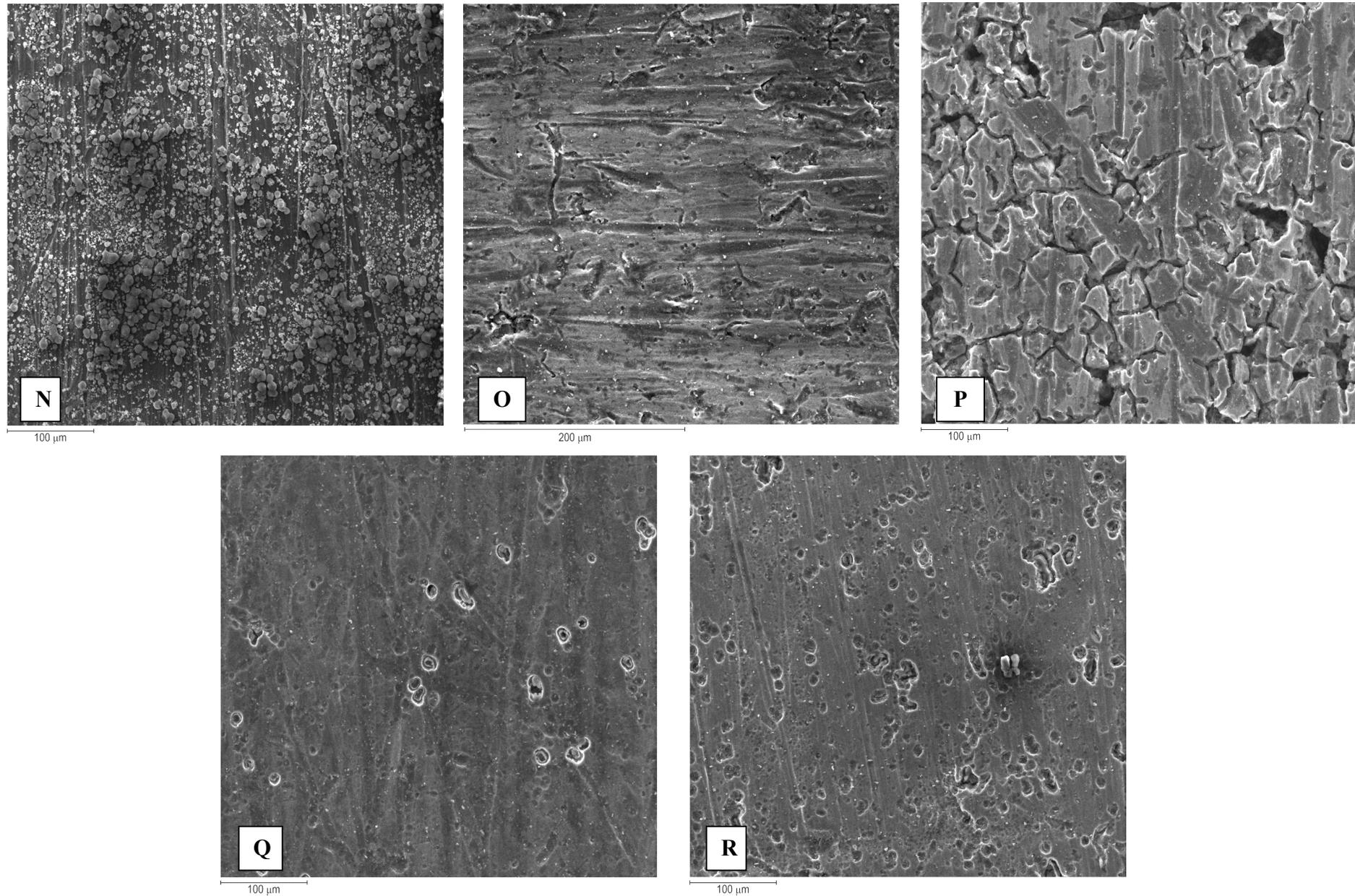


Fonte: Elaborada pela autora.

Nos demais valores de pH_0 , observou-se uma tendência crescente de perda de massa do eletrodo à medida que o pH inicial aumentou, evidenciando que o cátodo, que não deveria estar perdendo massa, estava sendo atacado pelo meio. Isso indica que o pH inicial do processo tem influência direta no desgaste da peça metálica. Esse estudo é importante, pois mostra que, com o passar do tempo, ambas as placas, ânodo e cátodo, devem ser substituídos para a realização do processo de eletrocoagulação.

As micrografias (Figura 38) dos cátodos utilizados nos experimentos de eletrocoagulação (antes da limpeza da superfície) corroboram com a explicação de que em $\text{pH}_0 = 1$ o cátodo sofreu menos desgaste, pois estava passivado (Figura 38N). Nos demais valores de pH_0 é possível notar que o tipo de corrosão que prevaleceu nas peças foi por pite, uma vez que elas foram atacadas em regiões específicas, com exceção da placa utilizada em $\text{pH}_0 = 3$, que teve a superfície bastante danificada. A composição qualitativa das placas, obtidas por EDS, encontra-se no Anexo II.

Figura 38 – Micrografias dos cátodos submetidos ao processo de eletrocoagulação antes do ensaio de perda de massa. Condições: tempo de experimento de 30 min, $j = 7,14$ mA/cm², 666,7 mg L⁻¹ NaCl e agitação 600 rpm. N: pH₀ = 1; O: pH₀ = 2; P: pH₀ = 3; Q: pH₀ = 4; R: pH₀ = 5.



Fonte: Elaborada pela autora.

A concentração de alumínio solúvel (Tabela 18) após o processo de eletrocoagulação foi mensurada para verificar se ela obedecia ao mesmo padrão observado na seção 5.3. Com exceção do experimento em $\text{pH}_0 = 3$, observou-se que, à medida que o pH inicial aumentou, houve a diminuição da concentração de alumínio solúvel no meio, em concordância com o que foi explicado anteriormente.

Tabela 18 – Concentração final de alumínio para cada experimento de eletrocoagulação em diferentes valores de pH inicial.

pH inicial	Concentração Al^{3+} final (mg L^{-1})
1,0	178,9
2,0	18,1
3,0	63,8
4,0	7,3
5,0	0,7

Fonte: Elaborada pela autora.

É importante ressaltar que também é possível associar o aumento do desgaste dos eletrodos e da diminuição da concentração de alumínio solúvel ao pH em que os experimentos acabaram. O aumento de pH final (Tabela 19) favoreceu a maior dissolução química das placas, pois o meio ficou mais agressivo. Além disso, na faixa de pH em que os experimentos em $\text{pH}_0 = 4$ e 5 acabaram favorecia a formação de hidróxidos.

Tabela 19 – Valores de pH final para os experimentos de eletrocoagulação realizados em diferentes valores de pH inicial.

pH_0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
pH_f	1,2	4,4 ($\pm 0,4$)	9,5 ($\pm 0,3$)	9,8 ($\pm 0,3$)	9,9 ($\pm 0,1$)

Fonte: Elaborada pela autora.

Por fim, mensurou-se a remoção dos metais, níquel e cobre, para verificar se a maior liberação de alumínio no meio iria favorecer maior remoção dos metais. Os dados mais interessantes para serem analisados são dos experimentos em que o pH inicial foi igual a 3, 4 e 5 (Tabela 20), pois o percentual de remoção para esses metais em pH inicial muito baixo (1 e 2 unidades) foi abaixo de 12%. A análise da Tabela 18 mostra que os percentuais de remoção dos metais foram acima de 99% e o $\text{pH}_0 = 4$ apresentou o maior percentual de remoção para ambos os metais.

Tabela 20 – Valores de pH final para os experimentos de eletrocoagulação realizados em diferentes valores de pH inicial.

pH inicial	% Remoção	
	Cu	Ni
3,0	99,9	99,6 ($\pm 0,6$)
4,0	99,9	99,6 ($\pm 0,5$)
5,1	99,9 ($\pm 0,1$)	99,6 ($\pm 0,6$)

Fonte: Elaborada pela autora.

Assim, é possível concluir que o pH inicial do processo de eletrocoagulação influencia diretamente no desgaste da peça metálica, tanto ânodo, quanto o cátodo. Maiores valores de pH₀ corroboram para maiores valores de pH final, que possuem menor quantidade de alumínio solúvel e maiores percentuais de remoção dos metais em estudo.

5.4.2 Análise voltamétrica dos íons em solução

Várias técnicas são utilizadas para a detecção de metais tóxicos, incluindo as técnicas de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS), Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES) e Espectrometria de Massas associada a um Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) (KOELMEL, 2012; MASSADEH et al., 2016). Essas ferramentas analíticas apresentam alta sensibilidade e seletividade, entretanto, elas requerem instrumentos de alto custo e a aplicação dos parâmetros operacionais relacionados a elas é, em alguns casos, bastante complexa (YUANYUAN, 2018).

Desse modo, os métodos eletroanalíticos possuem vantagens, como baixo custo, simplicidade, alta sensibilidade, equipamentos de fácil operação, análises rápidas e ampla aplicabilidade no monitoramento de amostras ambientais. Dando destaque a voltametria, essa técnica possui alta sensibilidade e pode ser aplicada na identificação *in situ* de metais tóxicos (YUANYUAN, 2018).

Os métodos voltamétricos permitem a determinação simultânea de vários metais e a Tabela 19 trás alguns trabalhos que realizaram esse tipo de detecção. No entanto, em alguns casos, a alta seletividade dessa técnica não é suficiente para determinar os componentes de algumas misturas de metais que apresentam ondas voltamétricas consideravelmente sobrepostas. Nesses casos, o uso de agentes complexantes é bastante útil na determinação de

íons metálicos, principalmente na análise de traços, sendo uma forma de evitar essas sobreposições (SILVA, 2007).

Tabela 21 – Detecção simultânea de metais tóxicos por voltametria de onda quadrada de redissolução anódica (SWASV – Square Wave Anodic Stripping Voltammetry) utilizando como eletrodo de trabalho carbono vítreo. PBS: tampão fosfato; B-R: tampão Britton-Robinson.

Analito	Eletrólito	pH	Potencial de deposição (V)	Referência
Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	Acetato	4,5	-1,6	RUECHA <i>et al.</i> , 2015
Pb ²⁺ , Cu ²⁺	B-R	7,0	-0,5	KANYONG, 2016
Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺	PBS	-	-1,8	ZHANG <i>et al.</i> , 2016
Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺	B-R	2,0	-1,1	AFKHAMI, 2013

Fonte: Elaborada pela autora.

Assim, as determinações utilizando a técnica de voltametria foram desenvolvidas com o intuito de mostrar qualitativamente a eficiência dessa técnica no monitoramento de metais presentes em solução e evidenciar a remoção de Cu, Ni e Fe por eletrocoagulação do meio sintético. Durante todo o trabalho, a detecção de metais foi realizada por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), entretanto, a técnica de voltametria também torna possível monitorar, mesmo que qualitativamente, a taxa de remoção desses metais do meio aquoso. Como a melhor condição de remoção na eletrocoagulação foi com $\text{pH}_0 = 4,0$ e $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$, os experimentos foram desenvolvidos nessas condições para comparar os dados obtidos por voltametria (Figura 39) e por FAAS (Figura 40).

O resultado presente na Figura 39 referente à análise de voltametria demonstra que é evidente que com o passar do tempo os metais são removidos da solução de maneira considerável até não ser observado nenhum processo de redução deles, representado em azul, no tempo de 60 min. Esses dados corroboram com os obtidos por FAAS (Figura 40), em que o percentual de remoção dos metais foi de quase 100% no final do processo.

Figura 39 – Solução sintética de Cu, Ni, e Fe em $\text{pH}_0 = 4$, nos tempos de processo (min) 0, 10, 20, 30, 40 e 60. Concentração inicial dos metais: cobre = 55 mg L^{-1} , níquel = 7 mg L^{-1} , ferro = 85 mg L^{-1} . Voltamograma de onda quadrada com $A = 0,025 \text{ V}$ e $\Delta E_S = 0,004 \text{ V}$.

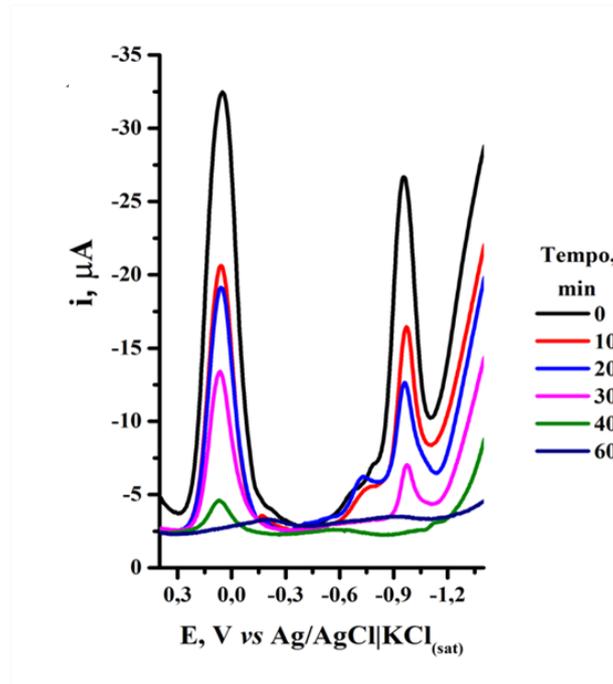
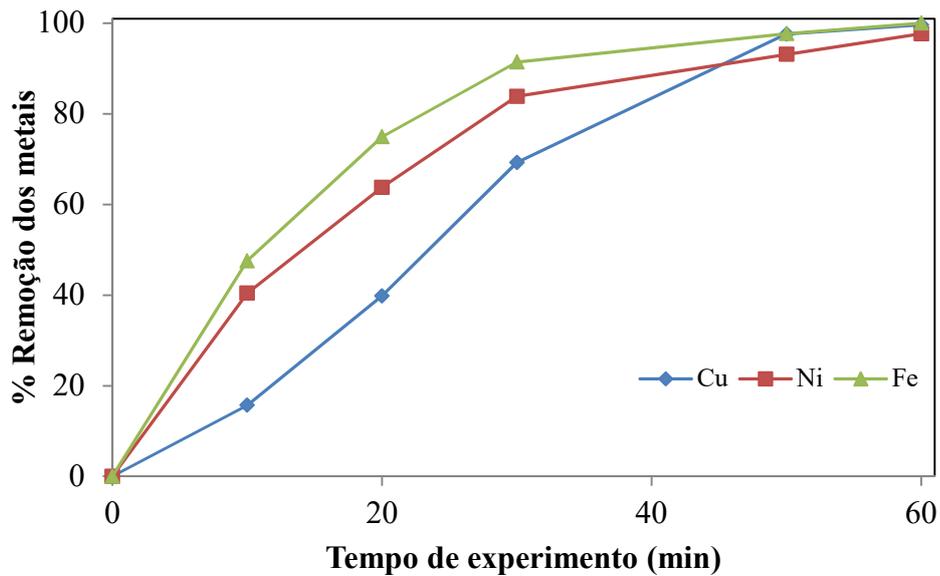


Figura 40 – Percentual de remoção de Cu, Ni e Fe obtido por FAAS. Condições experimentais: tempo de experimento = 1 h; $\text{pH}_0 = 4,0$; $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$; $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl e agitação 600 rpm. Concentração inicial dos metais: cobre = 55 mg L^{-1} , níquel = 7 mg L^{-1} , ferro = 85 mg L^{-1} .



De acordo com alguns experimentos teste realizados com soluções contendo apenas os metais em estudo individualmente, nas mesmas condições das amostras de eletrocoagulação, o processo de redução do cobre se dá, possivelmente, no potencial 0,07 V vs Ag/AgCl|KCl_(sat), sendo bem expressado nos voltamogramas. Entretanto, não é possível, ainda, saber com certeza qual processo é visualizado para o cobre, se é a redução direta ou de Cu²⁺ para Cu⁺. Para isso é necessário realizar mais experimentos eletroanalíticos em condições mais controladas.

Não foi possível distinguir os potenciais de redução do Ni e do Fe com clareza, pois poderia haver uma sobreposição dos potenciais, sendo influenciada pelo pH da solução, visto que pH = 4 pode não ser o ideal para visualizar os processos de redução de todos os metais em estudo simultaneamente. Esse valor de pH foi fixado por uma questão de padronização e isso pode ter influenciado na identificação dos processos. SILVA, 2007, fez a determinação simultânea de Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Co²⁺ e Zn²⁺, obtendo o processo do níquel em, aproximadamente, -1,0 V, corroborando com a possível sobreposição dos sinais do ferro e do níquel.

Os experimentos voltamétricos de teste com uma solução sintética apenas de ferro mostraram um processo de redução ocorrendo em potencial aproximadamente igual a -1,0V vs Ag/AgCl|KCl_(sat), mas as soluções contendo apenas níquel também apresentaram um processo na mesma região, talvez evidenciando que esses metais, no meio em estudo, possuem potenciais de redução próximos ou que possa ter tido uma contaminação, seja do eletrodo, ou do pHmetro ou da barra magnética (equipamentos utilizados). Assim, para afirmar com certeza o potencial de meia onda ($E_{1/2}$) para esses metais é necessário realizar mais experimentos, melhorando as condições do sistema.

Vale à pena ressaltar que o principal intuito de trabalhar com voltametria foi verificar se essa técnica seria útil na determinação qualitativa de metais no meio e esse objetivo foi concluído. Tendo em vista que a instrumentação utilizada na técnica de voltametria possui menor custo quando comparado aos instrumentos que usam espectroscopia, e que a manutenção e operação de um potenciostato é mais simples, realizar o monitoramento dos banhos e até mesmo dos efluentes da indústria de galvanoplastia pela técnica de voltametria é um método bastante viável. Aplicar essa a técnica a nível industrial apresenta muitas vantagens, sendo a principal delas a possibilidade de fazer a análise de metais sem ser necessário dedicar muito tempo no preparo da amostra a ser analisada.

Ainda é necessário ir mais fundo nessa técnica, pois a matriz a qual os metais estão inseridos é diferente do que tem sido encontrado na literatura, e isso influencia

diretamente nos valores $E_{1/2}$ obtidos. Além disso, mais estudos serão realizados com o intuito de quantificar os metais no meio reacional, para que sejam fornecidos dados mais palpáveis sobre os percentuais de remoção desses elementos.

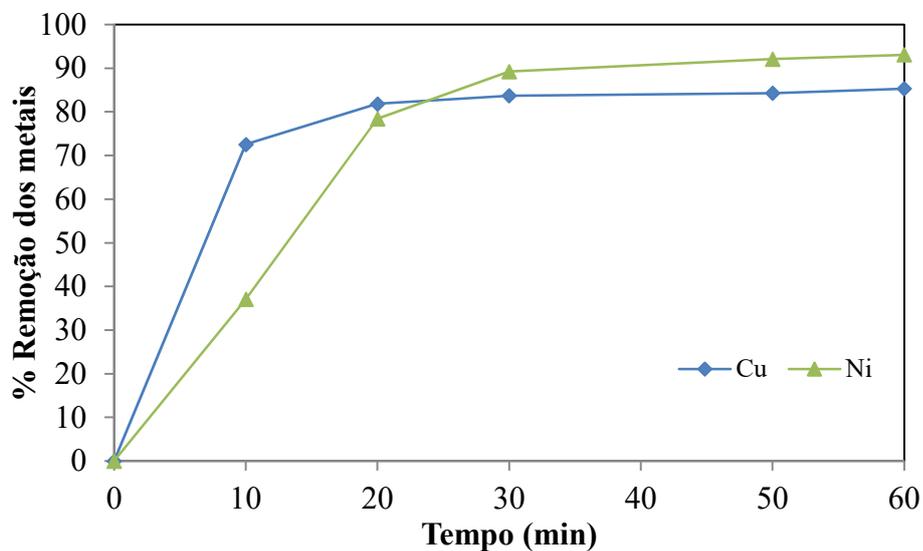
5.5 TRATAMENTO DO EFLUENTE REAL

Como descrito na seção 5.1, o efluente real proveniente da indústria de galvanoplastia apresentava natureza bastante ácida e agressiva. Além disso, a concentração de metais (cobre, níquel e ferro) estava acima do limite máximo permitido por lei para descarte. Dessa forma, aplicaram-se as melhores condições do processo de eletrocoagulação ($j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$, $t = 1 \text{ h}$, $\text{pH}_0 = 4,0$) no tratamento desse efluente.

Observou-se que o tempo de armazenamento do resíduo aquoso causou mudança nos valores de alguns parâmetros, entre elas a concentração de ferro. A caracterização do efluente realizada antes de aplicar o tratamento por eletrocoagulação evidenciou a presença de apenas $1,83 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro. Outros parâmetros que sofreram alteração foram o pH da solução, que aumentou para 2,46, e a concentração de fluoreto do efluente coletado em maio de 2017, em que esse valor se encontrou abaixo do limite de detecção da técnica utilizada.

Após a aplicação da eletrocoagulação, os resultados obtidos para os efluentes reais encontram-se nas Figuras 41 e 42. No efluente coletado em maio de 2017, o percentual de remoção de cobre foi abaixo de 90%, enquanto o percentual de remoção de níquel quase chegou a 95%. A concentração de cobre ($5,66 \text{ mg L}^{-1}$) ao final do processo permaneceu acima do valor previsto pela legislação ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$), mas a concentração de níquel ($0,19 \text{ mg L}^{-1}$) foi bem abaixo do valor permitido ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$).

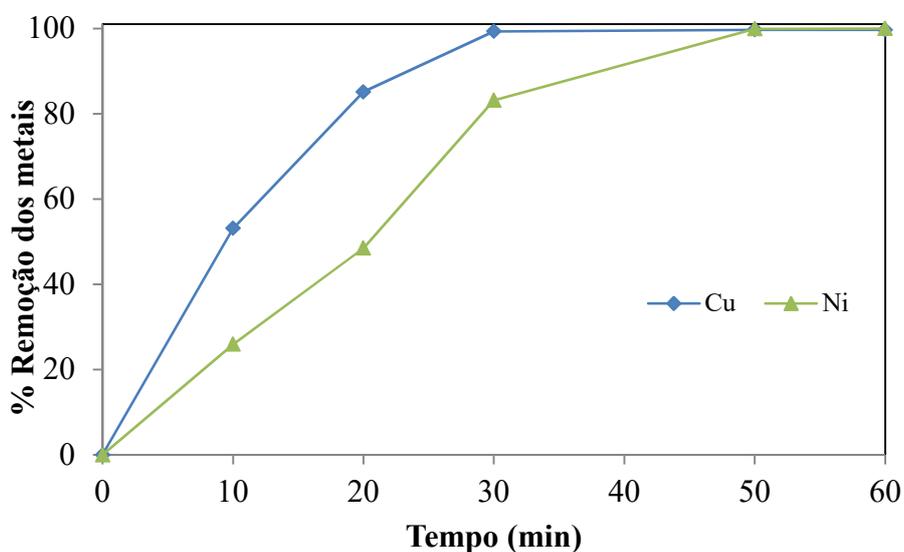
Figura 41 – Percentual de remoção de Cu e Ni do efluente coletado em maio de 2017, para experimentos realizados em triplicata. Condições experimentais: tempo de experimento = 1 h; $\text{pH}_0 = 4,0$; $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$ e agitação 600 rpm.



Fonte: Elaborada pela autora.

Já para o efluente coletado em maio de 2018, observou-se percentuais de remoção acima de 99% para ambos os metais, evidenciando que as condições experimentais da eletrocoagulação aplicadas foram eficazes no tratamento e remoção dos metais em estudo.

Figura 42 – Percentual de remoção de Cu e Ni do efluente coletado em maio de 2018, para experimentos realizados em triplicata. Condições experimentais: tempo de experimento = 1 h; $\text{pH}_0 = 4,0$; $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$ e agitação 600 rpm.



Fonte: Elaborada pela autora.

Vale a pena ressaltar que a natureza do efluente real é bem mais complexa do que a do sintético, principalmente no que diz respeito a concentração de ânions no meio. Essas espécies podem interferir nos equilíbrios de precipitação dos metais, dificultando os mecanismos de remoção. As Tabelas 22 e 23 mostram a variação da concentração dos ânions presentes em ambos os efluentes.

Tabela 22 – Concentração dos ânions antes e após aplicar o processo de eletrocoagulação no efluente coletado em maio de 2017. Determinação feita por cromatografia de íons usando uma coluna Dionex Ion PACTM AS23 (2x250 mm), com fase móvel $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$.

Ânion / Concentração	Inicial (mg L^{-1})	Final (mg L^{-1})
Cloreto (Cl^-)	332,2 ($\pm 8,7$)	311 ($\pm 8,0$)
Brometo (Br^-)	32,8 ($\pm 7,4$)	14 ($\pm 4,0$)
Nitrato (NO_3^-)	307 ($\pm 14,4$)	252,3 ($\pm 22,5$)
Nitrito (NO_2^-)	0	9,7 ($\pm 3,9$)
Sulfato (SO_4^-)	3285 ($\pm 8,1$)	2994 (± 114)

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 23 – Concentração dos ânions antes e após aplicar o processo de eletrocoagulação no efluente coletado em maio de 2018. Determinação feita por cromatografia de íons usando uma coluna Dionex Ion PACTM AS23 (2x250 mm), com fase móvel $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$.

Ânion / Concentração	Inicial (mg L^{-1})	Final (mg L^{-1})
Cloreto (Cl^-)	34,7 ($\pm 6,7$)	19,6 ($\pm 6,8$)
Nitrato (NO_3^-)	145 (± 22)	102 (± 25)
Sulfato (SO_4^-)	1344,7 ($\pm 21,9$)	1148 ($\pm 1,0$)

Fonte: Elaborada pela autora.

Observou-se a redução na concentração de todos os ânions presentes no meio, com exceção do nitrito. Mesmo diminuindo, a quantidade de alguns ânions se manteve bastante alta. Desses ânions, tanto a concentração de nitrato quanto a de sulfato se mantiveram acima do valor máximo permitido pela COEMA (Sulfato: 500 mg L^{-1} e Nitrato: 10 mg L^{-1}), fazendo com que seja necessário realizar um pós-tratamento ao efluente para diminuir a concentração desses íons no meio.

Com relação ao tímido percentual de remoção de sulfato, como esses íons formam sais metálicos solúveis com os metais presentes no meio, isso dificulta a remoção de sulfato do meio. Assim, esses ânions provavelmente foram removidos por adsorção nos óxidos e/ou hidróxidos metálicos. O mesmo pode ter acontecido para os íons cloreto e brometo (MURUGANANTHAN, 2004).

Com relação à diminuição da concentração de nitrato e o surgimento de nitrito no meio, existem várias reações de redução do nitrato que explicam a formação de nitrito e outras espécies de nitrogênio, entre as quais se podem citar as Equações 19 – 21 (PULKKA, 2014).



Dessa forma, com relação à remoção de íons metálicos, o processo de eletrocoagulação, nas condições experimentais aplicadas, se mostrou bastante eficaz. Entretanto, a remoção de ânions em ambos os efluentes não foi muito expressiva.

Foi realizado, ainda, o ensaio de ecotoxicidade das amostras, pois apenas a remoção dos íons metálicos do meio não torna o efluente apto para ser descartado em um corpo aquático. Nenhum dos indivíduos morreu nos testes de controle (brancos) e de sensibilidade, indicando que o ensaio foi feito da maneira correta. Um teste foi feito com água natural (da torneira) para verificar se os indivíduos estavam fortes e estabilizados e nenhum organismo morreu. Os resultados mostraram que, tanto o efluente antes de ser tratado, quanto o efluente que passou pelo processo de eletrocoagulação apresentaram alta toxicidade, matando todos os indivíduos nas primeiras 24 h de experimento. Isso pode ter ocorrido devido à alta concentração de ânions no meio, que pode ter causado plasmólise nas células dos organismos usados nos ensaios.

Esses testes foram uma parte adicional desse trabalho, logo não foi possível realizá-los nas soluções sintéticas, mas isso vai ficar como uma perspectiva futura, pois é muito importante ter conhecimento do grau de toxicidade do efluente tratado. Esse não é um parâmetro requerido pela CONAMA (CONAMA, 2005) para o descarte desses resíduos, mas isso não faz com que esse ensaio seja dispensável.

O processo de eletrocoagulação, assim como o de precipitação química, também produz resíduos sólidos (lodo), mesmo que em pequena quantidade. Em média, o tratamento de 1,5 L de resíduo, usando eletrodos de alumínio, gera 1,2033 g de resíduo sólido seco. Existe a possibilidade de aplicar esse resíduo na fabricação de cerâmicas que utilizam materiais reutilizados (FERNANDES, 2018), mas esse é um estudo futuro, não abordado no presente trabalho.

6 CONCLUSÃO

O pH inicial se mostrou um fator extremamente importante para a remoção dos metais em estudo, em efluente sintético. Em pH inicial de 4,0, após 30 minutos, o percentual de remoção de cobre, níquel e ferro foi de $98,3 \pm 0,7\%$, $94,7 \pm 1,1\%$ e 100% , respectivamente, e a concentração de Al solúvel ao final do processo foi $0,21 \text{ mg L}^{-1}$, com o uso de corrente pulsada, $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$.

O estudo do efeito da corrente pulsada mostrou que o uso de $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$ é economicamente mais viável, mesmo tendo que aplicar o processo por maior tempo. À medida que a corrente aplicada aumentou, houve também aumento de temperatura.

A presença de ferro não favoreceu a remoção de Cu^{2+} e Ni^{2+} por adsorção aos flocos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, usando eletrodos de Al, em curtos períodos de tempo (20 minutos). Percentuais de remoção de $99,9 \%$ para Cu e $98,5 \pm 1,1 \%$ para Ni, na ausência de ferro no meio, foram alcançados. Com eletrodos de Ti/Pt apenas a remoção de ferro foi favorecida, sendo essa de $93,8 \pm 1,7 \%$. Para cobre e níquel foram obtidos melhores valores na ausência de ferro, por exemplo de $34,2 \pm 2,2 \%$ para Cu, mas ainda assim a eficiência de remoção foi menor, quando comparada ao uso de eletrodos de Al.

Os experimentos de perda de massa mostraram que à medida que o pH inicial aumenta, o desgaste dos eletrodos de alumínio, tanto ânodo, quanto cátodo, também aumenta, pois meios alcalinos atacam esses eletrodos. Em pH inicial 5 houve maior desgaste das peças metálicas.

A análise qualitativa da composição das amostras por voltametria indicou a viabilidade do uso dessa técnica para monitorar a concentração de metais em efluentes de galvanoplastia.

A melhor condição experimental para o tratamento do efluente sintético foi estabelecida em pH inicial 4,0, corrente pulsada de $j = 7,14 \text{ mA/cm}^2$, eletrodos de Al, $666,7 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl, agitação 600 rpm para tratar 1,5 L de efluente. Ao aplicar esses parâmetros no tratamento dos dois efluentes reais disponíveis, obteve-se percentual de remoção de cobre e níquel igual a, respectivamente, $85,3 \pm 1,6 \%$ e $93,1 \pm 3,9 \%$, para o efluente coletado em maio de 2017. O experimento mostrou-se reprodutível para o efluente coletado em maio de 2018, os percentuais de remoção para cobre e níquel foram de $99,7 \pm 0,9 \%$ e 100% , respectivamente. Isso mostrou que o método é eficaz na remoção dos íons metálicos, entretanto, os ensaios de ecotoxicidade demonstraram que o efluente, mesmo após o tratamento, ainda continuou altamente tóxico.

REFERÊNCIAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera). NBR 12713. Rio de Janeiro, 2016.
- AFKHAMI, A.; SOLTANI-FELEHGARI, F.; MADRAKIAN, T.; GHAEDI, H.; REZAEIVALA, M. Fabrication and application of a new modified electrochemical sensor using nano-silica and a newly synthesized Schiff base for simultaneous determination of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Hg^{2+} ions in water and some foodstuff samples. **Analytica Chimica Acta**, Irã, v. 771, p. 21-30, 2013.
- AKBAL, F.; CAMCI, S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, Samsun, v. 269, p. 214-222, 2010.
- AKBAL, F.; CAMCI, S. Treatment of metal plating wastewater by electrocoagulation. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, Samsun, v.31, p. 340-350, 2012.
- AL AJI, B.; YAVUZ, Y.; KOPARAL, A. S. Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes. **Separation and Purification Technology**, Turquia, v. 86, p. 248-254, 2012.
- AL-SHANNAG, M.; AL-QODAH, Z.; BANI-MELHEM, K.; QTAISHAT, M. R.; ALKASRAWI, M. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance. **Chemical Engineering Journal**, Arábia Saudita, v. 260, p. 749-756, 2014.
- AMAZONAS, A. A.; RIBEIRO, J. P.; OLIVEIRA, A. G.; ABDALA NETO, E. F.; SENA, L. M. G.; ROMERO, F. B.; NASCIMENTO, R. F. Efeito do cátodo de alumínio no tratamento de efluente têxtil por eletro-oxidação/eletrocoagulação. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 22., 2018, São Paulo. **Anais...** Rio de Janeiro: Blucher Chemical Engineering Proceedings, p. 4420-4423, 2018.
- American Society for Testing and Materials**. G 1 – 90: Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens. Estados Unidos, 1999.
- AN, C.; HUANG, G.; YAO, Y.; ZHAO, S. Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: A review. **Science of the Total Environment**, Canadá, v. 537, p. 537-556, 2016.
- BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; RICE, E. W. **Standard Methods for the Examination of Wates and Wastewater**. Washington: LMC – Pharmabooks, ed. 23, 2017.
- BLAIS, J. F.; DJEDIDI, Z.; CHEIKH, R. B.; TYAGI, R. D.; MERCIER, G. Metals precipitation from effluents: Review. **Practice periodical of hazardous, toxic and radioactive waste management**, [s.l.], v. 12, p. 135-149, 2008.
- BRASIL. **Resolução nº 2, de 02 de fevereiro de 2017**. Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, revoga as Portarias

SEMACE nº 154, de 22 de julho de 2002 e nº 111, de 05 de abril de 2011, e altera a Portaria SEMACE nº 151, de 25 de novembro de 2002– COEMA.

BRASIL. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry Principles, Methods, and Applications.** New York: Oxford University Press, 1994.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E.; MURPHY, C. J.; WOODWARD, P. M. **Chemistry The Central Science.** United States of America: Pearson, 2012.

CAI, W.; LI, Z.; WEI, J.; LIU, Y. Synthesis of peanut shell based magnetic activated carbon with excellent adsorption performance towards electroplating wastewater. **Chemical Engineering Research and Design**, China, v. 140, p. 23-32, 2018.

CHEN, Q. Y.; LUO, Z.; HILLS, C.; XUE, G.; TYRER, M. Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. **Water Research**, China, v. 43, p. 2605-2614, 2009.

CHEN, Q.; YAO, Y.; LI, X.; LU, J.; ZHOU, J.; HUANG, Z. Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates. **Journal of Water Process Engineering**, China, v. 26, p. 289-300, 2018.

CHU, D.; FEDKIW, P. S. The electrochemistry of a cuprous cyanide strike-plating bath. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Carolina do Norte, v. 345, p. 107-120, 1993.

CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Mapa Geodiversidade do Estado do Ceará.** Disponível em: <http://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/handle/doc/14692>. Acesso em: 16 jun. 2019.

CUNHA, M. T; JOHANN, J.; FURUMURA, P. L. G. C.; RODRIGUES, P. R. P. Estudo da eletrodeposição de cobre em meio alcalino com uso de corrente pulsada. **Revista Virtual de Química**, Brasil, v. 6, p. 258-278, 2013.

DAHMEN, E. A. M. F. **Electroanalysis (Theory and applications in aqueous and non-aqueous media in automated chemical control).** Elsevier: Amsterdam, 1986.

DERMENTZIS, K.; CHRISTOFORIDIS, A.; VALSAMIDOU, E. Removal of nickel, copper, zinc and chromium from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation. **International Journal of Environmental Sciences**, Grécia, v. 1, p. 697-710, 2011.

DERMENTZIS, K.; VALSAMIDOU E.; LAZARIDOU, A.; KOKKINOS, N. C. Nickel removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum electrodes. **Journal of Engineering Science and Technology Review**, Grécia, v. 4, p. 188-192, 2011.

DOGGAZ, A.; ATTOUR, A.; MOSTEFA, M. L. P.; TLILI, M.; LAPICQUE, F. Iron removal from waters by electrocoagulation: Investigations of various physicochemical phenomena involved. **Separation and Purification Technology**, França, v. 203, p. 217-225, 2018.

DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolyzing metal salts. **Advances in colloid and interface science**, Londres, v. 100-102, p. 475-502, 2003.

ENEL BRASIL. **Tarifas**. Disponível em: <https://www.enel.com.br/content/dam/enel-br/one-hub-brasil---2018/tarifas-taxas-impostos/cear%C3%A1/Tarifas%20ENEL-CE%20bandeira-AMARELA%20-%20dezembro19%20REH%202.530-22042019.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2020.

FENG, Y.; YANG, S.; XIA, L.; WANG, Z.; SUO, N.; CHEN, H.; LONG, Y.; ZHOU, B; YU, Y. In-situ ion exchange electrocatalysis biological coupling (i-IEEBC) for simultaneously enhanced degradation of organic pollutants and heavy metals in electroplating wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, China, v. 364, p. 562-570, 2018.

FERNANDES, L. S. C. **Arranjo produtivo de jóias e folheados de Juazeiro do Norte: Uma aposta que vale ouro**. Monografia. Departamento de Economia da Universidade Federal do Ceará, curso de Ciências Econômicas, 2008.

FERNANDES, T. S. M.; OLIVEIRA, R. G. M.; GOUVEIA, D. X.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B.; NASCIMENTO, R. F. Study of the structural and dielectric properties of ceramic obtained from residual electrocoagulation. **Advances in Applied Ceramics**, Ceará, v. 117, p. 395-405, 2018.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, China, v. 92, p. 407-418, 2011.

FUIRINI JUNIOR, N. **Parâmetros contemporâneos das correntes excitomotoras**. Dissertação (Mestrado em Bioengenharia) – Programa de Pós-Graduação em Bioengenharia, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, São Paulo, 2005.

FUNCEME. **Calendário das chuvas do Estado do Ceará**. Disponível em: <http://www.funceme.br/app/calendario/produto/municipios/media/diario>. Acesso em: 16 jun. 2019.

GARCIA-SEGURA, S.; MAESIA, M.; EIBAND, S. G.; DE MELO, J. V.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. B. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Araraquara, v. 801, p. 267-299, 2017.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora, Ed. 6, 2012.

GHOSH, D.; SOLANKI, H.; PURKAIT, M. K. Removal of Fe (II) from tap water by electrocoagulation technique. **Journal of Hazardous Materials**, Índia, v. 155, p. 135-143, 2008.

GHOSH, P.; SAMANTA, A. N.; RAY, S. Reduction of COD and removal of Zn²⁺ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. **Desalination**, Índia, v. 266, p. 213-217, 2011.

GUO, Z. R.; ZHANG, G. M.; FANG, J. D.; DOU, X. D. Enhanced chromium recovery from tanning wastewater. **Journal of Cleaner Production**, China, v. 14, p. 75-79, 2006.

HAKIZIMANA, J. N.; GOURICH, B.; CHAFI, M.; STIRIBA, Y.; VIAL, C.; DROGUI, P.; NAJA, J. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, Marrocos, v. 404, p. 1-21, 2017.

HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis**. New York: W. H. Freeman and Company, 2010.

HEIDMANN, I.; CALMANO, W. Removal of Ni, Cu and Cr from a galvanic wastewater in an electrocoagulation system with Fe- and Al-electrodes. **Separation and Purification Technology**, Alemanha, v. 71, p. 308-314, 2010.

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

HITCH, B. F.; MESMER, R. E.; BAES JR, C. F.; SWEETON, F. H. **The solubility of Gibbsite (α -Al(OH)₃) in 1 Molal NaCl as a Function of pH and Temperature**. United States: Oak Ridge National Laboratory. Disponível em: <https://www.osti.gov/servlets/purl/5528793>. Acesso em: 06 jun. 2018.

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Revisão 05, Agosto 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEMAS E METAIS PRECIOSOS. Disponível em: <http://ibgm.com.br/>. Acesso em: 02 jun. 2017.

JARDIM, W. F.; TEIXEIRA, C. P. A. B. **Processos Oxidativos Avançados**. UNICAMP, 2004.

KABDASLI, I.; ALATON-ARSLAN, I.; ÖLMEZ-HANCI, T.; TÜNAY, O. Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review. **Environmental Technology Reviews**, Istanbul, v. 1, p. 2-45, 2012.

KABDASLI, I.; ARSLAN, T.; OLMEZ-HANCI, T.; ARSLAN-ALATON, I.; TÜNAY, O. Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, Istanbul, v. 165, p. 838-845, 2009.

KANYONG, P.; RAWLINSON, S.; DAVIS, J. Gold nanoparticle modified screen-printed carbon arrays for the simultaneous electrochemical analysis of lead and copper in tap water. **Microchimica Acta**, Reino Unido, v. 183, p. 2361-2368, 2016.

KESHMIRIZADEH, E.; YOUSEFI, S.; ROFOUEI, M. K. An investigation on the new operational parameter effective in Cr (VI) removal efficiency: A study on electrocoagulation by alternating pulse current. **Journal of Hazardous Materials**, Irã, v. 190, p. 119-124, 2011.

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

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; OZYONAR, F.; SIRTBAS, G.; GENGEÇ, E. Treatments of alkaline non-cyanide, alkaline cyanide and acidic zinc electroplating wastewaters by electrocoagulation. **Process Safety and Environmental Protection**, Turquia, v. 105, p. 373-385, 2016.

KOELMEL, J.; AMARASIRIWARDENA, D. Imaging of metal bioaccumulation in Hay-scented fern (*Dennstaedtia punctilobula*) rhizomes growing on contaminated soils by laser ablation ICP-MS. **Environmental Pollution**, Estados Unidos, v. 168, p. 62-70, 2012.

LEVINE, I. N. **Físico-química**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, v. 1, 2011.

LU, Z.; TANG, J.; MENDOZA, M. L.; CHANG, D.; CAI, L.; ZHANG, L. Electrochemical decrease of sulfide in sewage by pulsed power supply. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, China, v. 745, p. 37-43, 2015.

MAIA, L. G. C. **Estudo do processo de eletrocoagulação/floculação aplicado ao polimento de efluente doméstico**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

MAIA, L. G. C.; SENA, L. M. G.; RECK, L.; SILVA, D. C.; MARTINS, I. A.; ABDALA NETO, E. F.; ROMERO, F. B.; NASCIMENTO, R. F. Avaliação do melhor material para ser usado como eletrodo na obtenção de biomassa microalgal por processo eletrolítico. *In*: ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 19.: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE QUÍMICA ANALÍTICA, 7., 2018, Caldas Novas. **Anais...** São Paulo: SBQ, p. 792, 2018.

MARTINS, I. A.; AMAZONAS, A. A.; OLIVEIRA, A. G.; ABDALA NETO, E. F.; SENA, L. M. G.; OLIVEIRA, J. T.; ROMERO, F. B.; NASCIMENTO, R. F. Study of pulsed current use and polarity inversion in degradation of humic acid by electro-oxidation. *In*: ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 19.: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE QUÍMICA ANALÍTICA, 7., 2018, Caldas Novas. **Anais...** São Paulo: SBQ, p. 881, 2018.

MARTINS, J. E. C. A.; ABDALA NETO, E. F.; LIMA, A. C. A.; RIBEIRO, J. P.; RODRIGUES, F. O.; MAIA, F. E. F.; NASCIMENTO, R. F. Delineamento Box-Behnken para remoção de DQO de efluente têxtil utilizando eletrocoagulação com corrente contínua pulsada. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Ceará, v. 22, p. 1055-1064, 2017.

MASSADEH, A. M.; ALOMARY, A. A.; MIR, S.; MOMANI, F. A.; HADDAD, H. I., HADAD, Y. A. Analysis of Zn, Cd, As, Cu, Pb, and Fe in snails as bioindicators and soil samples near traffic road by ICP-OES. **Environmental Science and Pollution Research**, Jordânia, v. 23, p. 13424-13431, 2016.

MURUGANANTHAN, M.; RAJU, G. B.; PRABHAKAR, S. Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, Índia, v. 109, p. 37-44, 2004.

OLIVEIRA, A. G. **Avaliação da eletrocoagulação e eletro-oxidação por corrente pulsada na remoção de matéria orgânica natural de água**. 2018. Tese (Doutorado em Química), Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

OLIVEIRA, J. T.; SILVA, L. T. V.; MARTINS, I. A.; SENA, L. M. G.; ABDALA NETO, E. F.; NETO, B. C. V.; NASCIMENTO, R. F. Estudo da remoção do corante remazol rective blue 19 por eletrocoagulação utilizando eletrodos de alumínio nitretados. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 22., 2018, São Paulo. **Anais...** Rio de Janeiro: Blucher Chemical Engineering Proceedings, p. 448, 2018.

ONCEL, M. S. et al. A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Turquia, v. 1, p. 989-995, 2013.

PETRINIC, I.; KORENAK, J.; POVODNIK, D.; HÉLIX-NIELSEN, C. A feasibility study of ultrafiltration/reverse osmosis (UF/RO) – based wastewater treatment and reuse in the metal finishing industry. **Journal of Cleaner Production**, Eslovênia, v. 101, p. 292-300, 2015.

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

PONTE, H. A. **Tratamento de efluentes líquidos de galvanoplastia**. Disponível em: <http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Tratamento%20de%20Efluentes.pdf>. Acesso em: 19 mar. 2019.

PULKKA, S.; MARTIKAINEN, M.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Electrochemical methods for the removal of anionic contaminants from water – A review. **Separation and Purification Technology**, Finlândia, v. 132, p. 252-271, 2014.

ROCHA, A. H. Q.; OLIVEIRA, A. G.; RIBEIRO, J. P.; ABDALA NETO, E. F.; AMAZONAS, A. A.; MEDEIROS, T. C.; NASCIMENTO, R. F. Application of electro-oxidation by direct and pulsed current associated to ozonation on raw water treatment. **Desalination and Water Treatment**, Ceará, v. 124, p. 146-152, 2018.

ROSALINO, M. R. R. **Potenciais efeitos da presença de alumínio na água de consumo humano**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2011.

RUECHA, N.; RODTHONGKUM, N.; CATE, D. M.; VOLCKENS, J.; CHAILAPAKUL, O.; HENRY, C. S. Sensitive electrochemical sensor using a grapheme-polyaniline nanocomposite for simultaneous detection of Zn(II), Cd(II), and Pb(II). **Analytica Chimica Acta**, Tailândia, v. 874, p. 40-48, 2015.

SCARAZZATO, T.; PANOSSIAN, Z. TENÓRIO, J. A. S.; PÉREZ-HERRANZ, V.; ESPINOSA, D. C. R. A review of cleaner production in electroplating industries using electro dialysis. **Journal of Cleaner Production**, São Paulo, v. 168, p. 1590-1602, 2017.

SCHLESINGER, M.; PAUNOVIC, M. **Modern electroplating**. New Jersey: Wiley, ed. 5, 2010.

SCHWEITZER, George K.; PESTERFIELD, Lester L. **Aqueous chemistry of the elements**. Oxford University Press, 1 ed, 2010.

SILMAN, H. **Acabado químico y galvanoplástico de losmetales**. Barcelona: José Montesó, 1955.

SILVA, L. O. C. **Voltametria adsortiva com redissolução catódica e pulso diferencial em misturas de íons metálicos: uma análise exploratória**. 2007. Dissertação (*Magister Scientiae*), Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2007.

SOUZA, D. de; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos. **Química Nova na Escola**, v. 26, p. 81-89, 2003.

THE GEOCHEMIST'S WORKBENCH. Disponível em: <https://www.gwb.com/>. Acesso em: 07 jun. 2018.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica**. São Paulo: EdUSP, 2013.

TRAN, T. K.; LEU, H. J.; CHIU, K. F.; LIN, C. Y. Electrochemical treatment of heavy metal-containing wastewater with the removal of COD and heavy metal ions. **Journal of the Chinese Chemical Society**, Vietnã, v. 64, p. 1-10, 2017.

VASUDEVAN, S.; JAYARAJ, J.; LAKSHMI, J.; SOZHAN, G. Removal of iron from drinking water by electrocoagulation: Adsorption and kinetics studies. **Korean Journal of Chemical Engineering**, Índia, v. 26, p. 1058-1064, 2009.

VOGEL, A. **QuímicaAnalíticaQualitativa**. São Paulo: Mestre Juo, Ed. 5, p. 344-345, 1981.

VON SPERLING, M.; CHERNICHARO, C. A. L. Urban wastewater treatment technologies and the implementation of discharge standards in developing countries. **Urban Water**, Minas Gerais, v. 4, p. 105-114, 2002.

WARBY, R.; JOHNSON, C. E.; DRISCOLL, C. T. Changes in aluminum concentrations and speciation in lakes across the Northeastern U.S following reductions in acidic deposition. **Environmental Science & Technology**, Nova Iorque, v. 42, p. 8668-8674, 2008.

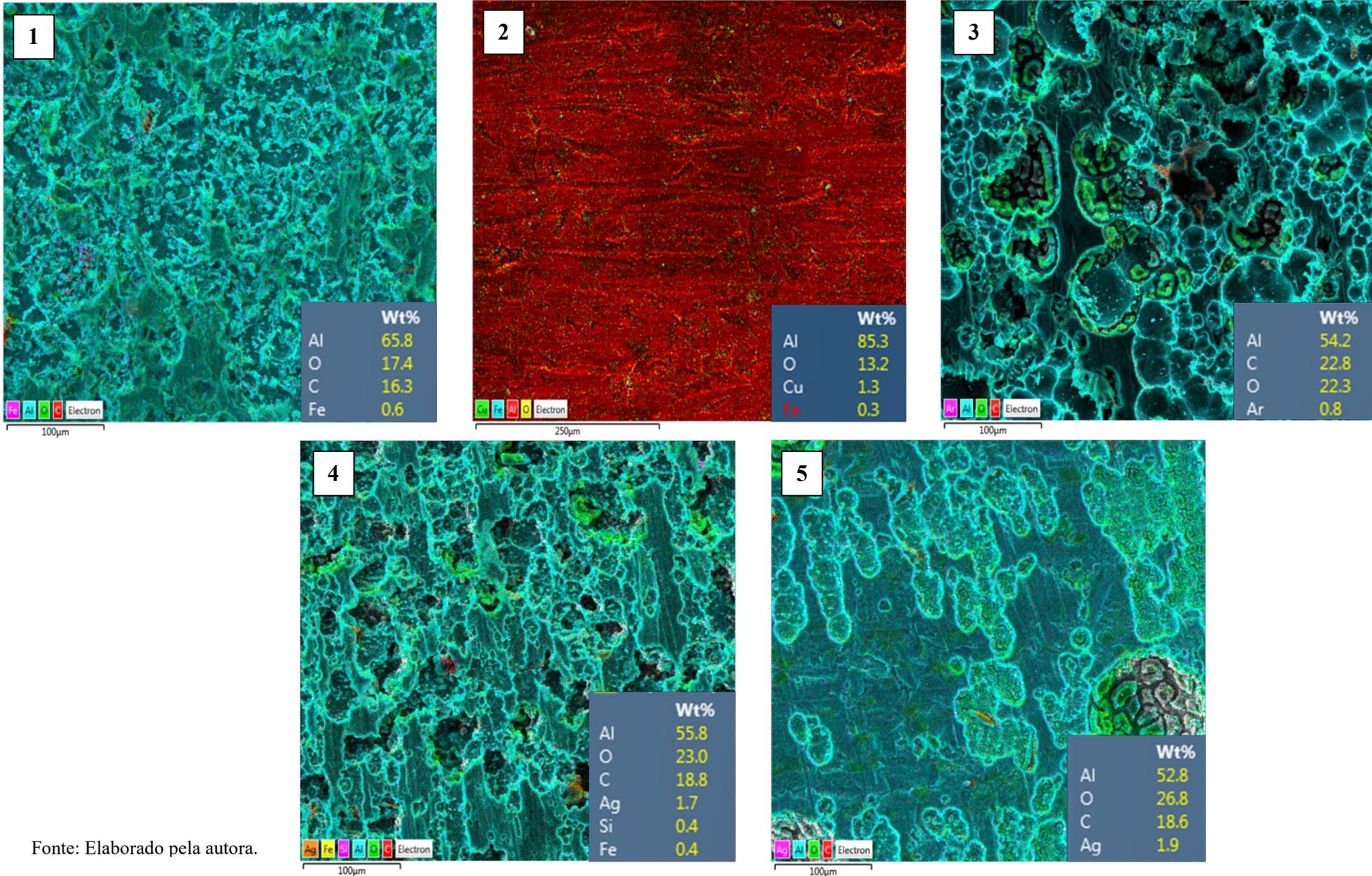
WULAN, D. R.; CAHYANINGSIH, S. **Influence of voltage input to heavy metal removal from electroplating wastewater using electrocoagulation process**. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/60/1/012026/pdf>. Acesso em: 22 jun. 2019.

YANG, Z.; XU, H.; ZENG, G.; LUO, Y.; YANG, X.; HUANG, J.; WANG, L.; SONG, P. The behavior of dissolution/passivation and the transformation of passive films during electrocoagulation: Influences of initial pH, Cr(VI), concentration, and alternating pulsed current. **Electrochimica Acta**, China, v. 153, p. 149-158, 2015.

YUANYUAN, L.; LIANG, X.; NIYUNGEKO, C.; ZHOU, J.; XU, J.; TIAN, G. A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. **Talanta**, China, v. 178, p. 324-338, 2018.

ZHANG, B.; CHEN, J.; ZHU, H.; YANG, T.; ZOU, M.; ZHANG, M.; DU, M. Facile and green fabrication of size-controlled AuNPs/CNFs hybrids for the highly sensitive simultaneous detection of heavy metal ions. **Electrochimica Acta**, China, v. 196, p. 422-430, 2016.

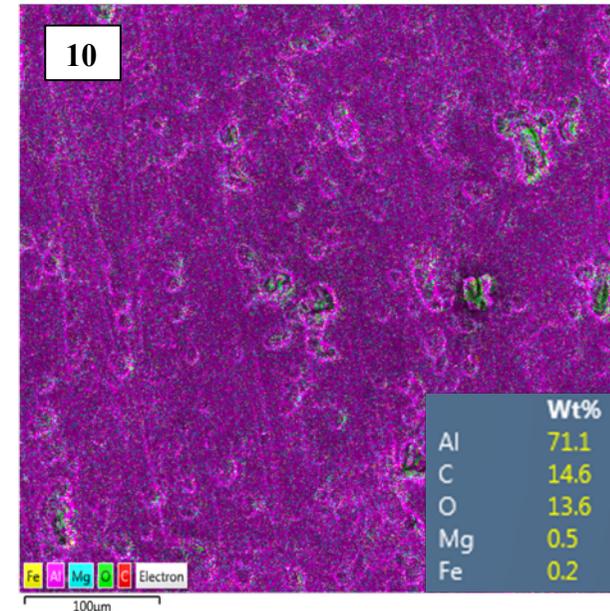
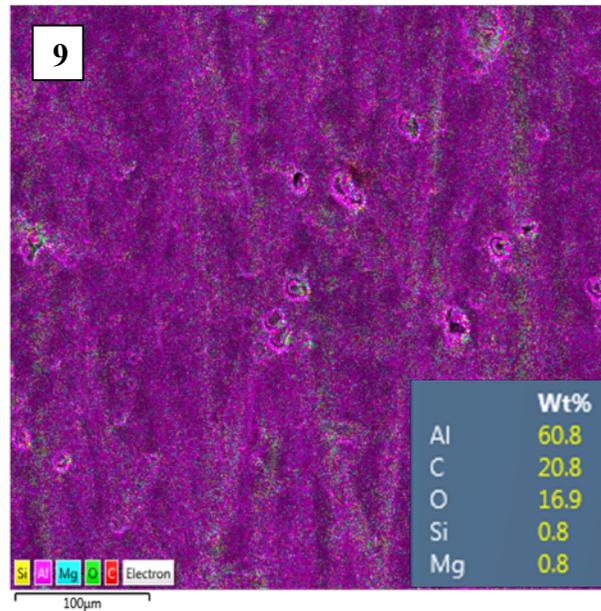
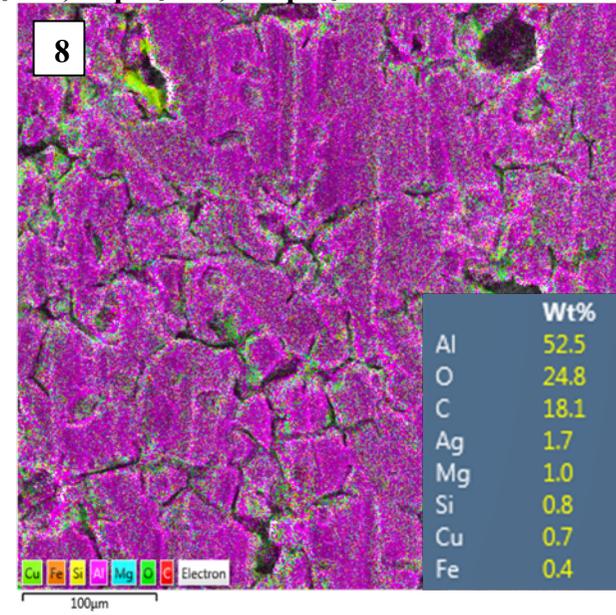
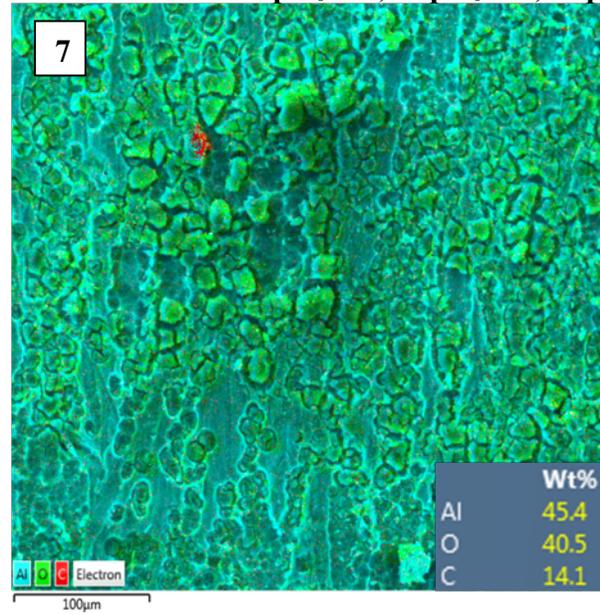
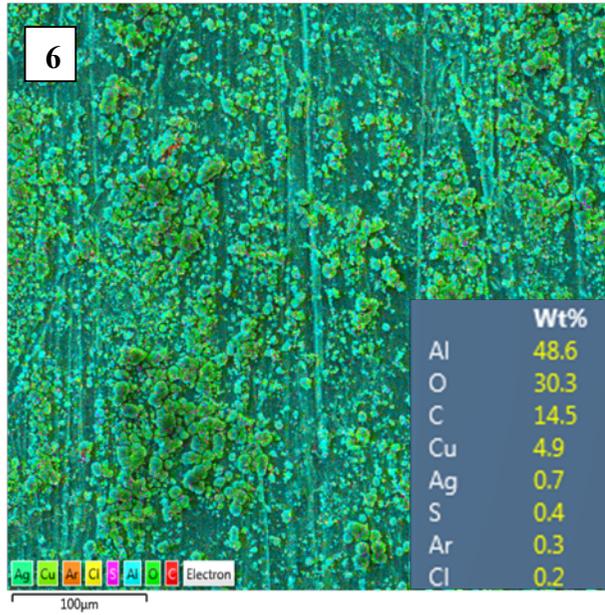
APÊNDICE A – ANÁLISE DE EDS OBTIDA PARA OS ÂNODOS SUBMETIDOS AO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO ANTES DO ENSAIO DE PERDA DE MASSA. 1: $\text{pH}_0 = 1$; 2: $\text{pH}_0 = 2$; 3: $\text{pH}_0 = 3$; 4: $\text{pH}_0 = 4$; 5: $\text{pH}_0 = 5$.



Fonte: Elaborado pela autora.

APÊNDICE B – ANÁLISE DE EDS OBTIDA PARA OS CÁTODOS SUBMETIDOS AO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO

ANTES DO ENSAIO DE PERDA DE MASSA. 6: $\text{pH}_0 = 1$; 7: $\text{pH}_0 = 2$; 8: $\text{pH}_0 = 3$; 9: $\text{pH}_0 = 4$; 10: $\text{pH}_0 = 5$.



Fonte: Elaborado pela autora.